(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 3 月 19 日 (19.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/052314 A1

(51) 国际专利分类号:
C22C 30/00 (2006.01) *C22C 1/03* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/092753

(22) 国际申请日: 2019 年 6 月 25 日 (25.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811048915.4 2018年9月10日 (10.09.2018) CN

(71) 申请人: 东 北 大 学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中 国 辽 宁 省 沈 阳 市 和 平 区 文 化 路 三 巷 11 号 行 政 楼, Liaoning 110819 (CN)。

(72) 发明人: 徐丹(XU, Dan); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号行政楼, Liaoning 110819 (CN)。
林小娉(LIN, Xiaoping); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号行政楼, Liaoning 110819 (CN)。
黄铎(HUANG, Duo); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号行政楼, Liaoning 110819 (CN)。
权力伟(QUAN, Liwei); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号行政楼, Liaoning 110819 (CN)。
陈达平(CHEN, Daping); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号行政楼, Liaoning 110819 (CN)。
申睿(SHEN, Rui); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号行政楼, Liaoning 110819 (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,

(54) **Title:** HIGH-STRENGTH, HIGH-TOUGHNESS, AND HIGH-HARDNESS MAGNESIUM-BASED HIGH-ENTROPY ALLOY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金及制备方法

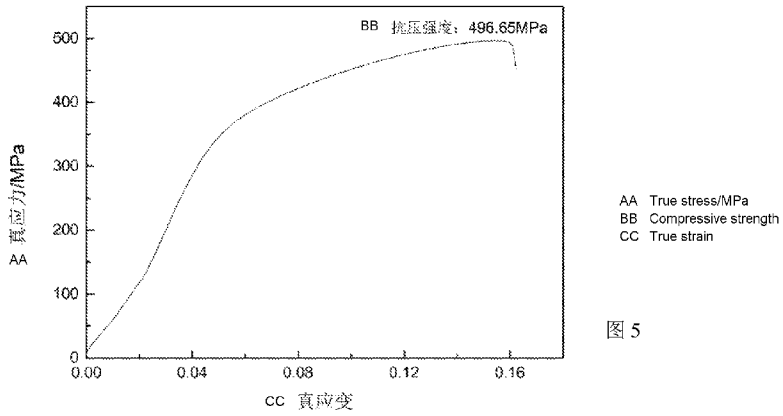


图 5

(57) **Abstract:** A high-strength, high-toughness, and high-hardness magnesium-based high-entropy alloy and a preparation method therefor; based on Mg, the main elements Al, Gd, Y, and Zn that are beneficial for the strengthening and hardening of magnesium alloys were selected to develop a high-strength, high-toughness, and high-hardness magnesium-based high-entropy alloy and a preparation method therefor. The engineering stress-strain curve of the magnesium-based high-entropy alloy has obvious processing hardening characteristics, the micro-hardness being HV103.3-HV123.7, the room temperature tensile strength being 458.01-496.65 MPa, and the post-breaking compression ratio being 14.83-17.28%; the preparation method is simple and the conditions easy to control.

(57) 摘要: 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金及制备方法，以Mg为基，选取对镁合金增强、增硬有益的主要元素Al、Gd、Y和Zn，开发出高强韧性、高硬度的镁基高熵合金及其制备方法。镁基高熵合金，其工程应力-应变曲线具有明显的加工硬化特征，显微硬度为HV103.3～HV123.7，室温抗拉强度为458.01～496.65MPa，断后压缩率为14.83～17.28%，并且制备方法简单、条件易控制。

WO 2020/052314 A1

[见续页]

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

发明名称：一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于合金技术领域，涉及一种基于高熵合金思想设计的具有高强韧性、高硬度MgAlGdYZn镁基高熵合金及制备方法。

背景技术

[0002] 镁合金作为工程应用中最轻的金属结构材料，具有比强度高、比刚度高、阻尼性能好的特点，广泛应用于航空、航天、通讯、汽车等行业。但铸造镁合金强度较低，即便是强度最高的Mg-Ga-Y-Zn铸造合金，其强度也仅在350~380MPa，延伸率在9~12%，硬度低于100HV。镁合金的绝对强度、硬度不足，已成为镁合金研究领域的一个瓶颈。

[0003] 目前提高镁合金强度与韧性的主要方法是多元合金化，通过固溶强化等提高镁合金的性能，但往往会形成化合物相，它们可削弱合金元素的固溶度效应，也恶化了合金的塑性。

