

(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
2020 年 4 月 2 日 (02.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/063247 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25C 3/36 (2006.01) C25C 3/06 (2006.01)
C25C 3/28 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/103335
- (22) 国际申请日: 2019 年 8 月 29 日 (29.08.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811157138.7 2018 年 9 月 30 日 (30.09.2018) CN
- (71) 申请人: 成都先进金属材料产业技术研究院有限公司 (CHENGDU ADVANCED METAL MATERIAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) [CN/CN]; 中国四川省成都市中国 (四川) 自由贸易试验区青白江区城厢镇香岛大道 1509 号 (铁路港大厦 A 区 13 楼 A1301-1311、1319 室), Sichuan 610306 (CN)。
- (72) 发明人: 朱福兴 (ZHU, Fuxing); 中国四川省成都市中国 (四川) 自由贸易试验区青白江区城厢镇香岛大道 1509 号 (铁路港大厦 A 区 13 楼 A1301-1311、1319 室), Sichuan 610306 (CN)。 马尚润 (MA, Shangrun); 中国四川省成都市中国 (四川) 自由贸易试验区青白江区城厢镇香岛大道 1509 号 (铁路港大厦 A 区 13 楼 A1301-1311、1319 室), Sichuan 610306 (CN)。
- (74) 代理人: 成都虹桥专利事务所 (普通合伙) (CHENGDU HONGQIAO PATENT LAW OFFICE); 中国四川省成都市高新区天仁路 259 号 1 栋 3 层 301-305 号、306-1 号、318-320 号, Sichuan 610000 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)。
- 根据细则 4.17 的声明:
— 关于申请人有权申请并被授予专利 (细则 4.17(ii))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING TITANIUM-ALUMINUM ALLOY

(54) 发明名称: 制备钛铝合金的方法

(57) Abstract: The present invention relates to the field of titanium metallurgy, and specifically relates to a method for preparing a titanium-aluminum alloy. The technical problem the present invention attempts to solve is to provide the method for preparing the titanium-aluminum alloy, comprising the following steps: a. adding $TiCl_4$ and $AlCl_3$ into a molten electrolyte under a protective atmosphere, wherein the molten electrolyte is a mixture of at least one of an alkali metal chloride or an alkaline earth metal chloride and an alkali metal fluoride; b. electrolyzing a mixing system obtained in step a; and c. after electrolysis is finished, performing vacuum distillation on a cathode product to obtain the titanium-aluminum alloy. According to the method of the present invention, a preparing process of the titanium-aluminum alloy can be shortened, the manufacturing cost of the titanium-aluminum alloy is lowered, and the important practical significance for development of a titanium alloy is achieved.

(57) 摘要: 本发明属于钛冶金领域, 具体涉及一种制备钛铝合金的方法。本发明所要解决的技术问题是提供制备钛铝合金的方法, 包括以下步骤: a、将 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 加入保护气氛下的熔融电解质中; 其中, 熔融电解质为碱金属氯化物或碱土金属氯化物中的至少一种与碱金属氟化物的混合物; b、对步骤 a 所得的混合体系进行电解; c、电解结束后, 对阴极产物进行真空蒸馏, 得到钛铝合金。本发明方法可缩短钛铝合金的制备流程, 降低钛铝合金的制造成本, 对钛合金发展具有重要现实意义。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

制备钛铝合金的方法

技术领域

5 本发明属于钛冶金领域，具体涉及一种制备钛铝合金的方法。

背景技术

随着航空动力装置的更新换代，航空航天发动机内部环境温度逐渐提升，当下成熟应用的镍基合金已经不能满足高温的工作要求，由于钛铝合金具有优异的耐高温、耐腐蚀性，可以代替镍基合金作为航空航天、汽车、精密制造领域的轻质高强度结构零件。

10 钛铝基金属间化合物具有规整的原子排列、较强的金属键、共价键结合力，并且具有质量轻、高温抗氧化性能、抗蠕变性能良好，可以作为耐高温、耐腐蚀特种涂层的原材料，应对各种严苛的使用条件。

目前生产钛铝合金的方法主要有三种：铝粉热还原法、直接合金化法和氧化物电解质脱氧法，其中直接合金化法是工业中生产钛铝合金的主要方法，其制备流程为：合金
15 化、熔炼-凝固、热处理，但该工艺流程长，需多次熔炼以消除合金元素偏析现象，造成钛铝合金制造成本极其昂贵，而其他两种方法则存在杂质元素高技术难题。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种制备钛铝合金的方法。该方法包括以下步骤：

