

(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
2024 年 7 月 25 日 (25.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/152500 A1

(51) 国际专利分类号:

C22C 1/10 (2023.01) *B22F 3/00* (2021.01)

C22C 1/059 (2023.01) *B82Y 30/00* (2011.01)

C22C 1/03 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/097080

(22) 国际申请日: 2023 年 5 月 30 日 (30.05.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310067435.7 2023 年 1 月 17 日 (17.01.2023) CN

(71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212016 (CN)。

(72) 发明人: 赵玉涛 (ZHAO, Yutao); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212016 (CN)。黄璐瑶 (HUANG, Luyao); 中国江苏省镇江市学

府路 301 号, Jiangsu 212016 (CN)。怯喜周 (KAI, Xizhou); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212016 (CN)。赵鹏飞 (ZHAO, Pengfei); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212016 (CN)。王涛 (WANG, Tao); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212016 (CN)。

(74) 代理人: 北京方圆嘉禾知识产权代理有限公司 (BEIJING FINELAND IP FIRM); 中国北京市海淀区彩和坊路 8 号 11 层 1104-2, Beijing 100080 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: PARTICLE-REINFORCED ALUMINUM-BASED COMPOSITE INTERMEDIATE ALLOY AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ALUMINUM-BASED COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种颗粒增强铝基复合中间合金、铝基复合材料及其制备方法

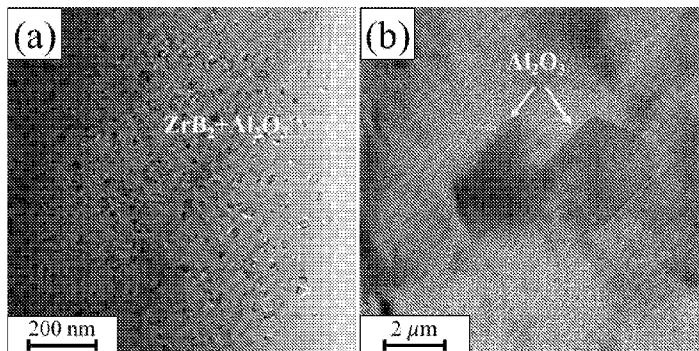


图 2

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of aluminum-based alloys, and in particular to a particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy and a preparation method therefor, and an aluminum-based composite material and a preparation method therefor. The particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy provided by the present invention comprises an aluminum oxide particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy and a nano zirconium diboride particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy; and the aluminum oxide particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy comprises a nano aluminum oxide particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy and a micron aluminum oxide particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy. The particle-reinforced aluminum-based composite intermediate alloy provided by the present invention comprises two particles of different scales, namely nanoparticles and micron particles, thus mitigating the problem of single nanoparticles being prone to agglomeration. According to the present invention, the introduction of dual-component particles of different scales into an aluminum-based alloy can significantly improve the high-temperature creep resistance of an aluminum-based composite material.

[见续页]

WO 2024/152500 A1



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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

(57) 摘要: 本发明属于铝基合金技术领域, 具体涉及一种颗粒增强铝基复合中间合金、铝基复合材料及其制备方法。本发明提供的颗粒增强铝基复合中间合金, 包括氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金; 所述氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金包括纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。本发明提供的颗粒增强铝基复合中间合金包括纳米颗粒和微米颗粒两种不同尺度的颗粒, 改善了单一纳米颗粒容易团聚的问题。本发明向铝基合金中引入不同尺度的双元颗粒能够显著提高铝基复合材料的高温抗蠕变性。

一种颗粒增强铝基复合中间合金、铝基复合材料及其制备方法

本申请要求于 2023 年 01 月 17 日提交中国专利局、申请号为 CN202310067435.7、发明名称为“一种颗粒增强铝基复合中间合金、铝基复合材料及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于铝基合金技术领域，具体涉及一种颗粒增强铝基复合中间合金、铝基复合材料及其制备方法。

背景技术

7000 系铝合金(Al-Zn-Mg-Cu)广泛应用于军事国防、航空领域，但是传统的 7000 系铝合金在高温下长期承受载荷，晶粒会长大且析出相粗化，降低析出相与铝基体界面强度，从而导致 7000 系铝合金高温抗蠕变性能大幅降低，继而出现开裂的情况。

目前主要通过向 7000 系铝合金中添加纳米颗粒提高 7000 系铝合金高温抗蠕变性能；纳米颗粒主要为氧化铝纳米颗粒及二硼化锆纳米颗粒。但是添加的纳米颗粒会团聚，降低与界面结合紧密度，从而影响合金高温抗蠕变性能。

发明内容

有鉴于此，本发明提供了一种颗粒增强铝基复合中间合金、铝基复合材料及其制备方法，向铝基合金中引入本发明提供的增强相能够显著提高铝基复合材料的高温抗蠕变性能。

为了解决上述技术问题，本发明提供了一种颗粒增强铝基复合中间合金，包括氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金；所述氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金包括纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

优选的，所述纳米氧化铝颗粒、微米氧化铝颗粒和纳米二硼化锆颗粒的体积比为 0.5~1:0.5~1:1。

优选的，所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法为中高

温热压法，所述中高温热压法包括以下步骤：

将氢氧化铝粉和铝粉按 2:5 的质量比置于球磨罐中在氩气气氛中进行球磨，将球磨得到的混合物干燥后压制，得到预制块；

在真空条件下对所述预制块进行烧结，得到所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

优选的，所述微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法为原位反应法，所述原位反应法包括以下步骤：

将氧化锆粉末和铝粉混粉，得到混合粉末；

将所述混合粉末添加入至铝熔体中，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到混合熔体；

将所述混合熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气，得到纯净熔体；

将所述纯净熔体进行浇铸，得到微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

优选的，所述纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法为原位反应法，所述原位反应法包括以下步骤：

将氟硼酸钾和氟锆酸钾加入铝熔体中，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到含有纳米二硼化锆颗粒的铝熔体；