[0004] 20世纪90年代，叶均蔚打破传统的合金设计理念，首次在CoCrFeNiCu系合金中提出高熵合金的概念：此合金须具有五个及五个以上主要元素，且每个主元素原子百分比应介于5%至35%，而每个次要元素则小于5%（J.M. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Adv. Eng. Mat. 6(2004)299-303.）。目前，高熵合金主要围绕Fe基、Co基和Al基等展开的（张博文. FeCrVTi基高熵合金微观组织及性能研究[D].合肥工业大学,2017.）（房伟峰. CuCrFeNiMn基高熵合金的微观组织和耐腐蚀性能研究[D].郑州大学,2014.），关于镁基的研究报道极少。近年来，李锐等（李锐.高锰含量镁锰中间合金及高熵镁合金制备工艺与性能研究[D].重庆大学,2009. DOI:10.7666/d.y1666537.）首次利用高混合熵的概念设计了$Mg_x(MnAlZnCu)_{100-x}$合金，研究表明$Mg_x(MnAlZnCu)_{100-x}$系合金最高硬度可达440HV，最高抗压强度为490MPa，但合金的断后压缩率均小于3%，为典型的脆性材料

。R. Li等人（R. Li et al. Microstructure and Mechanical Properties of MgMnAlZnCu High Entropy Alloy Cooling in Three Conditions[J]. Materials Science Forum, Vol. 686, pp. 235-241, 2011.）采用等原子比和高熵混合思想设计了MgMnAlZnCu合金，合金具有较高的抗压强度（428MPa-450MPa）和硬度（431HV-467HV）但塑性差（3.29%-5.53%）。尹可心等（尹可心,武保林.高熵合金Al7Mg3.6Cu1.2Zn7Ti1.2的制备与组织结构分析[J].沈阳航空航天大学学报,2015,32(3):25-30.）制备出了$Al_{7}Mg_{3.6}Cu_{1.2}Zn_{7}Ti_{1.2}$含镁高熵合金，抗压强度可高达到572. 89MPa，但其脆性依然较大，其断后压缩率为5.56%。可见，目前所公开报道的镁基高熵合金同Fe基、Co基一样，均为脆性材料。高混合熵合金脆性大成为其应用的一个瓶颈。因此利用高熵合金概念设计新型镁合金，在提高镁合金强硬性的同时，提高镁合金塑韧性就成为目前亟待解决的关键问题。

发明概述

技术问题

[0005] 本发明的目的是提供一种基于高熵合金思想设计的镁基合金及制备方法。通过向镁中加入四种金属元素形成固溶体，获得具有高强韧性、高硬度的镁基高熵合金，并且该镁基高熵合金的制备方法简单、条件易控制。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明的具体技术方案为：

[0007] 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金，该镁基高熵合金包含Mg、Al、Gd、Y、Zn五种元素，各组分原子百分比（at.%）为：Mg:30~35%、Al:20~25%、Gd:15~20%、Y:10~15%、Zn:10~15%。

[0008] 上述镁基高熵合金，其显微硬度为HV103.3~HV123.7，室温抗压强度为458.01~496.65MPa，断后压缩率为14.83~17.28%。

[0009] 上述一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，包括如下步骤：

[0010] （1）熔炼：根据镁基高熵合金中各成分的目标含量，取纯度为99.9wt.%的Al锭、纯度为99.9wt.%的Zn锭、Mg-30Y中间合金和Mg-30Gd中间合金，置于真空熔炼炉的坩埚中进行熔炼，保温搅拌混合均匀，得到合金液体；

[0011] （2）浇铸：将合金液体浇注到带有水冷系统的石墨铸型中，冷却至室温后从石墨铸型中取出合金铸锭即得。

[0012] 上述的镁基高熵合金的制备方法中，所述步骤（1）中使用真空熔炼炉进行熔炼时真空度为0.024Pa，熔化温度为740~820℃，保温时间为15~20min。

[0013] 上述的镁基高熵合金的制备方法中，所述步骤（2）中合金液体浇注的温度为700~780℃。

[0014] 上述的镁基高熵合金的制备方法中，所述步骤（2）中水冷系统温度恒温为20℃。

[0015] 本发明以提高镁合金强韧性为目的，基于高熵合金材料成分设计新思想，以Mg为基，主元元素包含Al、Gd、Y和Zn与Mg具有明显“固溶度效应”、且对镁合金增强、增硬有益的合金元素，开发出高强韧性、高硬度的镁基高熵合金。

[0016] 本发明中，各金属组元熔化后在搅拌作用下混合均匀。高熵合金组元众多，混合熵大，由吉布斯自由能方程ΔG=ΔH-TΔS可以看出，高熵效应能显著降低熔体系统的自由能ΔG，使各元素处于混合状态时比形成金属间化合物更加稳定。因此熔体快速凝固后，不产生复杂的金属间化合物，而形成原子堆垛紧密的固溶体结构；虽然各组元密度不同，但来不及产生宏观偏析，从而保证了显微结构和宏观成分的均匀性。

发明的有益效果

有益效果

[0017] 本发明的有益效果是：

[0018] 本发明在镁合金设计成分上进行突破，改变以往只添加2-3种元素来改善性能。基于高熵合金设计理念，添加四种或四种元素以上，利用高熵效应形成固溶体，产生固溶强化，提高了镁合金的整体性能，得到了显微硬度为HV101.4~HV128.4，室温抗压强度为458.01~496.65MPa，断后压缩率为14.83~17.28%的镁基高熵合金。