20 a、将 TiCl_4 、 AlCl_3 加入保护气氛下的熔融电解质中；其中，熔融电解质为碱金属氯化物或碱土金属氯化物中的至少一种与碱金属氟化物的混合物；

b、对步骤 a 所得的混合体系进行电解；

c、电解结束后，对阴极产物进行真空蒸馏，得到钛铝合金。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述碱金属氯化物为 LiCl 、 NaCl 、
25 KCl 、 RbCl 或 CsCl 中至少一种。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述碱土金属氯化物为 BeCl_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 BaCl_2 或 SrCl_2 中至少一种。

优选的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述碱金属氯化物或碱土金属氯化物中的至少一种为 NaCl-KCl 、 LiCl-KCl 或 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 任意一种。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述碱金属氟化物为 LiF、NaF、KF、RbF 或 CsF 中至少一种。

优选的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述碱金属氟化物为 NaF 或 KF。

进一步的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述碱金属氟化物添加量为电解质的 10~90wt %。

优选的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述碱金属氟化物的添加量为 TiCl_4 和 AlCl_3 中 Ti 和 Al 摩尔总和的 6 倍以上。

优选的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述熔融电解质高于电解质熔点。进一步的，高于电解质熔点 50~200℃。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 a 中，所述保护气氛为氩气、氮气或氟气中的任意一种。优选保护气氛为氩气。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 b 中，所述电解阳极为石墨，阴极为导电金属。

优选的，上述制备钛铝合金的方法步骤 b 中，所述导电金属为不与钛、铝合金化，且其熔点高于电解质熔点的材料。进一步的，所述导电金属为钛铝合金或碳钢。

优选的，上述制备钛铝合金的方法步骤 b 中，所述电解温度高于电解质熔点。进一步的，高于电解质熔点 50~200℃。

优选的，上述制备钛铝合金的方法步骤 b 中，所述电解电压为 3.1~3.2V。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 c 中，所述蒸馏的温度需高于电解质中熔点最高物质熔点。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 c 中，所述真空蒸馏的真空度 < 0.1Pa。

具体的，上述制备钛铝合金的方法步骤 c 中，所述真空蒸馏终点为真空中持续稳定 5h 以上。

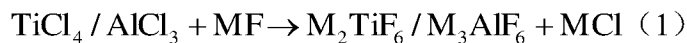
本发明由于采用电化学直接还原 TiCl_4 和 AlCl_3 制备钛铝合金，相比于传统直接合金化工艺可缩短制备流程和降低钛铝合金的制造成本，而相比于 TiO_2 和 Al_2O_3 直接电化学方法则可避免还原不彻底和电能效率低下问题，且该工艺可实现连续稳定运行，具备较好的工业化前景。

具体实施方式

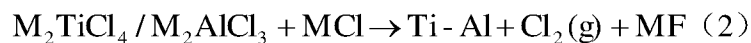
本发明提供了一种制备钛铝合金的方法，包括以下步骤：

(1) 将 TiCl_4 和 AlCl_3 混合物直接通入保护气氛的碱金属或碱土金属氯化物和碱金

属氟化物熔融电解质（熔融电解质温度高于熔点，优选高出 50~200℃）体系中；TiCl₄ 和 AlCl₃ 与熔融电解质中的碱金属氟化物发生式（1）的反应；



（2）以石墨为阳极，导电金属为阴极，实施电解；式（1）反应生成的碱金属氟钛酸盐和碱金属氟铝酸盐在电解过程将发生式（2）的反应；



（3）电解结束后，将阴极产物转移至真空炉内，控制真空度<0.1Pa 的高温下蒸馏除去电解质。

进一步的，TiCl₄ 和 AlCl₃ 配比根据对钛铝合金需求按摩尔比进行配置即可。

进一步的，碱金属氟化物的添加量保证能够形成氟钛/铝酸盐即可。优选控制碱金属氟化物的添加量为 TiCl₄ 和 AlCl₃ 中 Ti 和 Al 摩尔总和的 6 倍以上。

进一步的，电解温度主要根据电解质熔点确定，不同电解质的熔点不同，对应的电解温度也不同，一般控制电解温度比熔盐熔点高 50~200℃即可，若温度过高会使电解质挥发增加，电解质损耗增大。电解采用恒电压进行，电解电压的控制是保证钛和铝同时析出，若电压过低，则只能析出金属钛，若电压过高，则可能析出碱金属或碱土金属，所以优选控制电极电压为 3.1~3.2V。

进一步的，由于电解后阴极产物钛铝合金中会夹带大量电解质，其中除了电解质组分外，还有新生成的碱金属氟钛酸盐和碱金属氟铝酸盐，其在水溶液中溶解度较低，故采用蒸馏方式来获得所需的钛铝合金，且碱金属氟钛酸盐和碱金属氟铝酸盐熔点较高，故蒸馏温度需高于其熔点。

