

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 8 月 25 日 (25.08.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/174607 A1

(51) 国际专利分类号:
C22C 27/04 (2006.01) *B22F 3/10* (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01) *B21J 5/00* (2006.01)
B22F 3/20 (2006.01) *B21C 37/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/125233

(22) 国际申请日: 2021 年 10 月 21 日 (21.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111066799.0 2021年9月13日 (13.09.2021) CN

(71) 申请人: 安泰科技股份有限公司
(ADVANCED TECHNOLOGY & MATERIALS CO.,

LTD.) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院南路 76 号 100081, Beijing 100081 (CN)。安泰天龙 (北京) 钨钼科技有限公司 (ATTL (BEIJING) ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市海淀区丰慧中路 11 号院 1 号楼 3 层 101-306, Beijing 100094 (CN)。安泰天龙钨钼科技有限公司 (ATTL ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国天津市宝坻节能环保工业宝中道 10 号, Tianjin 301800 (CN)。

(72) 发明人: 吴朝圣 (WU, Chaosheng); 中国北京市海淀区学院南路 76 号, Beijing 100081 (CN)。苏文国 (SU, Wenguo); 中国北京市海淀区学院南路 76 号, Beijing 100081 (CN)。刘俊海 (LIU, Junhai); 中国北京市海淀区学院南路 76 号,

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE TUNGSTEN ALLOY BAR AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高性能钨合金棒材及其制备方法

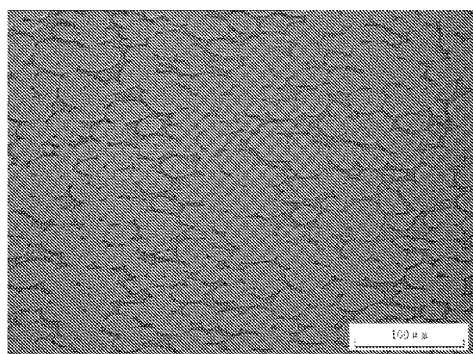


图 2

(57) Abstract: A high-performance tungsten alloy bar and a preparation method therefor. The bar comprises the following components in percentage by mass: 90-95% of tungsten, 3.5-7% of nickel, 1.5-3% of iron and the balance of inevitable impurities. The preparation method for the bar comprises: respectively weighing tungsten powder, nickel powder and iron powder according to the component proportions of the bar, and mixing same to obtain a composite powder; and then adding a binding agent into the composite powder for a mixing treatment, and sequentially carrying out an extrusion forming treatment, a degumming treatment, a sintering treatment, a heat treatment after sintering and a precision forging deformation treatment to obtain a tungsten alloy bar, wherein the total deformation amount of the precision forging deformation treatment is 20-60%. The preparation method is easy in terms of operation and can achieve low-temperature forging; and the prepared tungsten alloy bar has uniform performances, a room-temperature tensile strength of greater than or equal to 1350 MPa, a yield strength of greater than or equal to 1250 MPa, and an elongation after fracture of greater than or equal to 12%.

(57) 摘要: 一种高性能钨合金棒材及其制备方法, 所述棒材按质量百分比包括以下组分: 钨 90-95%, 镍 3.5-7%, 铁 1.5-3%, 其余为不可避免的杂质; 所述棒材的制备方法包括: 按照上述棒材的组分配比分别称取钨粉、镍粉和铁粉进行混合得到复合粉末, 然后将粘结剂加入到复合粉末中进行混料处理, 再依次经过挤压成型处理、脱胶处理、烧结处理、烧结后热处理、精锻变形处理, 制得钨合金棒材; 其中, 精锻变形处理的总变形量为 20-60%; 该制备方法操作简单, 能够实现低温锻造, 且制得的钨合金棒材性能均一, 室温抗拉强度 $\geq 1350\text{MPa}$ 、屈服强度 $\geq 1250\text{MPa}$ 、断后延伸率 $\geq 12\%$ 。

Beijing 100081 (CN)。 齐英国(QI, Yingguo); 中国北京市海淀区学院南路76号, Beijing 100081 (CN)。 王玲(WANG, Ling); 中国北京市海淀区学院南路76号, Beijing 100081 (CN)。

(74) 代理人: 北京五洲洋和知识产权代理事务所(普通合伙)(BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS); 中国北京市西城区阜成门外大街2号A1908, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 根据申请人的请求, 在条约第21条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。

一种高性能钨合金棒材及其制备方法

技术领域

- 5 本发明涉及高性能钨合金棒材锻造领域，更具体的说，涉及一种高性能钨合金棒材及其制备方法。

背景技术

- 10 高比重合金具有密度高、强度大、延展性好、热膨胀系数小、导电和导热性能好以及抗腐蚀和抗氧化能力强、机加工和可焊性良好等优异性能，在国防和民用工业上得到了广泛应用。如在航空工业中被用作陀螺转子、惯性旋转元件等；在兵器工业中被用作动能穿甲弹弹芯；在医疗卫生行业中被用作射线屏蔽材料；在金属加工行业被用作电热镦粗砧块材料、压铸模材料等。

- 15 随着社会的发展和科学技术的进步，对高比重合金的性能要求越来越高。为了提高高比重合金材料的性能，国内外对其制备技术和变形加工等方面进行了大量研究，取得了很大的进展，而不断采用的先进制备技术和加工工艺使得高比重合金材料的使用范围也越来越广。

- 20 形变强化是提高钨合金材料强度及保证一定韧性的一种有效方法，且可以有效地细化晶粒。目前，高性能钨合金的形变强化方式有很多，包括空气锤锻造、旋锻、快锻、轧制等各种类型的变形方式，但由于传统的旋锻变形工艺需要通过多道次的锻造，以及为了保证足够的变形能力需要多次退火，这降低了工作效率，难以实现高效率、大批量生产的目标；由于空气锤锻造采用上下运动锤击施力，使得制得的钨合金棒材径向受力均匀性较差；快锻变形虽然采用液压施力，较空气锤锻造稳定，但仍存在由于快锻机上下运动施力，钨合金棒材径向受力均匀性差的缺点；而轧制变形工艺往往由于表层变形较快，使得制得的钨合金棒材性能不均一。
- 25