对附图的简要说明

附图说明

[0019] 图1是实施例1的金相照片：(a) 100x,(b)200x,(c)500x,(d)1000x；

[0020] 图2是实施例2的金相照片：(a) 100x,(b) 200x,(c)500x,(d) 1000x；

[0021] 图3是实施例3的金相照片：(a) 100x,(b) 200x,(c)500x,(d) 1000x；

[0022] 图4是实施例4的金相照片：(a) 100x,(b) 200x,(c)500x,(d) 1000x；

[0023] 图5是实施例1室温下工程应力-应变曲线图；

[0024] 图6是实施例2室温下工程应力-应变曲线图；

[0025] 图7是实施例3室温下工程应力-应变曲线图；

[0026] 图8是实施例4室温下工程应力-应变曲线图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0027] 实施**例1**：

[0028] 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，包括以下步骤：按镁基高熵合金中原子百分比（at.%）Mg:35%、Al:25%、Gd:20%、Y:10%、Zn:10%，取纯度为99.9wt.%的Al锭5.43g和Zn锭5.26g、Mg-30Y中间合金23.85g和Mg-30Gd中间合金84.36g置于坩埚中进行熔炼。熔化温度为760℃（保温15min），浇铸温度为740℃。将合金液体浇铸到石墨铸型中（水冷），得到$Mg_{35}Al_{25}Gd_{20}Y_{10}Zn_{10}$合金铸锭。所得合金铸锭通过显微硬度计测定（载荷29.42N，保压时间10秒），硬度为HV115.6。所得合金铸锭通过UTM-5305电子万能试验机压缩测定，室温抗压强度为496.65MPa、延伸率15.42%。

[0029] 实施**例2**：

[0030] 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，包括以下步骤：按镁基高熵合金中原子百分比（at.%）Mg:35%、Al:20%、Gd:20%、Y:10%、Zn:15%，取纯度为99.9wt.%的Al锭4.21g和Zn锭7.65g、Mg-30Y中间合金23.13g和Mg-30Gd中间合金81.83g置于坩埚中进行熔炼。熔化温度为760℃（保温15min），浇铸温度为740℃。将合金液体浇铸到石墨铸型中（水冷），得到$Mg_{35}Al_{20}Gd_{20}Y_{10}Zn_{15}$合金铸锭。所得合金铸锭通过显微硬度计测定（载荷29.42N，保压时间10秒），硬度为HV103.3。所得合金铸锭通过UTM-5305电子万能试验机压缩测定，室温抗压强度为481.48MPa、延伸率17.28%。

[0031] 实施**例3**：

[0032] 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，包括以下步骤：按镁基高熵合金中原子百分比（at.%）Mg:30%、Al:25%、Gd:20%、Y:15%、Zn:10%，取纯度为99.9wt.%的Al锭4.128g和Zn锭4.002g、Mg-30Y中间合金27.20g和Mg-30Gd中间合金64.16g置于坩埚中进行熔炼。熔化温度为760℃（保温15min），浇铸温度为740℃。将合金液体浇铸到石墨铸型中（水冷），得到$Mg_{30}Al_{25}Gd_{20}Y_{15}Zn_{10}$合金铸锭。所得合金铸锭通过显微硬度计测定（载荷29.42N，保压时间10秒），硬度为HV123.7。所得合金铸锭通过UTM-5305电子万能试验机压缩测定，室温抗压强度为458.23MPa、延伸率16.35%。

[0033] 实施**例4**：

[0034] 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，包括以下步骤：按镁基高熵合金中原子百分比（at.%）Mg:35%、Al:25%、Gd:15%、Y:15%、Zn:10%，取纯度为99.9wt.%的Al锭5.744g和Zn锭5.568g、Mg-30Y中间合金37.86g和Mg-30Gd中间合金66.96g置于坩埚中进行熔炼。熔化温度为760℃（保温15min），浇铸温度为740℃。将合金液体浇铸到石墨铸型中（水冷），得到$Mg_{35}Al_{25}Gd_{15}Y_{15}Zn_{10}$合金铸锭。所得合金铸锭通过显微硬度计测定（载荷29.42N，保压时间10秒），硬度为HV111.4。所得合金铸锭通过UTM-5305电子万能试验机压缩测定，室温抗压强度为458.01MPa、延伸率14.83%。

权利要求书

[权利要求 1] 一种高强韧性高硬度的镁基高熵合金，其特征在于，该镁基高熵合金由Mg、Al、Gd、Y、Zn五种元素组成，各组分原子百分比（at.%）为：Mg:30~35%、Al:20~25%、Gd:15~20%、Y:10~15%、Zn:10~15%。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述高强韧性高硬度的镁基高熵合金，其特征在于，该镁基高熵合金显微硬度为HV103.3~HV123.7，室温抗压强度为458.01~496.65MPa，断后压缩率为14.83~17.28%。

[权利要求 3] 权利要求1或2所述高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，其特征在于，包括如下步骤:

（1）熔炼：根据镁基高熵合金中各成分的目标含量，取纯度为99.9wt.%的Al锭、纯度为99.9wt.%的Zn锭、Mg-30Y中间合金和Mg-30Gd中间合金，置于真空熔炼炉的坩埚中进行熔炼，保温搅拌混合均匀，得到合金液体;

（2）浇铸：将合金液体浇注到带有水冷系统的石墨铸型中，冷却至室温后从石墨铸型中取出合金铸锭即得。

[权利要求 4] 根据权利要求3所述高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中使用真空熔炼炉进行熔炼时真空度为0.024Pa，熔化温度为740~820℃，保温时间为15~20min。

[权利要求 5] 根据权利要求3或4所述高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中合金液体浇注的温度为700~780℃。

[权利要求 6] 根据权利要求3或4所述高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中水冷系统温度恒温为20℃。

[权利要求 7] 根据权利要求5所述高强韧性高硬度的镁基高熵合金制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中水冷系统温度恒温为20℃。

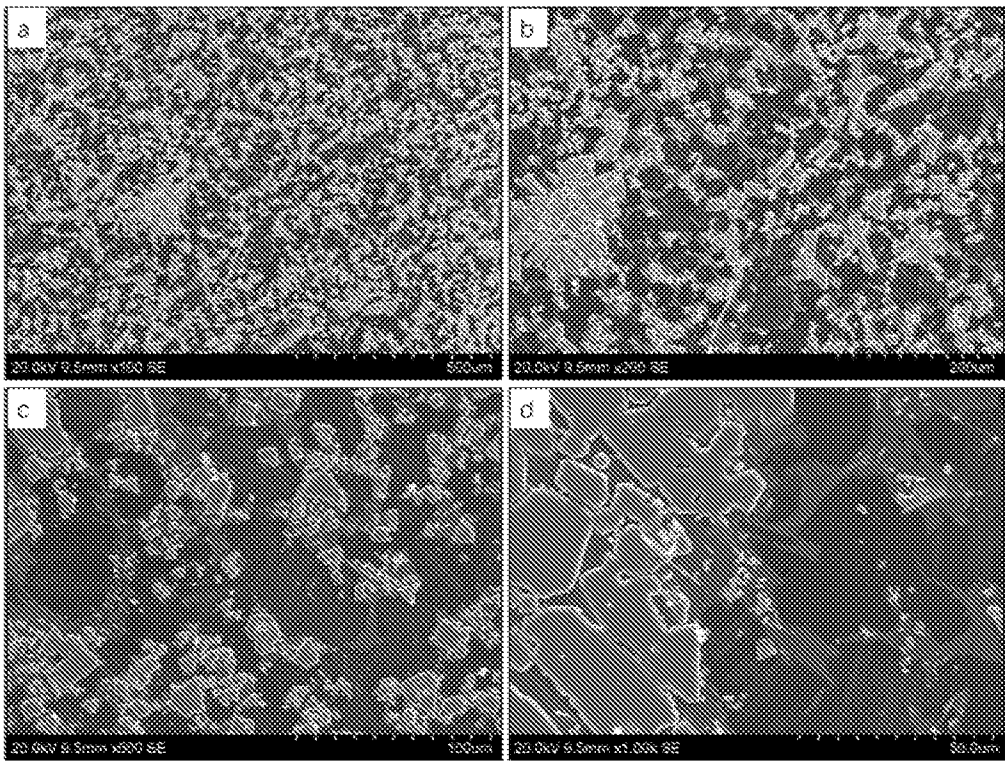


图 1

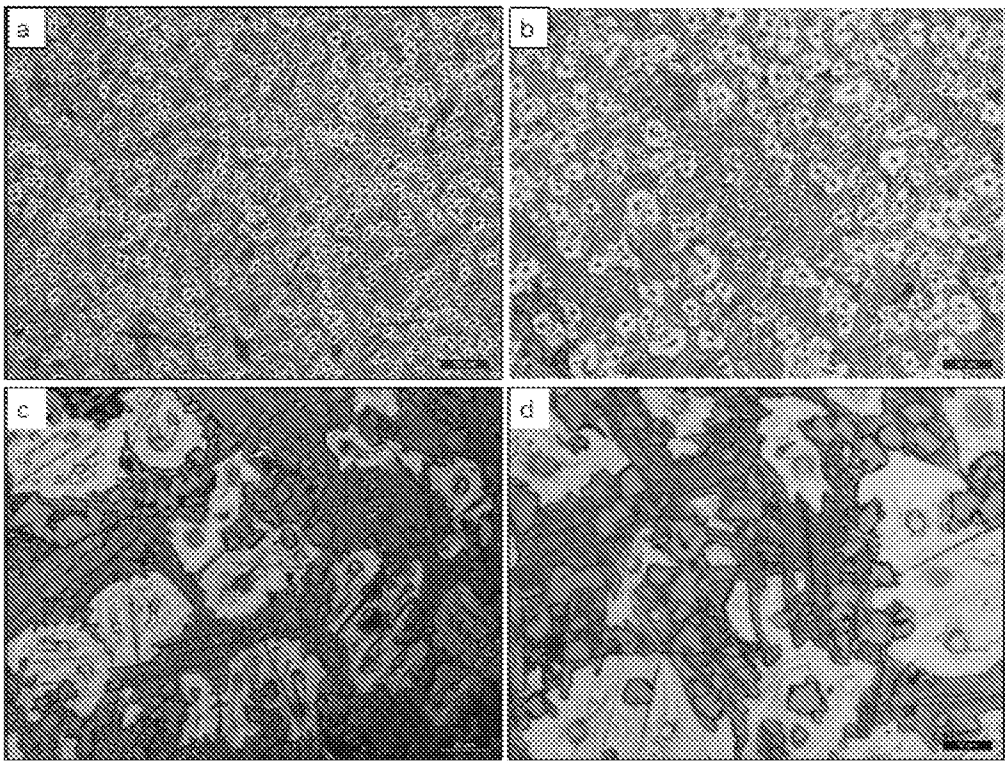


图 2