将所述含有纳米二硼化锆颗粒的铝熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气，得到纯净熔体；

将所述纯净熔体进行浇铸，得到纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金。

本发明还提供了一种铝基复合材料，包括增强相和 7000 系铝合金，所述增强相为纳米氧化铝颗粒、微米氧化铝颗粒、纳米二硼化锆颗粒；所述纳米氧化铝颗粒部分来自上述技术方案所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金；在制备铝基复合材料过程中，纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金中未完全分解成氧化铝的部分氢氧化铝通过原位反应方法与铝熔体反应生成剩余部分纳米氧化铝颗粒；所述微米氧化铝颗粒、纳米二硼化锆颗粒来自上述技术方案所述颗粒增强铝基复合中间合金；

所述增强相和 7000 系铝合金的质量比为 1:20~500。

本发明还提供了上述技术方案所述铝基复合材料的制备方法，包括以下步骤：

将颗粒增强铝基复合中间合金和 7000 系铝合金原料混合熔炼后，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到熔体；

将所述熔体保温处理后进行浇铸，得到铝基复合材料。

优选的，所述磁场的频率为 15~20Hz，所述超声的功率为 1.5~2kW；所述压力场的压力为 0.3~0.8MPa。

优选的，所述三场耦合作用的时间为 25~35min。

优选的，所述保温处理的温度为 1000~1100K，所述保温处理的时间为 1~2h。

本发明提供了一种颗粒增强铝基复合中间合金，包括氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金；所述氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金包括纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。本发明提供的颗粒增强铝基复合中间合金中含有氧化铝和二硼化锆双元颗粒，双元颗粒作为高温稳定相，可长期在高温环境中阻碍位错运动，起奥罗万强化作用，同时能够钉扎晶界，有效阻碍晶界迁移和粗化，进而抑制晶粒粗大。本发明提供的颗粒增强铝基复合中间合金含有纳米颗粒和微米颗粒两种不同尺度的颗粒，改善了单一纳米颗粒容易团聚的问题。本发明向铝基合金中引入不同尺度的双元颗粒能够显著提高铝基复合材料的高温抗蠕变性。本发明以中间合金的方式引入增强颗粒避免了在制备铝基复合材料的熔炼过程中出现大量杂质或除渣不彻底带来的组织性能不理想的问题。

附图说明

图 1 为实施例进行三场耦合作用的示意图，其中左侧为装置结构示意图，右侧为三场耦合作用原理示意图；

图 2 为实施例 1 制备得到的铝基复合材料的 TEM 图；

图 3 为实施例 1、对比例 1~2 的铝基材料的拉伸曲线对比图；

图 4 为实施例 1、对比例 1~2 的铝基材料的高温蠕变曲线对比图。

具体实施方式

本发明提供了一种颗粒增强铝基复合中间合金，包括氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金；所述氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金包括纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。在本发明中，所述纳米氧化铝颗粒、微米氧化铝颗粒和纳米二硼化锆颗粒的体积比优选为 0.5~1:0.5~1:1，更优选为 0.5:0.5:1 或 1:1:1。本发明对所述中间合金中铝的含量无特殊限定。在本发明中，所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法优选为中高温热压法，所述中高温热压法优选包括以下步骤：

将氢氧化铝粉和铝粉按 2:5 的质量比置于球磨罐中在氩气气氛中进行球磨，将球磨得到的混合物干燥后压制，得到预制块；

在真空条件下对所述预制块进行烧结，得到所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

本发明将氢氧化铝粉和铝粉按 2:5 的质量比置于球磨罐中在氩气气氛中进行球磨，将球磨得到的混合物干燥后压制，得到预制块。在本发明中，所述氢氧化铝粉的平均粒径优选为 2~5 μm ，更优选为 3~4 μm 。在本发明中，所述铝粉的平均粒径优选为 10~20 μm ，更优选为 13~15 μm 。

在本发明中，所述球磨的转速优选为 200~500r/min，更优选为 300~400r/min；所述球磨的时间优选为 5~20h，更优选为 10~15h。在本发明中，所述干燥优选为真空干燥，所述真空干燥的温度优选为 470~480K，更优选为 473~475K；所述干燥的时间优选为 1.8~2.2h，更优选为 2h。

在本发明中，所述压制优选在模具中进行，所述压制的致密度优选为 75%以上，更优选为 78~85%。在本发明中，所述模具的形状优选为正方体，所述正方体的边长优选为 70mm。

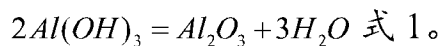
得到预制块后，本发明在真空条件下对所述预制块进行烧结，得到所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。在本发明中，所述真空条件的真空度优选为 8~12Pa，更优选为 10Pa。在本发明中，所述烧结优选包括依次进行的低温烧结和高温烧结；所述低温烧结的温度优选为 720~730K，更优选为 723~728K；所述低温烧结的保温时间优选为 1.8~2.2h，更优选为 2h。在

本发明中，升温至所述低温烧结温度的升温速率优选为 8~12K/s，更优选为 10K/s。

在本发明中，所述高温烧结的温度优选为 820~830K，更优选为 823~828K；所述高温烧结的保温时间优选为 0.8~1.2h，更优选为 1h。在本发明中，所述高温烧结的温度优选在低温烧结温度的基础上升温至高温烧结的温度。

在本发明中，所述烧结后优选还包括：将烧结后体系降温，所述降温后温度优选为 293~308K，更优选为 298~303K。在本发明中，所述降温优选为随炉降温。在本发明中，所述降温优选在 250MPa 压力条件下进行降温。

在本发明中，氢氧化铝在烧结过程中分解为氧化铝，化学反应方程式如式 1 所示：



在本发明中，所述微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法优选为原位反应法，所述原位反应法优选包括以下步骤：

将氧化锆粉末和铝粉混粉，得到混合粉末；

将所述混合粉末添加至铝熔体中，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到混合熔体；

将所述混合熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气，得到纯净熔体；

将所述纯净熔体进行浇铸，得到微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

本发明将氧化锆粉末和铝粉混粉，得到混合粉末。在本发明中，所述氧化锆粉末的平均粒径优选为 300~400nm，更优选为 330~380nm。在本发明中，所述铝粉的平均粒径优选为 10~20 μ m，更优选为 13~18 μ m。在本发明中，所述氧化锆粉末和铝粉的质量比优选为 0.8~1.2:3，更优选为 1:3。在本发明中，所述混合优选为将氧化锆粉末和铝粉末在保护气氛下进行球磨。在本发明中，所述保护气氛优选为氮气或氩气，更优选为氩气。在本发明中，所述球磨的转速优选为 200~500r/min，更优选为 300~400r/min；所述球磨的时间优选为 4~16h，更优选为 6~12h。在本发明中，所述混合后优选还包括：将混