本发明方法电解后阴极产物为钛铝合金，阳极为氯气，副产物为碱金属氟化物，故该制备方法实质为直接从 TiCl₄ 和 AlCl₃ 中制备钛铝合金。

实施例 1

将一定量等摩尔比 NaCl 与 KCl 加入反应容器中，再加 NaF（NaF 占电解质总量 20wt%）于 300℃下真空脱水 5h，然后在氩气气氛下升温至 750℃使电解质熔化，将质量比为 4:1 的 TiCl₄ 和 AlCl₃ 从加料管缓慢放入熔盐中，TiCl₄ 和 AlCl₃ 加入量按式（1）化学计量进行，而后以石墨棒为阳极，碳钢棒为阴极，控制电解电压为 3.2V 实施电解，电解结束后，将阴极产物转移至真空炉内，控制真空度<0.1Pa 和温度为 1100℃下蒸馏 6h，冷却取出，采用 ICP 分析产物中的 Ti 和 Al 含量，分别为 82.4wt%和 16.6%，约 1%

杂质，主要为产品部分氧化及痕量的金属杂质元素等，与添加时的 83.3wt%和 16.7%接近，故获得该配比的钛铝合金。

实施例 2

将一定量等摩尔比 NaCl 与 CaCl₂ 加入反应容器中，再加 KF（KF 占电解质总量
5 30wt%）于 300℃下真空脱水 5h，然后在氦气气氛下升温至 850℃使电解质熔化，将质量比为 1:1 的 TiCl₄ 和 AlCl₃ 从加料管缓慢放入熔盐中，TiCl₄ 和 AlCl₃ 加入量按式（1）化学计量进行，而后以石墨棒为阳极，碳钢棒为阴极，控制电解电压为 3.1V，阴极和阳极初始电流密度分别为 0.2A/cm² 和 0.25A/cm² 实施电解，电解结束后，将阴极产物转移至真空炉内，控制真空度<0.1Pa 和温度为 1300℃下蒸馏 6h，冷却取出，采用 ICP 分析
10 产物中的 Ti 和 Al 含量，分别为 52.7wt%和 47.0%，约 0.3%杂质，主要为产品部分氧化及痕量的金属杂质元素等，与添加时的 56.0wt%和 44.0%接近，故获得该配比的钛铝合金。

权利要求书

1、制备钛铝合金的方法，其特征在于：包括以下步骤：

a、将 TiCl_4 、 AlCl_3 加入保护气氛下的熔融电解质中；其中，熔融电解质为碱金属氯化物或碱土金属氯化物中的至少一种与碱金属氟化物的混合物；

5 b、对步骤 a 所得的混合体系进行电解；

c、电解结束后，对阴极产物进行真空蒸馏，得到钛铝合金。

2、根据权利要求 1 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述碱金属氯化物为 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 或 CsCl 中至少一种；所述碱土金属氯化物为 BeCl_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 BaCl_2 或 SrCl_2 中至少一种。

10 3、根据权利要求 1 或 2 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述碱金属氯化物或碱土金属氯化物中的至少一种为 NaCl-KCl 、 LiCl-KCl 或 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 任意一种。

4、根据权利要求 1 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述碱金属氟化物为 LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 或 CsF 中至少一种。

15 5、根据权利要求 1 或 4 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述碱金属氟化物为 NaF 或 KF 。

6、根据权利要求 1~5 任一项所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述碱金属氟化物的添加量为电解质的 10~90wt%。

20 7、根据权利要求 1~5 任一项所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述碱金属氟化物的添加量为 TiCl_4 和 AlCl_3 中 Ti 和 Al 摩尔总和的 6 倍以上。

8、根据权利要求 1 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述保护气氛为氩气、氦气或氖气中的任意一种。

25 9、根据权利要求 1 或 8 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 a 中，所述保护气氛为氩气。

10、根据权利要求 1 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 b 中，所述电解阳极为石墨，阴极为导电金属。

11、根据权利要求 10 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤 b 中，所述导电金属为不与钛、铝合金化，且其熔点高于电解质熔点的材料。

30 12、根据权利要求 10 或 11 所述的制备钛铝合金的方法，其特征在于：步骤

b 中, 所述导电金属为钛铝合金或碳钢。

13、根据权利要求 1 所述的制备钛铝合金的方法, 其特征在于: 步骤 b 中, 所述电解温度高于电解质熔点。

14、根据权利要求 13 所述的制备钛铝合金的方法, 其特征在于: 步骤 b 中,
5 高于电解质熔点 50~200℃。

15、根据权利要求 1 所述的制备钛铝合金的方法, 其特征在于: 步骤 b 中, 所述电解电压为 3.1~3.2V。

16、根据权利要求 1 所述的制备钛铝合金的方法, 其特征在于: 步骤 c 中, 所述蒸馏的温度需高于电解质中熔点最高物质熔点; 所述真空蒸馏的真空度
10 <0.1Pa; 所述真空蒸馏终点为真空中持续稳定 5h 以上。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/103335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C 3/36(2006.01)i; C25C 3/28(2006.01)i; C25C 3/06(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)