发明内容

为了解决上述技术问题，本发明提供一种高性能钨合金棒材及其制备方法

法，该制备方法操作简单，能够实现低温锻造，且制得的钨合金棒材性能均一，室温抗拉强度 $\geq 1350\text{MPa}$ 、屈服强度 $\geq 1250\text{MPa}$ 、断后延伸率 $\geq 12\%$ 。

针对上述发明目的，本发明第一方面提供了一种高性能钨合金棒材，所述棒材按质量百分比包括以下组分：

- 5 钨 90-95%，镍 3.5-7%，铁 1.5-3%，其余为不可避免的杂质。

本申请中通过在钨中加入镍、铁元素，经烧结后镍、铁、钨形成粘结相连接钨颗粒，此粘结相具有较好的变形能力，从而使得钨合金具有一定的韧性，克服了纯钨产品由于密度大韧性差的特性；本申请中加入的镍、铁含量过少，钨含量过多将会直接影响制得的钨合金棒材的延伸率，导致韧性变差；
10 本申请中加入的镍、铁含量过多，钨含量过少，则会使得制得的钨合金棒材的抗拉强度无法满足使用要求。

在上述高性能钨合金棒材中，作为一种优选实施方式，所述棒材的室温抗拉强度 $\geq 1350\text{MPa}$ ，屈服强度 $\geq 1250\text{MPa}$ ，断后延伸率 $\geq 12\%$ ；优选地，所述棒材的直径为 6-10mm（比如 7mm、8mm、9mm），所述棒材的长度为
15 300-1000mm（比如 400mm、500mm、600mm、700mm、800mm、900mm）。

本发明第二方面提供了一种高性能钨合金棒材的制备方法，所述制备方法包含如下步骤：

按照上述棒材的组分配比分别称取钨粉、镍粉和铁粉进行混合得到复合粉末，然后将粘结剂加入到所述复合粉末中进行混料处理，再依次经过挤压
20 成型处理、脱胶处理、烧结处理、烧结后热处理、精锻变形处理，制得钨合金棒材；

其中，所述精锻变形处理的总变形量为 20-60%（比如 25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%）。

本申请选择精锻变形处理作为制备高性能钨合金棒材的形变强化方式，
25 主要因为精锻变形处理的锻造力量大，能够锻大件，使得锻打棒坯变形更加均匀，同时精锻变形处理能够实现低温锻造，甚至冷锻，能够节能降耗，也可延长设备的使用寿命，此外，精锻变形处理相较于轧制变形，锻造出的钨合金棒材产生的氧化皮较少，表面光洁度好，一般能够达到 Ra3.2，可不经后续机加工直接应用，制备得到的钨合金棒材室温抗拉强度 $\geq 1350\text{MPa}$ ，屈服
30 强度 $\geq 1250\text{MPa}$ ，断后延伸率 $\geq 12\%$ 。

本申请中通过将精锻变形处理的总变形量控制在 20-60%，在此变形量下，能够保证制得的钨合金棒材由表层到心部完全锻透，同时不会使得钨合金棒材中的钨颗粒破碎，从而导致延伸率大大降低；若精锻处理的变形量过低，则钨合金棒心部锻造不完全，若精锻处理的变形量过高，则钨颗粒破碎，从而降低钨合金棒的塑性。本申请中通过加入粘结剂与挤压成型处理相配合，能使复合粉末在挤压成型后形成的压坯均匀一致性较好，从而使得最终制得的钨合金棒材性能稳定一致。

在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，在所述精锻变形处理中，先进行初次加热处理，然后进行多道次锻打，在进行下道次锻打前进行回炉加热（相邻道次间设置坯料回炉加热步骤）；优选地，所述精锻变形处理需要进行 2-3 道次锻打，每道次变形量 10-20%（比如 12%、14%、16%、18%）；优选地，锻打频率为 40-50Hz（比如 42Hz、44Hz、46Hz、48Hz），推进速度为 5-12mm/s（比如 7mm/s、8mm/s、9mm/s、10mm/s、11mm/s）；优选地，所述初次加热处理的加热温度为 400-1000℃（比如 500℃、600℃、700℃、800℃、900℃）、优选小于 700℃、更优选 400-600℃（比如 420℃、480℃、520℃、580℃），保温时间为 0.5-2h（比如 0.6h、0.8h、1.2h、1.6h、1.8h）；优选地，所述初次加热处理在氮气气氛下进行；优选地，所述回炉加热的加热温度为 400-1000℃（比如 500℃、600℃、700℃、800℃、900℃）、优选小于 700℃、更优选 400-600℃（比如 420℃、480℃、520℃、580℃），保温时间为 10-40min（比如 15min、20min、25min、30min、35min）。

本申请中，每道次变形量过低，将会增加锻打道次，以满足精锻变形处理过程中的总变形量，锻打道次增加，使得加工成本进一步增加；由于钨合金棒材在锻打过程中极易发生加工硬化，因此，每道次变形量过高将会对钨颗粒造成破坏，降低延伸率；本申请中先进行初次加热处理的目的在于将经过烧结后热处理的棒材加热至可塑性变形的温度，加热温度过低会使锻造棒坯出现断裂风险，加热温度过高则会使得锻造棒坯表面产生较厚氧化皮，影响后续加工；本申请中在进行下道次锻打前进行回炉加热的主要目的是为了配合后续锻造，使得棒材的心部到外表面温度均匀一致，降低锻造棒坯出现断裂风险以及较厚氧化皮的产生；本申请中的锻造棒坯不需要经过退火处理，直接机加工即可获得所需尺寸的成品。

本申请中的制备方法能够实现低温锻造，在低于 700℃、优选 400-600℃

下即可进行精锻变形，操作简单，而轧制变形虽然效率高，但由多个轧辊机架组成，每个机架在轧制过程中都会吸热，因此无法实现低于 700℃进行连续轧制变形。

在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述钨粉的费氏粒度为 4.0-5.0 μm （比如 4.2 μm 、4.4 μm 、4.6 μm 、4.8 μm ），所述镍粉的粒度为 3.0-4.0 μm （比如 3.2 μm 、3.4 μm 、3.6 μm 、3.8 μm ），所述铁粉的粒度为 2.0-2.8 μm （比如 2.2 μm 、2.4 μm 、2.6 μm ）；所述钨粉、镍粉和所述铁粉的混合于混料机中进行；优选地，转速为 50-70r/min（比如 55 r/min、58 r/min、65 r/min、68 r/min），混合时间为 12-24h（比如 14h、16h、18h、20h、22h）。