合得到的混合粉末进行干燥。在本发明中，所述干燥优选为真空干燥，所述真空干燥的温度优选为 470~480K，更优选为 473~475K；所述干燥的时间优选为 1.8~2.2h，更优选为 2h。

得到混合粉末后，本发明将所述混合粉末加入至铝熔体中，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到混合熔体。本发明优选将铝熔融得到铝熔体。在本发明中，所述铝熔体的温度优选为 923~933K，更优选为 925~930K。本发明将所述混合粉末加入铝熔体过程中优选伴随搅拌，所述搅拌优选为电磁搅拌；所述电磁搅拌优选为顺时针电磁搅拌。本发明优选分批将混合粉末加入铝熔体中；所述分批次的次数优选为 5~10 次，更优选为 6~8 次。

本发明优选通过电磁搅拌的方式提供磁场，所述电磁搅拌优选为交替进行的顺时针搅拌和逆时针搅拌，所述交替的时间优选为 4~6min，更优选为 5min。在本发明中，所述磁场的频率优选为 15~20Hz。本发明实施例开启电磁搅拌时优选在磁场频率为 15Hz 条件下保持 20s 后升高磁场频率至 20Hz。在本发明中，所述超声的功率优选为 1.5~2kW。本发明实施例开启超声时在功率为 1.5kW 条件下保持 20s 后升高功率至 2kW；所述压力场的压力优选为 0.3~0.8MPa，更优选为 0.5MPa。在本发明中，所述三场耦合作用优选在保护气氛下进行，所述保护气氛优选为氮气或氩气，更优选为氩气。在本发明中，所述三场耦合作用的温度优选为 1073~1573K，更优选为 1173~1473K。在本发明中，所述三场耦合作用的时间优选为 25~35min，更优选为 30min。

本发明对进行三场耦合作用的装置无特殊限定，只要能够同时提供磁场、超声和压力即可。在本发明的实施例中，进行三场耦合作用的装置结构示意图如图 1 所示，其中左侧为装置结构示意图，右侧为三场耦合作用原理示意图。本发明实施例采用的三场耦合作用的装置包括容器，所述容器器壁表面设置电磁场，所述容器内设置超声变幅杆，所述容器顶端设置入料口和通气管。在本发明中，保护气氛可以由通气管进入容器提供压力场。

得到混合熔体后，本发明将所述混合熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气，得到纯净熔体。在本发明中，所述精炼剂优选为 C_2Cl_6 。在本发明中，所述精炼剂占混合熔体的质量百分含量优选为 3~6%，更优选为 4~5%。

在本发明中,所述降温后体系的温度优选为 970~980K,更优选为 973~976K。本发明对所述扒渣除气无特殊要求,采用本领域常规的方式即可。

得到纯净熔体后,本发明将所述纯净熔体进行浇铸,得到微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。在本发明中,所述浇铸优选在模具中进行。在本发明中,所述模具优选为铜模。在本发明中,所述浇铸前优选对模具进行预热;所述预热的温度优选为 520~530K,更优选为 523~526K,所述预热的时间优选为 2~4h,更优选为 3h。本发明对所述浇铸无特殊限定,采用本领域常规的方式即可。

在本发明中,所述纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法优选包括以下步骤:

将氟硼酸钾和氟锆酸钾加入铝熔体中,在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应,得到混合熔体;

将所述混合熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气,得到纯净熔体;

将所述纯净熔体进行浇铸,得到纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金。

本发明将氟硼酸钾和氟锆酸钾加入铝熔体后,在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应,得到混合熔体。本发明在混合前优选对氟硼酸钾(KBF_4)和氟锆酸钾(K_2ZrF_6)进行干燥。在本发明中,所述干燥的温度优选为 470~480K,更优选为 473~475K;所述干燥的时间优选为 1.8~2.2h,更优选为 2h。在本发明中,所述干燥优选在烘箱中进行。本发明经过干燥将氟硼酸钾和氟锆酸钾中结晶水除去。本发明优选将铝熔融得到铝熔体。在本发明中,所述铝熔体的温度优选为 1120~1130K,更优选为 1123~1125K。

在本发明中,将氟硼酸钾和氟锆酸钾加入铝熔体过程优选伴随搅拌,所述搅拌优选为电磁搅拌;所述电磁搅拌优选为顺时针电磁搅拌。本发明优选分批次将氟硼酸钾和氟锆酸钾加入铝熔体;所述分批次的次数优选为 5~10 次,更优选为 6~8 次。

在本发明中,所述磁场的频率优选为 15~20Hz,更优选为 16~18Hz。本发明实施例开启磁场时优选在 15Hz 频率的条件下保持 20s 后升高频率至

20Hz。本发明优选通过电磁搅拌的方式提供磁场，所述电磁搅拌优选为交替进行的顺时针搅拌和逆时针搅拌，所述交替的时间优选为 4~6min，更优选为 5min。在本发明中，所述超声的功率优选为 1.5~2kW。本发明实施例开启超声时优选在 1.5kW 功率的条件下保持 20s 后升高功率至 2kW。在本发明中，所述压力场的压力优选为 0.3~0.8MPa，更优选为 0.5MPa。在本发明中，所述三场耦合作用优选在保护气氛下进行，所述保护气氛优选为氮气或氩气，更优选为氩气。在本发明中，所述三场耦合作用的温度优选为 1073~1573K，更优选为 1173~1473K。在本发明中，所述三场耦合作用的时间优选为 25~35min，更优选为 30min。

得到混合熔体后，本发明将所述混合熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气，得到纯化熔体。在本发明中，所述精炼剂优选为 C_2Cl_6 。在本发明中，所述精炼剂占混合熔体的质量百分含量优选为 3~6%，更优选为 4~5%。在本发明中，所述降温后体系的温度优选为 970~980K，更优选为 973~976K。本发明对所述扒渣除气无特殊要求，采用本领域常规的方式即可。

得到纯净熔体后，本发明将所述纯净熔体进行浇铸，得到纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金。在本发明中，所述浇铸优选在模具中进行。在本发明中，所述模具优选为铜模。在本发明中，所述浇铸前优选对模具进行预热；所述预热的温度优选为 520~530K，更优选为 523~526K。本发明对所述浇铸无特殊限定，采用本领域常规的方式即可。