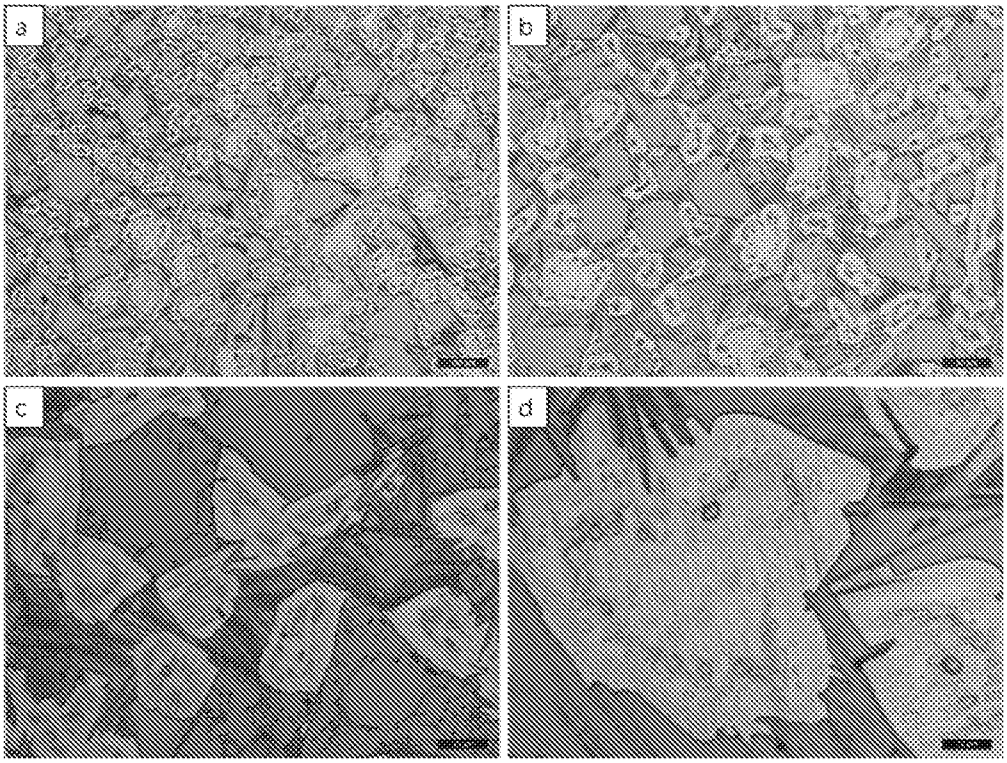


图 3

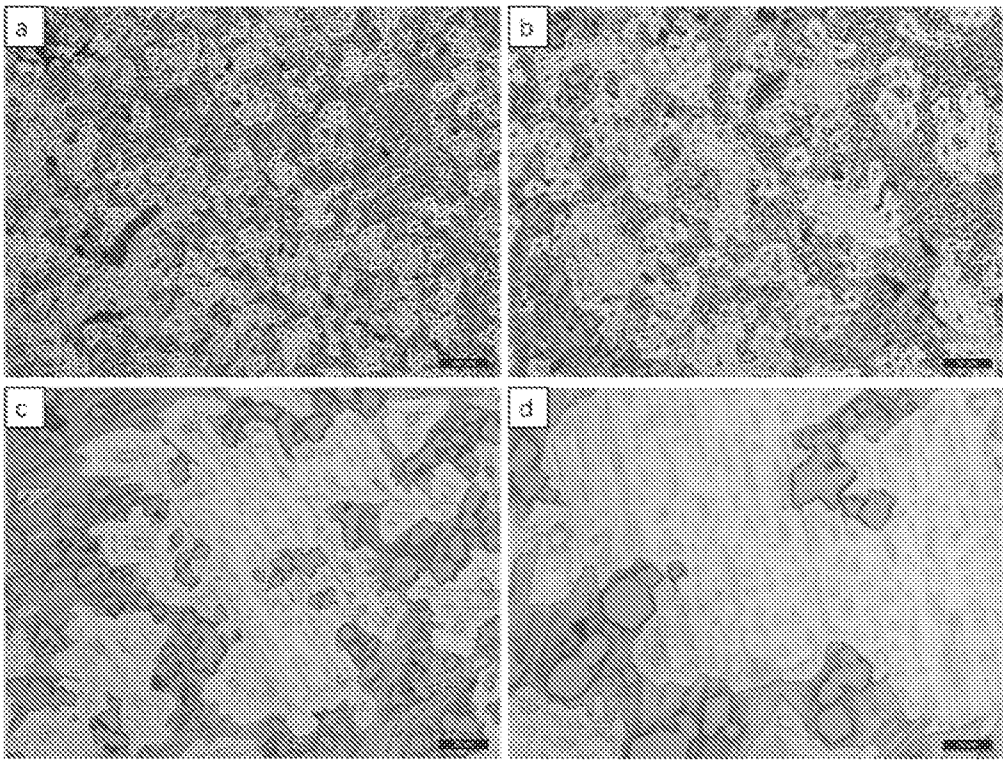


图 4

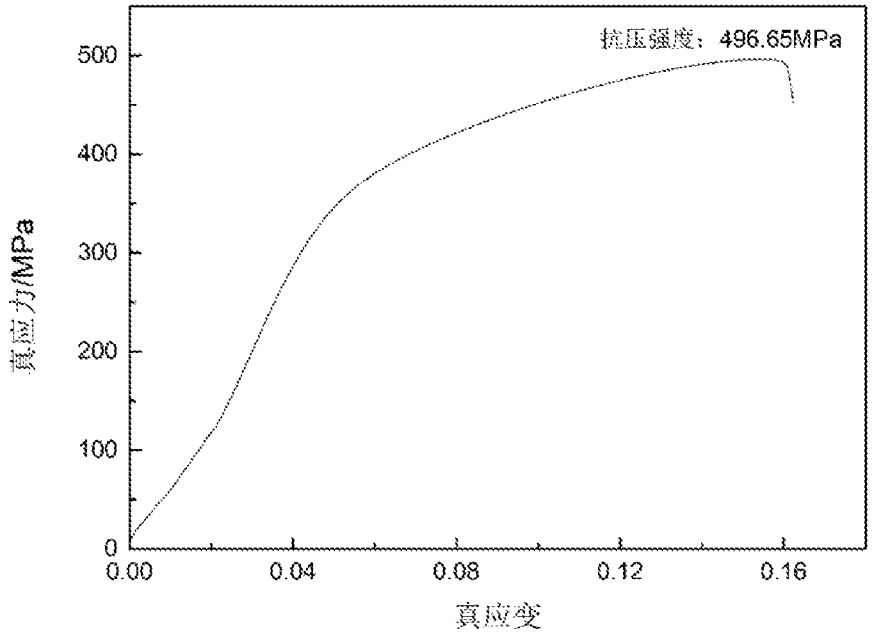

抗压强度：496.65MPa
500
400
300
200
100
0
0.00
0.04
0.08
0.12
0.16
真应力/MPa
真应变

图 5

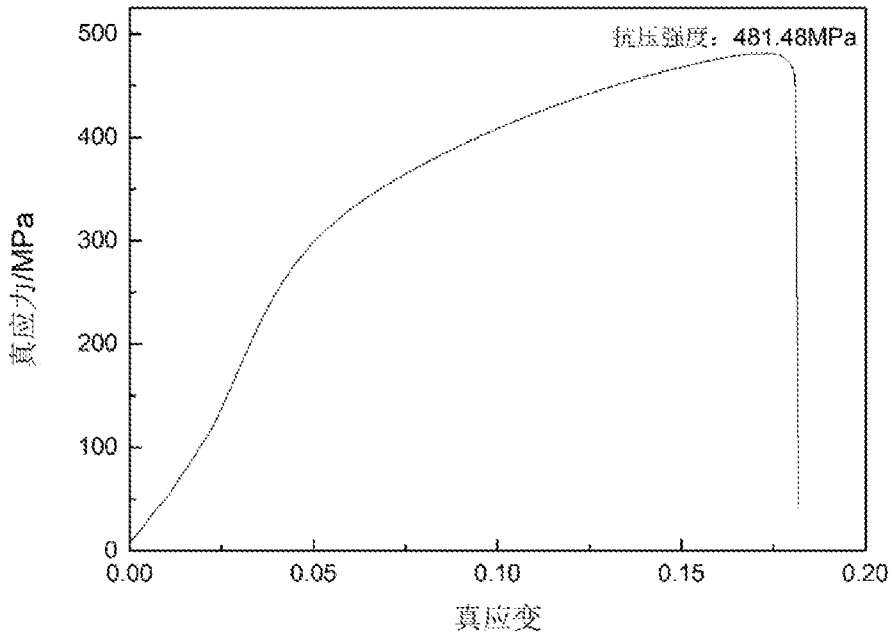

抗压强度：481.48MPa
500
400
300
200
100
0
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
真应力/MPa
真应变