在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述粘结剂加入到所述复合粉末中进行混料处理，所述混料处理在 50-80℃（比如 55℃、60℃、65℃、70℃、75℃）下进行，混料时间为 3-6h（比如 3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h）；优选地，所述粘结剂为石蜡；优选地，所述粘结剂为所述复合粉末重量的 3%-5%（比如 3.5%、4%、4.5%）。

在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，在所述挤压成型中，挤压压力为 100-150MPa（比如 110MPa、120MPa、130 MPa、140 MPa）。

本申请中采用挤压成型的压制方法，克服常规冷等静压成型方式棒料尺寸不一致的问题，本申请中的压力达到设定值后自动出料，不保压，对压坯的密度无要求。

在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述脱胶处理在脱胶炉内，氢气气氛下进行，脱胶温度为 400-800℃（比如 500℃、600℃、700℃），脱胶时间为 10-15h（比如 11h、12h、13h、14h）。

在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述烧结处理在氢气气氛下进行；优选地，所述烧结分为低温烧结和高温烧结；优选地，所述低温烧结温度为 1100-1250℃（比如 1120℃、1150℃、1180℃、1220℃），烧结时间为 25-60min（比如 30min、40min、50min）；高温烧结温度为 1450-1540℃（比如 1480℃、1500℃、1520℃），烧结时间为 25-60min（比如 30min、40min、50min）。

本申请中低温烧结主要完成热传导和碳硫氧等低熔点杂质的挥发、排杂过程，高温烧结主要完成高熔点杂质的排杂和气孔闭合过程，得到具有优秀力学性能的烧结棒坯。

在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述烧结后热处理于氮气、氩气或真空条件下进行；优选地，所述烧结后热处理的温度 800-1300℃（比如 900℃、1000℃、1100℃、1200℃），保温 0.5-10h（比如 1h、3h、5h、7h、9h）。

- 5 在上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述制备方法还包括机加工处理，所述机加工处理在精锻变形处理之后进行。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

- 1、本发明的制备方法选择精锻变形处理作为形变强化方式，精锻变形处理的锻造力量大、锻打均匀，经精锻变形处理后的锻造棒坯性能稳定，同时
10 精锻变形处理能够实现低温锻造（低于 700℃、优选 400-600℃下进行精锻变形）、甚至冷锻，能够节能降耗，延长设备的使用寿命，且经精锻变形处理后得到的钨合金棒材表面光洁度好。

- 2、本发明通过加入粘结剂与挤压成型处理相配合，经挤压成型后的压坯一致性良好，再经烧结后惰性气体保护热处理，除去钨合金棒料内的氢，保
15 证烧结坯具有优秀的变形能力，配合精锻机锻打变形，锻打均匀，制得的钨合金棒材性能均匀一致。

- 3、本发明制得的钨合金棒材的室温抗拉强度 $\geq 1350\text{MPa}$ ，屈服强度 $\geq 1250\text{MPa}$ ，断后延伸率 $\geq 12\%$ ，能够满足军事应用的使用要求。

20 附图说明

图1为本申请实施例1经烧结后热处理得到的钨合金棒坯的金相组织图。

图2为本申请实施例1经精锻变形处理得到的钨合金锻造棒坯的金相组织图。

图3为本申请对比例2经烧结后热处理得到的钨合金棒坯的金相组织图。

- 25 图4为本申请对比例2经轧制变形处理得到的钨合金棒坯的金相组织图。

具体实施方式

- 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述，给出的实施例仅为了阐明本发明，而不是为了限制本发明的范围。以下提供的实施例可作为
30 为本技术领域普通技术人员进行进一步改进或应用的基础，并不以任何方式构成对本发明的具体限制。

下述实施例中的试验方法中，如无特殊说明，均为常规方法，可按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。下述实施例中所用的材料均为市售。

本发明的具体实施方式提供一种高性能钨合金棒材，其制备方法包括：

5 (1) 复合粉末的制备：选择符合要求的原料放入 V 型混料机混合，转速为 50-70r/min，混合时间为 12-24h，得到复合粉末；

(2) 挤压成型处理：将上述复合粉末与占复合粉末重量的 3%-5%的粘结剂进行混料处理，混料温度为 50-80℃，混料时间为 3-6h；然后将其装入挤压机料桶内进行挤压成型处理，挤压压力为 100-150MPa，制得挤压坯；

10 (3) 脱胶处理：将上述挤压坯放置于脱胶炉内进行氢气气氛下的脱胶处理，脱胶温度为 400-800℃，脱胶时间为 10-15h；

(4) 烧结处理：将上述经脱胶处理后的棒坯置于氢气气氛下进行烧结处理，烧结分为低温烧结和高温烧结，低温烧结温度为 1100-1250℃，烧结时间为 25-60min，高温烧结温度为 1450-1540℃，烧结时间为 25-60min，得到
15 烧结坯；

(5) 烧结后热处理：将上述烧结坯在氮气、氩气或者真空条件下进行烧结后热处理，烧结后热处理的温度 800-1300℃，保温 0.5-10h；

(6) 精锻变形处理：将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下先进行初次加热处理，加热温度为 400-1000℃，保温时间为 0.5-2h；然后进行多道次
20 锻打，每道次变形量为 10-20%；在进行下道次锻打前进行回炉加热，加热温度为 400-1000℃，保温时间为 10-40min；精锻过程中的锻打频率为 40-50Hz，推进速度为 5-12mm/s，精锻变形处理的总变形量为 20-60%，得到钨合金锻造棒坯；