本发明还提供了一种铝基复合材料，包括增强相和 7000 系铝合金，所述增强相为纳米氧化铝颗粒、微米氧化铝颗粒、纳米二硼化锆颗粒，所述纳米氧化铝颗粒部分来自上述技术方案所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金；在制备铝基复合材料过程中，纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金中未完全分解成氧化铝的部分氢氧化铝通过原位反应方法与铝熔体反应生成剩余部分纳米氧化铝颗粒；所述纳米微米氧化铝颗粒和纳米二硼化锆颗粒分别来自上述技术方案所述微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金。在本发明中，所述 7000 系铝合金优选包括 7055 铝合金。

在本发明中，所述增强相和 7000 系铝合金的质量比为 1:20~500，优选

为 1:50~400。

本发明提供的铝基复合材料具有优异的力学性能和高温抗蠕变性能。

本发明还提供了上述技术方案所述铝基复合材料的制备方法，包括以下步骤：

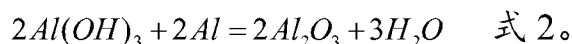
将颗粒增强铝基复合中间合金和 7000 系铝合金原料混合熔炼后，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到熔体；

将所述熔体保温处理后进行浇铸，得到铝基复合材料。

本发明将颗粒增强铝基复合中间合金和 7000 系铝合金原料混合熔炼后，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到熔体。本发明对所述 7000 系铝合金原料无特殊限定，采用常规市售产品即可。本发明对所述熔炼无特殊要求，采用本领域常规的方式即可。

在本发明中，所述磁场的频率优选为 15~20Hz，更优选为 16~18Hz。本发明实施例开启磁场时优选在 15Hz 频率的条件下保持 20s 后升高频率至 20Hz。本发明优选通过电磁搅拌的方式提供磁场，所述电磁搅拌优选为交替进行的顺时针搅拌和逆时针搅拌，所述交替的时间优选为 4~6min，更优选为 5min。在本发明中，所述超声的功率优选为 1.5~2kW。本发明实施例开启超声时优选在 1.5kW 功率的条件下保持 20s 后升高功率至 2kW。在本发明中，所述压力场的压力优选为 0.3~0.8MPa，更优选为 0.5MPa。在本发明中，所述三场耦合作用优选在保护气氛下进行，所述保护气氛优选为氮气或氩气，更优选为氩气。在本发明中，所述三场耦合作用的温度优选为 1073~1573K，更优选为 1173~1473K。在本发明中，所述三场耦合作用的时间优选为 25~35min，更优选为 30min。

在本发明中，颗粒增强铝基复合中间合金中未完全分解的氢氧化铝会与铝基体进一步生成氧化铝颗粒，反应方程式如式 2 所示：



得到熔体后，本发明将所述熔体保温处理后进行浇铸，得到铝基复合材料。在本发明中，所述保温处理的温度优选为 1000~1100K，更优选为 1053~1080K；所述保温处理的时间优选为 0.8~1.2h，更优选为 1h。

在本发明中，所述浇铸前优选还包括：将保温处理后的体系降温。在本

发明中，所述降温后熔体的温度优选为 990~993K。

在本发明中，所述浇铸优选在模具中进行，所述模具优选为铜模。本发明对所述浇铸无特殊限定，采用本领域常规的方式即可。在本发明中，所述浇铸的凝固阶段优选在保护气氛下进行，所述保护气氛优选为氮气或氩气，更优选为氩气；所述保护气氛的压力优选为 0.6~0.8MPa，更优选为 0.7MPa。

为了进一步说明本发明，下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细地描述，但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

实施例 1

(1)将平均粒径为 3 μ m 的氢氧化铝粉末与平均粒径为 13 μ m 的纯铝粉末按照 2:5 的质量比放入球磨罐中，在氩气氛中以 300r/min 的转速球磨 15h，得到混合粉末；将混合粉末于 473K 真空干燥 2h；

(2)将干燥后的混合粉末置于边长为 70mm 的正方体模具中加压至致密度为 85%，得到预制块；

(3)将预制块在真空度为 10Pa 下按照 10K/s 的升温速率升温至 723K 保温，进行低温烧结 2h 后继续按照 10K/s 的升温速率升温至 823K 保温，进行高温烧结 1h；在压强为 250MPa 的环境下随炉冷却至 293K，得到纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金；

(4)将平均粒径为 300nm 的氧化锆粉末与平均粒径为 13 μ m 的铝粉按质量比 1:3 放入球磨罐中在氩气氛中在转速为 400r/min 的条件下球磨 15h，得到混合粉末，将混合粉末于 473K 干燥 2h；

(5)将纯铝熔炼得到铝熔体，将铝熔体降温至 933K，开启电磁搅拌进行顺时针电磁搅拌，将干燥后的混合粉末分 8 次添加至电磁搅拌的铝熔体中；开启超声，在功率为 1.5kW 条件下保持 20s，升高功率至 2kW；通氩气加压至 0.5MPa；在磁场频率为 15Hz 的条件下保持 20s 后升高功率至 20Hz，按照顺时针搅拌 5min 后逆时针搅拌 5min 的循环方式进行电磁搅拌；在磁场、超声和压力场的共同作用下 1573K 下进行三场耦合作用 30min，得到混合熔体；

(6)将混合熔体降温至 973k，按照精炼剂占混合熔体质量百分含量为 5% 的配比向降温后的混合熔体中加入 C₂Cl₆ 精炼剂精炼，进行扒渣除气；浇入

预热 523k 保温 2h 的铜模中, 得到微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金;

(7)将纯铝置于熔炼炉中熔炼, 得到铝熔体, 当铝熔体温度达到 1123K, 开启电磁搅拌进行顺时针电磁搅拌; 将 KBF_4 与 K_2ZrF_6 在 473K 条件下保温 2h 后分 8 次加入电磁搅拌的铝熔体中; 开启超声, 在功率为 1.5kW 条件下保持 20s, 升高功率至 2kW; 通氩气加压至 0.5MPa; 在磁场频率为 15Hz 的条件下保持 20s 后升高功率至 20Hz, 按照顺时针搅拌 5min 后逆时针搅拌 5min 的循环方式进行电磁搅拌; 在磁场、超声和压力场的共同作用下 1573K 下进行三场耦合作用 30min, 得到混合熔体;