C25C3

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)

DWPI; SIPOABS; CNABS; CNTXT: chloride+, alloy, 钛铝, AlCl₃, TiCl₄, 钛铝合金粉, alumin*um, AlTi, 钛铝合金, 熔盐电解, KF, +氯化铝, fluorid+, RbF, TiAl, 铝钛, NaAlCl₄, 电解, Ti, LiF, NaF, CsF, alumin*um, titanium, 合金, 氯化钛, 成都先进金属材料产业技术研究院有限公司

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109023431 A (CHENGDU ADVANCED METAL MATERIALS INDUSTRY TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 18 December 2018 (2018-12-18) see claims 1-10	1-16
Y	CN 107868964 A (PANZHIHUA IRON AND STEEL RESEARCH INSTITUTE, PANGANG GROUP) 03 April 2018 (2018-04-03) see description, paragraphs [0033]-[0042]	1-16
Y	CN 105088283 A (PANZHIHUA IRON AND STEEL RESEARCH INSTITUTE, PANGANG GROUP) 25 November 2015 (2015-11-25) see description, paragraphs [0005]-[0017], [0028]-[0032] and [0067]	1-16
A	GB 756943 A (REYNOLDS METALS CO.) 12 September 1956 (1956-09-12) see entire document	1-16
A	GB 2527266 A (METALYSIS LTD.) 23 December 2015 (2015-12-23) see 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

15 November 2019

Date of mailing of the international search report

26 November 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
 100088
 China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/103335

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109023431	A	18 December 2018	None			
CN	107868964	A	03 April 2018	None			
CN	105088283	A	25 November 2015	CN	105088283	B	11 May 2018
GB	756943	A	12 September 1956	None			
GB	2527266	A	23 December 2015	GB	201403089	D0	09 April 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/103335

A. 主题的分类 C25C 3/36(2006.01)i; C25C 3/28(2006.01)i; C25C 3/06(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) C25C3 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)) DWPI;SIPOABS;CNABS;CNTXT:chloride+, alloy, 钛铝, AlCl3, TiCl4, 钛铝合金粉, alumin*um, AlTi, 钛铝合金, 熔盐电解, KF, +氯化铝, fluorid+, RbF, TiAl, 铝钛, NaAlCl4, 电解, Ti, LiF, NaF, CsF, alumin*um, titanium, 合金, 氯化钛, 成都先进金属材料产业技术研究院有限公司																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109023431 A (成都先进金属材料产业技术研究院有限公司) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 参见权利要求1-10</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107868964 A (攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司) 2018年 4月 3日 (2018 - 04 - 03) 参见说明书第[0033]-[0042]段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105088283 A (攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 参见说明书第[0005]-[0017], [0028]-[0032], [0067]</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 756943 A (REYNOLDS METALS CO) 1956年 9月 12日 (1956 - 09 - 12) 参见全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 2527266 A (METALYSIS LTD) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 参见全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109023431 A (成都先进金属材料产业技术研究院有限公司) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 参见权利要求1-10	1-16	Y	CN 107868964 A (攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司) 2018年 4月 3日 (2018 - 04 - 03) 参见说明书第[0033]-[0042]段	1-16	Y	CN 105088283 A (攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 参见说明书第[0005]-[0017], [0028]-[0032], [0067]	1-16	A	GB 756943 A (REYNOLDS METALS CO) 1956年 9月 12日 (1956 - 09 - 12) 参见全文	1-16	A	GB 2527266 A (METALYSIS LTD) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 参见全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 109023431 A (成都先进金属材料产业技术研究院有限公司) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 参见权利要求1-10	1-16																		
Y	CN 107868964 A (攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司) 2018年 4月 3日 (2018 - 04 - 03) 参见说明书第[0033]-[0042]段	1-16																		
Y	CN 105088283 A (攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 参见说明书第[0005]-[0017], [0028]-[0032], [0067]	1-16																		
A	GB 756943 A (REYNOLDS METALS CO) 1956年 9月 12日 (1956 - 09 - 12) 参见全文	1-16																		
A	GB 2527266 A (METALYSIS LTD) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 参见全文	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 “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 2019年 11月 15日		国际检索报告邮寄日期 2019年 11月 26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 曹东方 电话号码 86-(010)-62084555																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/103335

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	109023431	A	2018年 12月 18日	无	
CN	107868964	A	2018年 4月 3日	无	
CN	105088283	A	2015年 11月 25日	CN 105088283 B	2018年 5月 11日
GB	756943	A	1956年 9月 12日	无	
GB	2527266	A	2015年 12月 23日	GB 201403089 D0	2014年 4月 9日