(7) 机加工：对上述钨合金锻造棒坯进行机加工处理，得到所需尺寸的
25 钨合金棒成品。

性能测试：参照 GB/T 13239-2006 《金属材料 低温拉伸试验方法》进行拉伸试验。

实施例 1：一种高性能钨合金棒材，其制备方法包括：

30 (1) 复合粉末的制备：称取 4.0 μ m 的钨粉 18Kg、3.1 μ m 的镍粉 1.4Kg、

2.2 μm 的铁粉 0.6Kg, 放入 V 型混料机混合, 转速为 70r/min, 混合时间为 12h, 得到复合粉末;

(2) 挤压成型处理: 将上述复合粉末与 0.8Kg 的石蜡进行混料处理, 混料温度为 60℃, 混料时间为 4h; 然后将其装入挤压机料桶内进行挤压成型处理, 挤压压力为 100MPa, 制得 $\Phi 15.4 \times 630\text{mm}$ 挤压坯;

(3) 脱胶处理: 将上述挤压坯放置于脱胶炉内进行氢气气氛下的脱胶处理, 脱胶温度为 600℃, 脱胶时间为 15h;

(4) 烧结处理: 将上述经脱胶处理后的棒坯置于氢气气氛下进行烧结处理, 烧结分为低温烧结和高温烧结, 低温烧结温度为 1100℃, 烧结时间为 25min, 高温烧结温度为 1450℃, 烧结时间为 25min, 得到 $\Phi 12.3 \times 505\text{mm}$ 烧结坯;

(5) 烧结后热处理: 将上述烧结坯在氮气下进行烧结后热处理, 烧结后热处理的温度 900℃, 保温 6h; 测试室温拉伸性能, 抗拉强度 920MPa, 屈服强度为 870MPa, 断裂伸长率 31%, 图 1 为经烧结后热处理得到的钨合金棒坯的金相组织图;

(6) 精锻变形处理: 将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下先进行初次加热处理, 加热温度为 400℃, 保温时间为 2h; 然后进行 2 道次锻打, 每道次变形量为 15%; 在进行下道次锻打前进行回炉加热, 加热温度为 400℃, 保温时间为 20min; 精锻过程中的锻打频率为 40Hz, 推进速度为 5mm/s, 得到 $\Phi 10.3 \times 720\text{mm}$ 钨合金锻造棒坯; 对钨合金锻造棒坯进行室温拉伸测试, 抗拉强度 1365MPa, 屈服强度 1255MPa, 断裂伸长率 13%, 图 2 为经精锻变形处理得到的钨合金锻造棒坯的金相组织图;

(7) 机加工: 对上述钨合金锻造棒坯进行机加工处理, 得到所需尺寸的钨合金棒成品。

实施例 2: 一种高性能钨合金棒材, 其制备方法包括:

(1) 复合粉末的制备: 称取 4.2 μm 的钨粉 18.6Kg、3.5 μm 的镍粉 0.98Kg、2.0 μm 的铁粉 0.42Kg, 放入 V 型混料机混合, 转速为 60r/min, 混合时间为 18h, 得到复合粉末;

(2) 挤压成型处理: 将上述复合粉末与 0.6Kg 的石蜡进行混料处理, 混

料温度为 70℃，混料时间为 5h；然后将其装入挤压机料桶内进行挤压成型处理，挤压压力为 110MPa，制得 $\phi 13.6 \times 540\text{mm}$ 挤压坯；

(3) 脱胶处理：将上述挤压坯放置于脱胶炉内进行氢气气氛下的脱胶处理，脱胶温度为 700℃，脱胶时间为 12h；

5 (4) 烧结处理：将上述经脱胶处理后的棒坯置于氢气气氛下进行烧结处理，烧结分为低温烧结和高温烧结，低温烧结温度为 1150℃，烧结时间为 30min，高温烧结温度为 1480℃，烧结时间为 30min，得到 $\phi 10.9 \times 433\text{mm}$ 烧结坯；经挤压成型处理的烧结坯直径尺寸范围为 $\phi 10.8\text{-}11\text{mm}$ ；

(5) 烧结后热处理：将上述烧结坯在氮气下进行烧结后热处理，烧结后
10 热处理的温度 1000℃，保温 4h；测试室温拉伸性能，抗拉强度 970MPa，屈服强度为 905MPa，断裂伸长率 35%，其经烧结后热处理得到的钨合金棒坯的金相组织图与图 1 差别不大；

(6) 精锻变形处理：将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下先进行初次加热处理，加热温度为 500℃，保温时间为 1h；然后进行 3 道次锻打，每
15 道次变形量为 20%；在进行下道次锻打前进行回炉加热，加热温度为 500℃，保温时间为 15min；精锻过程中的锻打频率为 45Hz，推进速度为 8mm/s，得到 $\phi 6.9 \times 1080\text{mm}$ 钨合金锻造棒坯；对钨合金锻造棒坯进行室温拉伸测试，抗拉强度 1378MPa，屈服强度 1280MPa，断裂伸长率 12.2%，其经精锻变形处理得到的钨合金锻造棒坯的金相组织图与图 2 差别不大；

20 (7) 机加工：对上述钨合金锻造棒坯进行机加工处理，得到所需尺寸的钨合金棒成品。

实施例 3：一种高性能钨合金棒材，其制备方法包括：

(1) 复合粉末的制备：称取 4.5 μm 的钨粉 19Kg、3.0 μm 的镍粉 0.7Kg、
25 2.5 μm 的铁粉 0.3Kg，放入 V 型混料机混合，转速为 50r/min，混合时间为 24h，得到复合粉末；

(2) 挤压成型处理：将上述复合粉末与 1Kg 的石蜡进行混料处理，混料温度为 80℃，混料时间为 6h；然后将其装入挤压机料桶内进行挤压成型处理，挤压压力为 120MPa，制得 $\phi 12.6 \times 450\text{mm}$ 挤压坯；

30 (3) 脱胶处理：将上述挤压坯放置于脱胶炉内进行氢气气氛下的脱胶处

理，脱胶温度为 800℃，脱胶时间为 10h；

(4) 烧结处理：将上述经脱胶处理后的棒坯置于氢气气氛下进行烧结处理，烧结分为低温烧结和高温烧结，低温烧结温度为 1200℃，烧结时间为 40min，高温烧结温度为 1520℃，烧结时间为 40min，得到 $\Phi 10.1 \times 361\text{mm}$ 烧结坯；