(8)将混合熔体降温至 973k, 按照精炼剂占混合熔体质量百分含量为 5% 的配比向降温后的混合熔体中加入 C_2Cl_6 精炼剂精炼, 进行扒渣除气; 浇入预热 523k 保温 2h 的铜模中, 得到纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金;

(9)将纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金、微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金置于熔炼炉中, 加入所需 7055 铝合金相应配比合金元素, 开启三场耦合; 开启超声, 在功率为 1.5kW 条件下保持 20s, 升高功率至 2kW; 通氩气加压至 0.5MPa; 在磁场频率为 15Hz 的条件下保持 20s 后升高功率至 20Hz, 按照顺时针搅拌 5min 后逆时针搅拌 5min 的循环方式进行电磁搅拌; 磁场、超声和压力场的共同作用下于 1053K 温度下进行三场耦合作用 30min; 将三场耦合作用后的体系在 1053K 下保温 1h, 最后降温至 993K, 浇铸于压力装置内的铜模中, 得到铝基复合材料; 其中, 纳米氧化铝颗粒占比为 1vol.%, 微米氧化铝颗粒占比为 1vol.%, 纳米二硼化锆颗粒占比为 1vol.%。

实施例 2

按照实施例 1 的方法制备 0.5vol.% 纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金;

按照实施例 1 的方法制备 0.5vol.% 微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金;

按照实施例 1 的方法制备 1vol.% 纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金;

将纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金、微米氧化铝颗粒增强铝基复

合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金置于熔炼炉中，加入所需 7055 铝合金相应配比合金元素，开启三场耦合，在超声功率为 1.5kW 条件下保持 20s，升高功率至 2kW；通氩气加压至 0.5MPa；在磁场频率为 15Hz 的条件下保持 20s 后升高功率至 20Hz，按照顺时针搅拌 5min 后逆时针搅拌 5min 的循环方式进行电磁搅拌；磁场、超声和压力场的共同作用下于 1053K 温度下进行三场耦合作用 30min；将三场耦合作用后的熔体在 1053K 下保温 1h，最后降温至 993K，浇铸于压力装置内的铜模中，得到铝基复合材料；其中，纳米氧化铝颗粒占比为 0.5vol.%，微米氧化铝颗粒占比为 0.5vol.%，纳米二硼化锆颗粒占比为 1vol.%。

对比例 1

以实施例 1 中 7055 铝合金作为对比例。

对比例 2

将纯铝置于熔炼炉中熔炼，得到铝熔体，当铝熔体温度达到 1123K，开启电磁搅拌进行顺时针电磁搅拌；将 KBF_4 与 K_2ZrF_6 在 473K 条件下保温 2h 后分 8 次加入电磁搅拌的铝熔体中；在超声功率为 1.5kW 条件下保持 20s，升高功率至 2kW；通氩气加压至 0.5MPa；在磁场频率为 15Hz 的条件下保持 20s 后升高功率至 20Hz，按照顺时针搅拌 5min 后逆时针搅拌 5min 的循环方式进行电磁搅拌，在磁场、超声和压力场的共同作用下于 1053K 温度下进行三场耦合作用 30min，得到混合熔体；

将混合熔体降温至 973k，按照精炼剂占混合熔体的质量百分含量为 5% 的配比向降温后的混合熔体中加入 C_2Cl_6 精炼剂精炼，进行扒渣除气；浇入预热 523k 保温 2h 的铜模中，得到 $\text{ZrB}_2/7055$ 铝基复合材料。

对实施例 1 制备得到的铝基复合材料进行透射电镜检测，得到 TEM 图，如图 2 所示，其中 (a) 为纳米氧化铝和纳米二硼化锆的 TEM 图，(b) 为微米氧化铝的 TEM 图。由图 2 可以看出铝基复合材料中含有二硼化锆颗粒、纳米氧化铝颗粒和微米氧化铝颗粒；二硼化锆颗粒和纳米氧化铝颗粒的粒径为 20~80nm，微米氧化铝颗粒粒径为 4~6 μm 。

对实施例 1、对比例 1~2 的铝基材料在室温 (298K) 和 473K 温度下分

别施加轴向力对样品进行拉伸实验检测其力学性能，其结果列于表 1 中。

表 1 实施例 1、对比例 1~2 的铝基材料的力学性能

实施例	473K 下抗拉强度 (MPa)	室温下抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)
实施例 1	396	703	17.9
对比例 1	304	639	11.5
对比例 2	347	680	15.2

根据表 1 绘制拉伸曲线，如图 3 所示。

结合表 1 和图 3 可以看出，实施例 1 制备得到的铝基复合材料的强度比对比例 1 铝合金高出 10%，比对比例 2 的铝基复合材料高出 3%。实施例 1 制备得到的铝基复合材料具有较高的室温和高温抗拉强度和伸长率。

对实施例 1、对比例 1~2 的铝基材料在 573K 和 70MPa 应力作用下施加轴向恒定拉应力进行高温蠕变性能检测，得到蠕变曲线，如图 4 所示。

由图 4 可以看出本发明提供的铝基复合材料具有更低的稳态蠕变速率，说明本发明提供的铝基复合材料在高温环境下具有更好的蠕变抗力。

尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述，但它仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部实施例，人们还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例，这些实施例都属于本发明保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种颗粒增强铝基复合中间合金，包括氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金；所述氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金包括纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金和微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

2、根据权利要求1所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述纳米氧化铝颗粒、微米氧化铝颗粒和纳米二硼化锆颗粒的体积比为0.5~1:0.5~1:1。

3、根据权利要求1所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法为中高温热压法，所述中高温热压法包括以下步骤：

将氢氧化铝粉和铝粉按2:5的质量比置于球磨罐中在氩气气氛中进行球磨，将球磨得到的混合物干燥后压制，得到预制块；

在真空条件下对所述预制块进行烧结，得到所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

4、根据权利要求3所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述氢氧化铝粉的平均粒径为2~5 μm ，所述铝粉的平均粒径为10~20 μm 。

5、根据权利要求3所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述压制的致密度为75%以上。

6、据权利要求3所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述烧结包括依次进行的低温烧结和高温烧结；