图 6

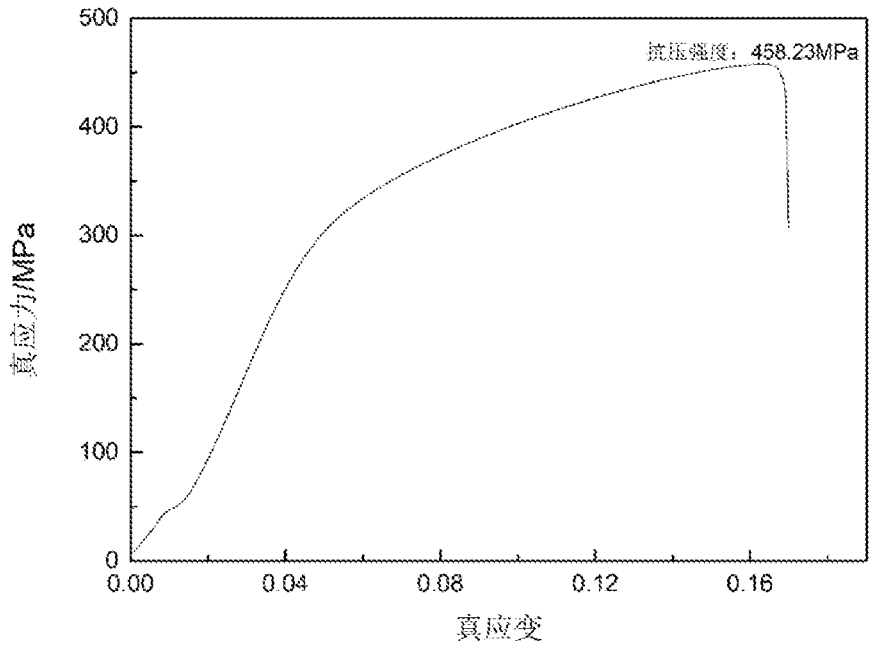

抗压强度：458.23MPa
真应力/MPa
真应变
500
400
300
200
100
0
0.00
0.04
0.08
0.12
0.16

图 7

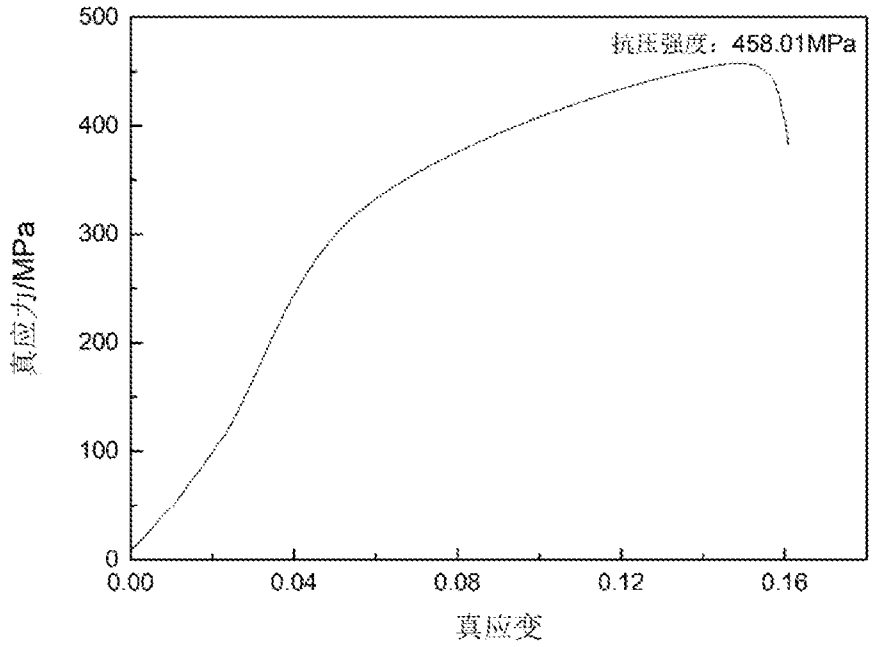

抗压强度：458.01MPa
真应力/MPa
真应变
500
400
300
200
100
0
0.00
0.04
0.08
0.12
0.16

图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/092753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 30/00(2006.01)i; C22C 1/03(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

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; GBTXT; EPTXT; KRTXT; USTXT; WOTXT; JPTXT: 镁, 铝, 钆, 钇, 锌, 稀土, 合金, 熵, 摩尔比, 原子比, Mg, magnesium, Al, Alumin?um, Gd, gadolinium, Y, yttrium, Zn, Zinc, RE, rare w earth, entropy, atomic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109082582 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 25 December 2018 (2018-12-25) claims 1-7	1-7
A	CN 107099713 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 29 August 2017 (2017-08-29) claims 1-10	1-7
A	CN 101824572 A (YANGZHOU HONGFU ALUMINUM CO., LTD. ET AL.) 08 September 2010 (2010-09-08) claims 1-4	1-7
A	CN 108085548 A (YUAN, YINHONG) 29 May 2018 (2018-05-29) claims 1-10	1-7
A	CN 107312989 A (HOHAI UNIVERSITY) 03 November 2017 (2017-11-03) claims 1-9	1-7
A	CN 104372225 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 25 February 2015 (2015-02-25) claims 1-10	1-7
A	US 10260130 B2 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY ET AL.) 16 April 2019 (2019-04-16) claims 1-11	1-7