(5) 烧结后热处理：将上述烧结坯在氮气条件下进行烧结后热处理，烧结后热处理的温度 1200℃，保温 2h；测试室温拉伸性能，抗拉强度 990MPa，屈服强度为 922MPa，断裂伸长率 28%，其经烧结后热处理得到的钨合金棒坯的金相组织图与图 1 差别不大；

(6) 精锻变形处理：将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下先进行初次加热处理，加热温度为 700℃，保温时间为 0.5h；然后进行 2 道次锻打，每道次变形量为 10%；在进行下道次锻打前进行回炉加热，加热温度为 700℃，保温时间为 10min；精锻过程中的锻打频率为 50Hz，推进速度为 10mm/s，得到 $\Phi 9 \times 455\text{mm}$ 钨合金锻造棒坯；对钨合金锻造棒坯进行室温拉伸测试，抗拉强度 1395MPa，屈服强度 1298MPa，断裂伸长率 12.8%，其经精锻变形处理得到的钨合金锻造棒坯的金相组织图与图 2 差别不大；

(7) 机加工：对上述钨合金锻造棒坯进行机加工处理，得到所需尺寸的钨合金棒成品。

实施例 4：一种高性能钨合金棒材，其制备方法包括：

(1) 复合粉末的制备：称取 4.2 μm 的钨粉 18.6Kg、3.5 μm 的镍粉 0.98Kg、2.0 μm 的铁粉 0.42Kg，放入 V 型混料机混合，转速为 60r/min，混合时间为 18h，得到复合粉末；

(2) 挤压成型处理：将上述复合粉末与 0.6Kg 的石蜡进行混料处理，混料温度为 70℃，混料时间为 5h；然后将其装入挤压机料桶内进行挤压成型处理，挤压压力为 110MPa，制得 $\Phi 13.6 \times 540\text{mm}$ 挤压坯；

(3) 脱胶处理：将上述挤压坯放置于脱胶炉内进行氢气气氛下的脱胶处理，脱胶温度为 700℃，脱胶时间为 12h；

(4) 烧结处理：将上述经脱胶处理后的棒坯置于氢气气氛下进行烧结处理，烧结分为低温烧结和高温烧结，低温烧结温度为 1150℃，烧结时间为

30min, 高温烧结温度为 1480℃, 烧结时间为 30min, 得到 $\Phi 10.9 \times 433\text{mm}$ 烧结坯;

(5) 烧结后热处理: 将上述烧结坯在氮气下进行烧结后热处理, 烧结后热处理的温度 1000℃, 保温 4h; 测试室温拉伸性能, 抗拉强度 970MPa, 屈服强度为 905MPa, 断裂伸长率 35%, 其经烧结后热处理得到的钨合金棒坯的金相组织图与图 1 差别不大;

(6) 精锻变形处理: 将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下先进行初次加热处理, 加热温度为 600℃, 保温时间为 1h; 然后进行 3 道次锻打, 每道次变形量为 20%; 在进行下道次锻打前进行回炉加热, 加热温度为 600℃, 保温时间为 15min; 精锻过程中的锻打频率为 45Hz, 推进速度为 8mm/s, 得到 $\Phi 6.9 \times 1080\text{mm}$ 钨合金锻造棒坯; 对钨合金锻造棒坯进行室温拉伸测试, 抗拉强度 1412MPa, 屈服强度 1305MPa, 断裂伸长率 13.2%。

(7) 机加工: 对上述钨合金锻造棒坯进行机加工处理, 得到所需尺寸的钨合金棒成品。

实施例 5: 一种高性能钨合金棒材, 其制备方法包括:

一种高性能钨合金棒材, 其制备方法包括:

(1) 复合粉末的制备: 称取 $4.2 \mu\text{m}$ 的钨粉 18.6Kg、 $3.5 \mu\text{m}$ 的镍粉 0.98Kg、 $2.0 \mu\text{m}$ 的铁粉 0.42Kg, 放入 V 型混料机混合, 转速为 60r/min, 混合时间为 18h, 得到复合粉末;

(2) 挤压成型处理: 将上述复合粉末与 0.6Kg 的石蜡进行混料处理, 混料温度为 70℃, 混料时间为 5h; 然后将其装入挤压料桶内进行挤压成型处理, 挤压压力为 110MPa, 制得 $\Phi 13.6 \times 540\text{mm}$ 挤压坯;

(3) 脱胶处理: 将上述挤压坯放置于脱胶炉内进行氢气气氛下的脱胶处理, 脱胶温度为 700℃, 脱胶时间为 12h;

(4) 烧结处理: 将上述经脱胶处理后的棒坯置于氢气气氛下进行烧结处理, 烧结分为低温烧结和高温烧结, 低温烧结温度为 1150℃, 烧结时间为 30min, 高温烧结温度为 1480℃, 烧结时间为 30min, 得到 $\Phi 10.9 \times 433\text{mm}$ 烧结坯;

(5) 烧结后热处理: 将上述烧结坯在氮气下进行烧结后热处理, 烧结后

热处理的温度 1000℃，保温 4h；测试室温拉伸性能，抗拉强度 970MPa，屈服强度为 905MPa，断裂伸长率 35%，其经烧结后热处理得到的钨合金棒坯的金相组织图与图 1 差别不大；

(6) 精锻变形处理：将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下先进行初次加热处理，加热温度为 700℃，保温时间为 1h；然后进行 3 道次锻打，每道次变形量为 20%；在进行下道次锻打前进行回炉加热，加热温度为 700℃，保温时间为 15min；精锻过程中的锻打频率为 45Hz，推进速度为 8mm/s，得到 $\phi 6.9 \times 1080\text{mm}$ 钨合金锻造棒坯；对钨合金锻造棒坯进行室温拉伸测试，抗拉强度 1355MPa，屈服强度 1262MPa，断裂伸长率 12.1%；