所述低温烧结的温度为720~730K，所述低温烧结的保温时间为1.8~2.2h，升温至所述低温烧结温度的升温速率为8~12K/s；

所述高温烧结的温度为820~830K，所述高温烧结的保温时间为0.8~1.2h。

7、根据权利要求1所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法为原位反应法，所述原位反应法包括以下步骤：

将氧化锆粉末和铝粉混粉，得到混合粉末；

将所述混合粉末添加入至铝熔体中，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到混合熔体；

将所述混合熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气，得到纯净熔体；

将所述纯净熔体进行浇铸，得到微米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金。

8、根据权利要求7所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述氧化锆粉末的平均粒径为300~400nm，所述铝粉的平均粒径为10~20 μ m；所述氧化锆粉末和铝粉的质量比为0.8~1.2:3。

9、根据权利要求7所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述磁场的频率为15~20Hz，所述超声的功率为1.5~2kW，所述压力场的压力为0.3~0.8MPa；

所述三场耦合作用的温度为1073~1573K，所述三场耦合作用的时间为25~35min。

10、根据权利要求1所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金的制备方法为原位反应法，所述原位反应法包括以下步骤：

将氟硼酸钾和氟锆酸钾加入铝熔体中，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到含有纳米二硼化锆颗粒的铝熔体；

将所述含有纳米二硼化锆颗粒的铝熔体降温后加入精炼剂精炼后进行扒渣除气，得到纯净熔体；

将所述纯净熔体进行浇铸，得到纳米二硼化锆颗粒增强铝基复合中间合金。

11、根据权利要求10所述颗粒增强铝基复合中间合金，其特征在于，所述磁场的频率为15~20Hz，所述超声的功率为1.5~2kW，所述压力场的压力为0.3~0.8MPa；

所述三场耦合作用的温度为1073~1573K，所述三场耦合作用的时间为25~35min。

12、一种铝基复合材料，其特征在于，包括增强相和7000系铝合金，

所述增强相为纳米氧化铝颗粒、微米氧化铝颗粒、纳米二硼化锆颗粒；所述纳米氧化铝颗粒部分来自权利要求 1~11 任一项所述纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金；在制备铝基复合材料过程中，纳米氧化铝颗粒增强铝基复合中间合金中未完全分解成氧化铝的部分氢氧化铝通过原位反应方法与铝熔体反应生成剩余部分纳米氧化铝颗粒；所述微米氧化铝颗粒、纳米二硼化锆颗粒来自权利要求 1~11 任一项所述颗粒增强铝基复合中间合金；

所述增强相和 7000 系铝合金的质量比为 1:20~500。

13、权利要求 12 所述铝基复合材料的制备方法，包括以下步骤：

将颗粒增强铝基复合中间合金和 7000 系铝合金原料混合熔炼后，在磁场、超声和压力场三场耦合作用下反应，得到熔体；

将所述熔体保温处理后进行浇铸，得到铝基复合材料。

14、根据权利要求 13 所述制备方法，其特征在于，所述磁场的频率为 15~20Hz，所述超声的功率为 1.5~2kW；所述压力场的压力为 0.3~0.8MPa。