☑ 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	Date of mailing of the international search report
09 September 2019	**24 September 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011195929 A (KUMAMOTO UNIVERSTY) 06 October 2011 (2011-10-06) claims 1-9	1-7
A	CN 107460386 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 12 December 2017 (2017-12-12) claims 1-10	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/092753

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109082582	A	25 December 2018	None			
CN	107099713	A	29 August 2017	CN	107099713	B	31 July 2018
CN	101824572	A	08 September 2010	CN	101824572	B	07 December 2011
CN	108085548	A	29 May 2018	None			
CN	107312989	A	03 November 2017	CN	107312989	B	04 September 2018
CN	104372225	A	25 February 2015	CN	104372225	B	22 February 2017
US	10260130	B2	16 April 2019	EP	2557188	A4	05 April 2017
				US	2015307970	A1	29 October 2015
				CN	102822366	A	12 December 2012
				WO	2011125887	A1	13 October 2011
				EP	2557188	B1	13 June 2018
				CN	104762543	B	10 May 2019
				CN	104762543	A	08 July 2015
				US	2013142689	A1	06 June 2013
				EP	2557188	A1	13 February 2013
				JP	WO2011125887	A1	11 July 2013
				JP	5581505	B2	03 September 2014
JP	2011195929	A	06 October 2011	JP	5866639	B2	17 February 2016
CN	107460386	A	12 December 2017	None			

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2019/092753

A. 主题的分类

C22C 30/00(2006.01)i; C22C 1/03(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

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;GBTXT;EPTXT;KRTXT;USTXT;WOTXT;JPTXT:镁，铝，钆，钇，锌，稀土，合金，熵，摩尔比，原子比，Mg，magnesium，Al，Alumin?um，Gd，gadolinium，Y，yttrium，Zn，Zinc，RE，rare w earth，entropy，atomic

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 109082582 A (东北大学) 2018年 12月 25日 (2018-12-25) 权利要求1-7	1-7
A	CN 107099713 A (东北大学) 2017年 8月 29日 (2017-08-29) 权利要求1-10	1-7
A	CN 101824572 A (扬州宏福铝业有限公司 等) 2010年 9月 8日 (2010-09-08) 权利要求1-4	1-7
A	CN 108085548 A (袁颖宏) 2018年 5月 29日 (2018-05-29) 权利要求1-10	1-7
A	CN 107312989 A (河海大学) 2017年 11月 3日 (2017-11-03) 权利要求1-9	1-7
A	CN 104372225 A (上海交通大学) 2015年 2月 25日 (2015-02-25) 权利要求1-10	1-7
A	US 10260130 B2 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY 等) 2019年 4月 16日 (2019-04-16) 权利要求1-11	1-7

☑ 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	国际检索报告邮寄日期
2019年 9月 9日	2019年 9月 24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 李志鹏 电话号码 86-(10)-53962801

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/092753

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	JP 2011195929 A (UNIVERSITY KUMAMOTO) 2011年 10月 6日 (2011 - 10 - 06) 权利要求1-9	1-7
A	CN 107460386 A (上海交通大学) 2017年 12月 12日 (2017 - 12 - 12) 权利要求1-10	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/092753

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	109082582	A	2018年 12月 25日	无			
CN	107099713	A	2017年 8月 29日	CN	107099713	B	2018年 7月 31日
CN	101824572	A	2010年 9月 8日	CN	101824572	B	2011年 12月 7日
CN	108085548	A	2018年 5月 29日	无			
CN	107312989	A	2017年 11月 3日	CN	107312989	B	2018年 9月 4日
CN	104372225	A	2015年 2月 25日	CN	104372225	B	2017年 2月 22日
US	10260130	B2	2019年 4月 16日	EP	2557188	A4	2017年 4月 5日
				US	2015307970	A1	2015年 10月 29日
				CN	102822366	A	2012年 12月 12日
				WO	2011125887	A1	2011年 10月 13日
				EP	2557188	B1	2018年 6月 13日
				CN	104762543	B	2019年 5月 10日
				CN	104762543	A	2015年 7月 8日
				US	2013142689	A1	2013年 6月 6日
				EP	2557188	A1	2013年 2月 13日
				JP	WO2011125887	A1	2013年 7月 11日
				JP	5581505	B2	2014年 9月 3日
JP	2011195929	A	2011年 10月 6日	JP	5866639	B2	2016年 2月 17日
CN	107460386	A	2017年 12月 12日	无			