(7) 机加工：对上述钨合金锻造棒坯进行机加工处理，得到所需尺寸的钨合金棒成品。

对比例 1：一种钨合金棒材，其制备方法包括：

(1) 复合粉末的制备：称取 $4.2 \mu\text{m}$ 的钨粉 18.6Kg、 $3.5 \mu\text{m}$ 的镍粉 0.98Kg、 $2.0 \mu\text{m}$ 的铁粉 0.42Kg，放入 V 型混料机混合，转速为 60r/min，混合时间为 18h，得到复合粉末；

(2) 冷等静压成型处理：将上述复合粉末装入模具中，然后进行压强为 220Mpa，时间为 15min 的冷等静压处理，得到 $12.8 \times 510\text{mm}$ 的压坯；

(4) 烧结处理：将上述压坯置于氢气气氛下进行烧结处理，烧结分为低温烧结和高温烧结，低温烧结温度为 1150℃，烧结时间为 30min，高温烧结温度为 1480℃，烧结时间为 30min，得到 $\phi 10.9 \times 433\text{mm}$ 烧结坯；经冷等静压成型处理的烧结坯直径尺寸范围为 $\phi 10\text{-}11.8\text{mm}$ ；

(5) 烧结后热处理：将上述烧结坯在氮气、氩气或者真空条件下进行烧结后热处理，烧结后热处理的温度 1000℃，保温 4h；测试室温拉伸性能，抗拉强度 952MPa，屈服强度为 892MPa，断裂伸长率 30%；

(6) 旋锻变形处理：将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下先进行初次加热处理，加热温度为 700℃，保温时间为 1h；然后进行 3 道次锻打，每道次变形量为 20%，在进行下道次锻打前进行回炉加热，加热温度为 700℃，保温时间为 15min，得到 $\phi 6.9 \times 1080\text{mm}$ 钨合金棒板坯；对钨合金棒板坯进行室温拉伸测试，抗拉强度 1260MPa，屈服强度 1105MPa，断裂伸长率 8%；

(7) 机加工：对上述钨合金棒板坯进行机加工处理，得到所需尺寸的钨

合金棒成品。

对比例 2: 一种钨合金棒材，其制备方法除了步骤（6）精锻变形处理不同以外，其与均与实施例 2 相同，对比例 2 采用：

- 5 （6）轧制变形处理：将上述烧结后热处理的棒坯在氮气气氛下进行加热处理，加热温度为 800℃，保温时间为 1h；然后进行 3 道次连续轧制，每道次变形量为 20%；轧制速度为 0.5m/s，得到 $\Phi 6.9 \times 1080\text{mm}$ 钨合金棒坯；对钨合金棒坯进行室温拉伸测试，抗拉强度 1310MPa，屈服强度 1205MPa，断裂伸长率 8.5%，其经轧制变形处理得到的钨合金棒坯的金相组织图如图 4 所示。
- 10

- 以上对本发明进行了详述。对于本领域技术人员来说，在不脱离本发明的宗旨和范围，以及无需进行不必要的实验情况下，可在等同参数、浓度和条件下，在较宽范围内实施本发明。虽然本发明给出了特殊的实施例，应该理解为，可以对本发明作进一步的改进。总之，按本发明的原理，本申请欲
- 15 包括任何变更、用途或对本发明的改进，包括脱离了本申请中已公开范围，而用本领域已知的常规技术进行的改变。按以下附带的权利要求的范围，可以进行一些基本特征的应用。

权 利 要 求 书

1、一种高性能钨合金棒材，其特征在于，所述棒材按质量百分比包括以下组分：钨 90-95%，镍 3.5-7%，铁 1.5-3%，其余为不可避免的杂质。

5 2、根据权利要求 1 所述的高性能钨合金棒材，其特征在于，所述棒材的室温抗拉强度 $\geq 1350\text{MPa}$ ，屈服强度 $\geq 1250\text{MPa}$ ，断后延伸率 $\geq 12\%$ ；优选地，所述棒材的直径为 6-10mm，所述棒材的长度为 300-1000mm。

3、一种高性能钨合金棒材的制备方法，其特征在于，按照权利要求 1 或 2 所述棒材的组分配比分别称取钨粉、镍粉和铁粉进行混合得到复合粉末，
10 然后将粘结剂加入到所述复合粉末中进行混料处理，再依次经过挤压成型处理、脱胶处理、烧结处理、烧结后热处理、精锻变形处理，制得钨合金棒材；其中，所述精锻变形处理的总变形量为 20-60%。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，在所述精锻变形处理中，先进行初次加热处理，然后进行多道次锻打，在进行下道次锻打前进行
15 回炉加热；优选地，所述精锻变形处理需要进行 2-3 道次锻打，每道次变形量 10-20%；优选地，锻打频率为 40-50Hz，推进速度为 5-12mm/s；优选地，所述初次加热处理的加热温度为 400-1000℃、优选小于 700℃、更优选 400-600℃，保温时间为 0.5-2h；优选地，所述初次加热处理在氮气气氛下进行；优选地，所述回炉加热的加热温度为 400-1000℃、优选小于 700℃、更
20 优选 400-600℃，保温时间为 10-40min。

5、根据权利要求 3 或 4 所述的制备方法，其特征在于，所述钨粉的费氏粒度为 4.0-5.0 μm ，所述镍粉的粒度为 3.0-4.0 μm ，所述铁粉的粒度为 2.0-2.8 μm ；所述钨粉、镍粉和所述铁粉的混合于混料机中进行；优选地，转速为 50-70r/min，混合时间为 12-24h。

25 6、根据权利要求 3-5 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述粘结剂加入到所述复合粉末中进行混料处理，所述混料处理在 50-80℃下进行，混料时间为 3-6h；优选地，所述粘结剂为石蜡；优选地，所述粘结剂为所述复合粉末重量的 3%-5%。

7、根据权利要求 3-6 任一项所述的制备方法，其特征在于，在所述挤压
30 成型中，挤压压力为 100-150MPa。

8、根据权利要求 3-7 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述脱胶处理在脱胶炉内，氢气气氛下进行，脱胶温度为 400-800℃，脱胶时间为 10-15h。