15、根据权利要求 13 或 14 所述制备方法，其特征在于，所述三场耦合作用的温度为 1073~1573K，所述三场耦合作用的时间为 25~35min。

16、根据权利要求 13 所述制备方法，其特征在于，所述保温处理的温度为 1000~1100K，所述保温处理的时间为 1~2h。

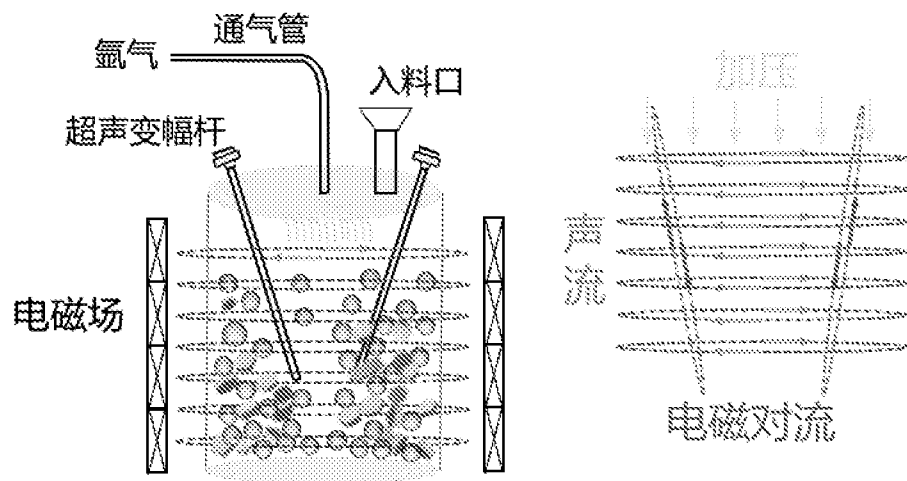


图 1

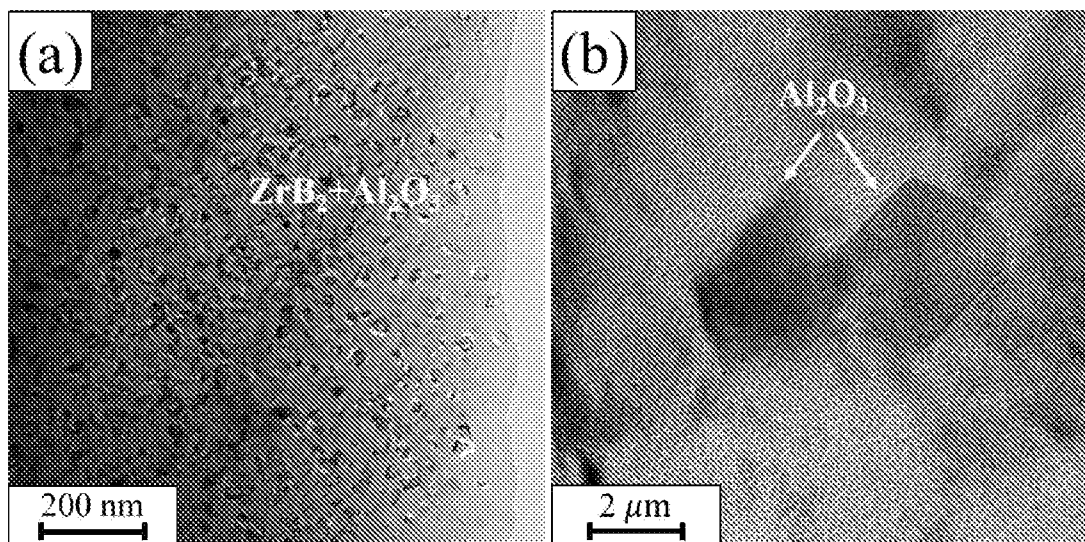


图 2

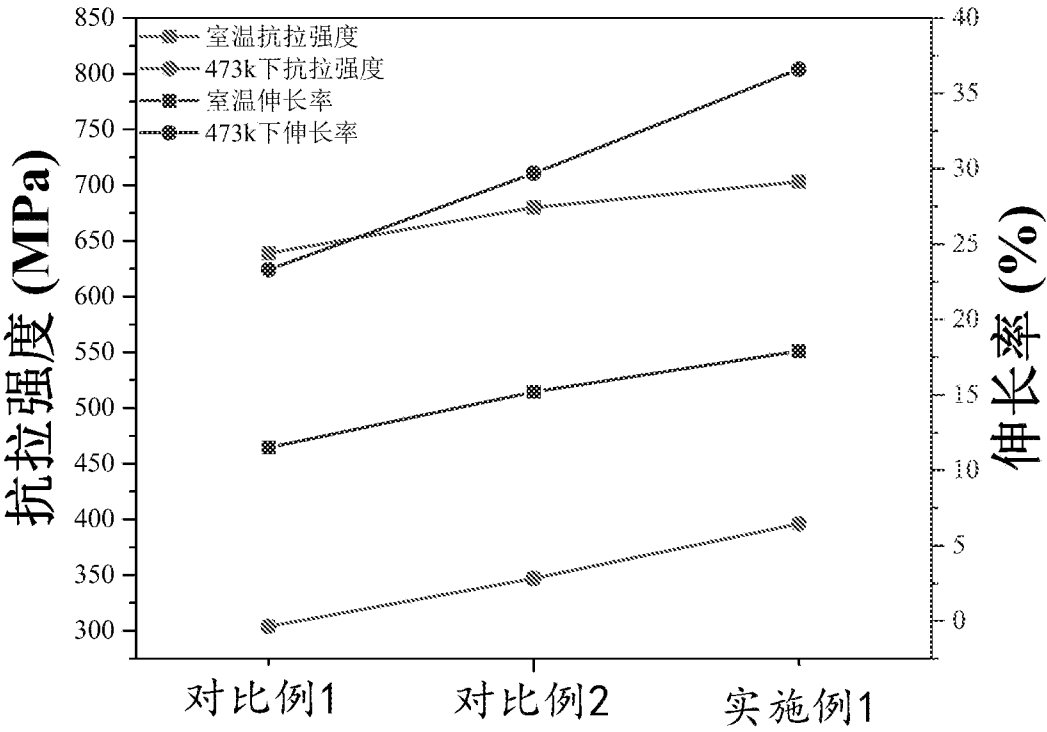


图 3

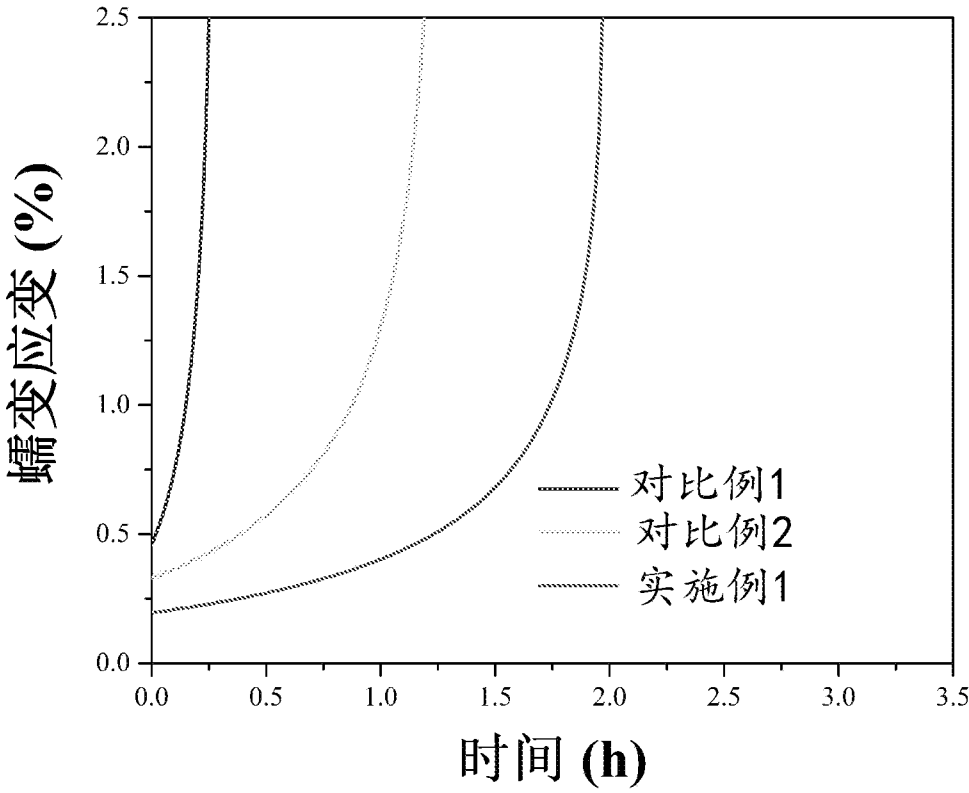


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/097080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C1/10(2023.01)i; C22C1/059(2023.01)i; C22C1/03(2006.01)i; B22F3/00(2021.01)i; B82Y30/00(2011.01)i; B82Y40/00(2011.01)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 B82Y

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)