9、根据权利要求 3-8 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述烧结处理在氢气气氛下进行；优选地，所述烧结分为低温烧结和高温烧结；优选地，
5 所述低温烧结温度为 1100-1250℃，烧结时间为 25-60min；高温烧结温度为 1450-1540℃，烧结时间为 25-60min。

10、根据权利要求 3-9 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述烧结后热处理于氮气、氩气或真空条件下进行；优选地，所述烧结后热处理的温度 800-1300℃，保温 0.5-10h；优选地，所述制备方法还包括机加工处理，所
10 述机加工处理在精锻变形处理之后进行。

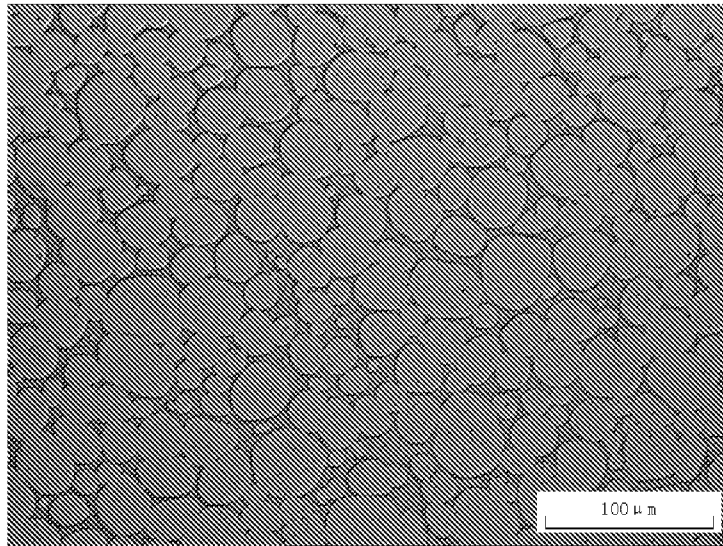


图 1

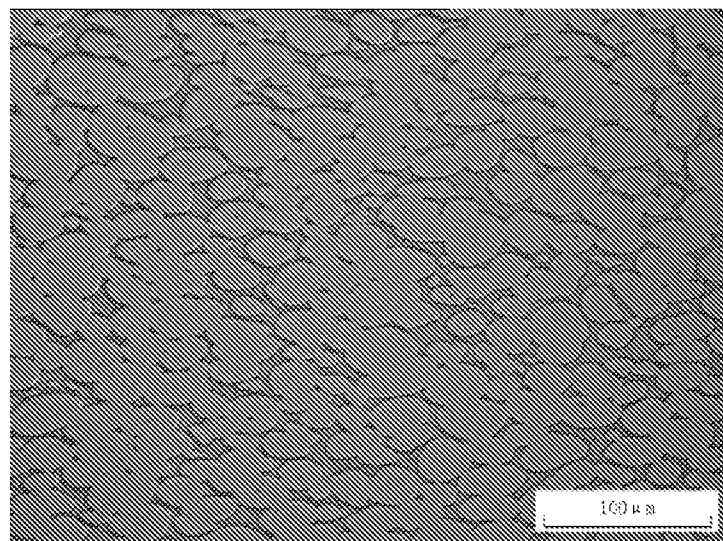


图 2

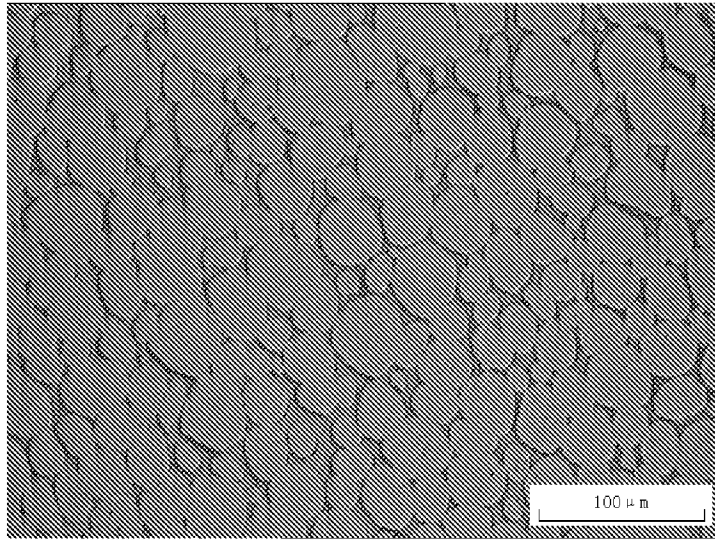


图 3

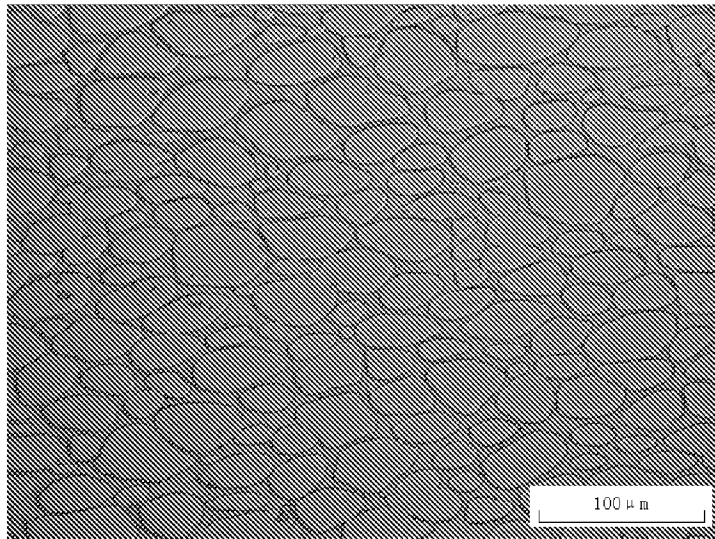


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/125233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 27/04(2006.01)i; B22F 5/00(2006.01)i; B22F 3/20(2006.01)i; B22F 3/10(2006.01)i; B21J 5/00(2006.01)i; B21C 37/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C; B22F; B21J; B21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, DWPI, WPABS, WPABSC, ENTXT, ENTZTC, CNKI, Patentes: 钨, 镍, 铁, 棒, 粉末冶金, 挤压, 烧结, 热处理, 精锻, 精密锻造, 锻打, W, Ni, Fe, tungsten, nickel, iron, bar, extrusion, squeeze, sinter, heat treatment, precision forge

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108315624 A (ATTL ADVANCED MAT CO., LTD. et al.) 24 July 2018 (2018-07-24) description, paragraphs 4, 6, 12-25, and 40	1-2
Y	CN 108315624 A (ATTL ADVANCED MAT CO., LTD. et al.) 24 July 2018 (2018-07-24) description, paragraphs 4, 6, 12-25, and 40	3-10
Y	史洪刚等 (SHI, Honggang et al.). "钨合金材料锻造变形强化的组织与性能及其再结晶行为 (Microstructure, mechanical property and recrystallization behavior of swage strengthened tungsten alloy)" 兵器材料科学与工程 (Ordnance Material Science and Engineering), Vol. 29, No. 01, 31 January 2006 (2006-01-31), ISSN: 1004-244X, abstract, test methods	3-10
X	CN 112570710 A (JIANGSU MIMO METAL CO., LTD.) 30 March 2021 (2021-03-30) description, paragraph 21, table 1, embodiment 3, and paragraph 26, table 2	1-2
X	CN 102787249 A (LUOYANG SIFON ELECTRONIC CO., LTD.) 21 November 2012 (2012-11-21) description, paragraph 6	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2022

Date of mailing of the international search report

10 June 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/125233

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103866147 A (NO.52 INSTITUTE OF CHINA NORTH INDUSTRIES GROUP CORP.) 18 June 2014 (2014-06-18) description, paragraph 25	1
X	CN 106148745 A (SHANGHAI LEADING METAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 November 2016 (2016-11-23) description, paragraph 7	1
X	US 3979234 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE UNITED STATES ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION) 07 September 1976 (1976-09-07) description, page 6, embodiment 2	1
X	US 2014308536 A1 (A.L.M.T. CORP.) 16 October 2014 (2014-10-16) description, paragraph 91	1
A	CN 109306420 A (ADVANCED TECH & MATERIALS CO., LTD. et al.) 05 February 2019 (2019-02-05) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/125233

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108315624	A	24 July 2018	None			
CN	112570710	A	30 March 2021	None			
CN	102787249	A	21 November 2012	None			
CN	103866147	A	18 June 2014	None			
CN	106148745	A	23 November 2016	None			
US	3979234	A	07 September 1976	DE	2641997	A1	24 March 1977
				CA	1065653	A	06 November 1979
				FR	2324748	A1	15 April 1977
				GB	1529899	A	25 October 1978
				JP	S5237503	A	23 March 1977
US	2014308536	A1	16 October 2014	JP	WO2013084749	A1	27 April 2015
				JP	WO2013084748	A1	27 April 2015
				EP	2789708	A1	15 October 2014
CN	109306420	A	05 February 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/125233

A. 主题的分类

C22C 27/04(2006.01)i; B22F 5/00(2006.01)i; B22F 3/20(2006.01)i; B22F 3/10(2006.01)i; B21J 5/00(2006.01)i; B21C 37/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22C; B22F; B21J; B21C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNXT, DWPI, WPABS, WPABSC, ENTXT, ENTZTC, CNKI, Patentics: 钨, 镍, 铁, 棒, 粉末冶金, 挤压, 烧结, 热处理, 精锻, 精密锻造, 锻打, W, Ni, Fe, tungsten, nickel, iron, bar, extrusion, squeeze, sinter, heat treatment, precision forge

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 108315624 A (安泰天龙钨钼科技有限公司等) 2018年7月24日 (2018 - 07 - 24) 说明书第4、6、12-25、40段	1-2
Y	CN 108315624 A (安泰天龙钨钼科技有限公司等) 2018年7月24日 (2018 - 07 - 24) 说明书第4、6、12-25、40段	3-10
Y	史洪刚等, “钨合金材料锻造变形强化的组织与性能及其再结晶行为” 兵器材料科学与工程, 第29卷, 第01期, 2006年1月31日 (2006 - 01 - 31), ISSN: 1004-244X, 摘要, 试验方法	3-10
X	CN 112570710 A (江苏米莫金属股份有限公司) 2021年3月30日 (2021 - 03 - 30) 说明书第21段表1实施例3, 第26段表2	1-2
X	CN 102787249 A (洛阳高新四丰电子材料有限公司) 2012年11月21日 (2012 - 11 - 21) 说明书第6段	1
X	CN 103866147 A (中国兵器工业第五二研究所) 2014年6月18日 (2014 - 06 - 18) 说明书第25段	1

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年5月29日

国际检索报告邮寄日期

2022年6月10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李娇

电话号码 86-(10)-53962678

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 106148745 A (上海六晶科技股份有限公司) 2016年11月23日 (2016 - 11 - 23) 说明书第7段	1
X	US 3979234 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE UNITED STATES ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION) 1976年9月7日 (1976 - 09 - 07) 说明书第6页实施例2	1
X	US 2014308536 A1 (A. L. M. T. CORP.) 2014年10月16日 (2014 - 10 - 16) 说明书第91段	1
A	CN 109306420 A (安泰天龙钨钼科技有限公司等) 2019年2月5日 (2019 - 02 - 05) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/125233

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108315624	A	2018年7月24日	无			
CN	112570710	A	2021年3月30日	无			
CN	102787249	A	2012年11月21日	无			
CN	103866147	A	2014年6月18日	无			
CN	106148745	A	2016年11月23日	无			
US	3979234	A	1976年9月7日	DE	2641997	A1	1977年3月24日
				CA	1065653	A	1979年11月6日
				FR	2324748	A1	1977年4月15日
				GB	1529899	A	1978年10月25日
				JP	S5237503	A	1977年3月23日
US	2014308536	A1	2014年10月16日	JP	W02013084749	A1	2015年4月27日
				JP	W02013084748	A1	2015年4月27日
				EP	2789708	A1	2014年10月15日
CN	109306420	A	2019年2月5日	无			