CNABS, CNTXT, DWPI, CNKI: 微纳米颗粒, 增强, 铝基复合, 铝合金, 中间合金, 母合金, 氧化铝, Al_2O_3 , 二硼化锆, ZrB_2 , 陶瓷, 原位反应, micro-nano particle, reinforced, aluminum-based composite, aluminum alloy, master alloy, intermediate alloy, ceramic, in-situ reaction generation,**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116121581 A (JIANGSU UNIVERSITY) 16 May 2023 (2023-05-16) claims 1-10, and description, paragraphs 5-73	1-16
Y	CN 111206166 A (JIANGSU UNIVERSITY) 29 May 2020 (2020-05-29) claim 1	1-16
Y	CN 103866154 A (CHINA WEAPON SCIENCE ACADEMY NINGBO BRANCH) 18 June 2014 (2014-06-18) claims 1-2	1-16
Y	CN 114990390 A (JIANGSU UNIVERSITY) 02 September 2022 (2022-09-02) claims 1-2	12-16
A	CN 110241321 A (NANJING HIGH TECHNOLOGY NANO MATERIAL CO., LTD.) 17 September 2019 (2019-09-17) entire document	1-16
A	CN 115418520 A (JIANGSU UNIVERSITY) 02 December 2022 (2022-12-02) entire document	1-16



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

16 June 2023

Date of mailing of the international search report

20 June 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/097080

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2018133790 A1 (HRL LABORATORIES, LLC.) 17 May 2018 (2018-05-17) entire document	1-16
A	周玉成 等 (ZHOU, Yucheng et al.). " 自生氧化铝颗粒增强铁基复合材料的制备 (Preparation of Iron Matrix Composite Reinforced by In-situ Al ₂ O ₃ Particles)" 材料热处理技术 (Material Heat Treatment Technology), Vol. 40, No. 22, 30 November 2011 (2011-11-30), pages 100-102	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/097080

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116121581	A	16 May 2023	None			
CN	111206166	A	29 May 2020	US	2022251683	A1	11 August 2022
				WO	2021114967	A1	17 June 2021
CN	103866154	A	18 June 2014	CN	103866154	B	03 August 2016
CN	114990390	A	02 September 2022	CN	114990390	B	07 April 2023
CN	110241321	A	17 September 2019	None			
CN	115418520	A	02 December 2022	CN	115418520	B	24 March 2023
US	2018133790	A1	17 May 2018	EP	3541968	A1	25 September 2019
				EP	3541968	A4	29 July 2020
				US	2021040584	A1	11 February 2021
				US	11390934	B2	19 July 2022
				US	10927434	B2	23 February 2021
				WO	2018118260	A2	28 June 2018
				WO	2018118260	A3	29 November 2018
				WO	2018118260	A4	31 January 2019
				US	2022243303	A1	04 August 2022
				WO	2018093667	A1	24 May 2018
				US	2020399739	A1	24 December 2020
				US	11591671	B2	28 February 2023
				US	2018133789	A1	17 May 2018
				US	10865464	B2	15 December 2020
				US	2021115533	A1	22 April 2021
				US	11434546	B2	06 September 2022
				EP	3541549	A2	25 September 2019
				EP	3541549	A4	29 July 2020
				US	2019024215	A1	24 January 2019
				US	10808297	B2	20 October 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/097080

A. 主题的分类 C22C1/10(2023.01)i; C22C1/059(2023.01)i; C22C1/03(2006.01)i; B22F3/00(2021.01)i; B82Y30/00(2011.01)i; B82Y40/00(2011.01)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 B82Y 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)) CNABS, CNTXT, DWPI, CNKI: 微纳米颗粒, 增强, 铝基复合, 铝合金, 中间合金, 母合金, 氧化铝, al2o3, 二硼化锆, zrb2, 陶瓷, 原位反应, micro-nano particle, reinforced, aluminum-based composite, aluminum alloy, master alloy, intermediate alloy, ceramic, in-situ reaction generation,		
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
PX	CN 116121581 A (江苏大学) 2023年5月16日 (2023 - 05 - 16) 权利要求1-10项, 说明书5-73段	1-16
Y	CN 111206166 A (江苏大学) 2020年5月29日 (2020 - 05 - 29) 权利要求第1项	1-16
Y	CN 103866154 A (中国兵器科学研究院宁波分院) 2014年6月18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求第1-2项	1-16
Y	CN 114990390 A (江苏大学) 2022年9月2日 (2022 - 09 - 02) 权利要求第1-2项	12-16
A	CN 110241321 A (南京海泰纳米材料有限公司) 2019年9月17日 (2019 - 09 - 17) 全文	1-16
A	CN 115418520 A (江苏大学) 2022年12月2日 (2022 - 12 - 02) 全文	1-16
A	US 2018133790 A1 (HRL LAB LLC) 2018年5月17日 (2018 - 05 - 17) 全文	1-16
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年6月16日		国际检索报告邮寄日期 2023年6月20日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 任怡 电话号码 (+86) 010-62084787

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/097080

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
A	周玉成 等. “自生氧化铝颗粒增强铁基复合材料的制备” 《材料热处理技术》，第40卷，第22期，2011年11月30日（2011 - 11 - 30）， 第100-102页	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/097080

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	116121581	A	2023年5月16日	无	
CN	111206166	A	2020年5月29日	US 2022251683 A1	2022年8月11日
				WO 2021114967 A1	2021年6月17日
CN	103866154	A	2014年6月18日	CN 103866154 B	2016年8月3日
CN	114990390	A	2022年9月2日	CN 114990390 B	2023年4月7日
CN	110241321	A	2019年9月17日	无	
CN	115418520	A	2022年12月2日	CN 115418520 B	2023年3月24日
US	2018133790	A1	2018年5月17日	EP 3541968 A1	2019年9月25日
				EP 3541968 A4	2020年7月29日
				US 2021040584 A1	2021年2月11日
				US 11390934 B2	2022年7月19日
				US 10927434 B2	2021年2月23日
				WO 2018118260 A2	2018年6月28日
				WO 2018118260 A3	2018年11月29日
				WO 2018118260 A4	2019年1月31日
				US 2022243303 A1	2022年8月4日
				WO 2018093667 A1	2018年5月24日
				US 2020399739 A1	2020年12月24日
				US 11591671 B2	2023年2月28日
				US 2018133789 A1	2018年5月17日
				US 10865464 B2	2020年12月15日
				US 2021115533 A1	2021年4月22日
				US 11434546 B2	2022年9月6日
				EP 3541549 A2	2019年9月25日
				EP 3541549 A4	2020年7月29日
				US 2019024215 A1	2019年1月24日
				US 10808297 B2	2020年10月20日