

一类合金粉及其制备方法 with 用途

技术领域

本发明涉及金属材料技术领域，特别是涉及一类合金粉及其制备方法 with 用途。

背景技术

微纳米粒径的金属粉体，由于具有特殊的表面效应、量子尺寸效应，量子隧道效应以及库仑阻塞效应等，在光学、电学、磁学、催化等方面表现出诸多与传统材料不同的奇特性能，因此被广泛地应用于光电子器件、吸波材料、高效催化剂等多个领域。

目前，金属粉体的制备方法从物质的状态分有固相法、液相法和气相法。固相法主要有机械粉碎法、超声波粉碎法、热分解法、爆炸法等。液相法主要有沉淀法、醇盐法、羰基法、喷雾热干燥法、冷冻干燥法、电解法、化学凝聚法等。气相法主要有气相反应法、等离子体法、高温等离子体法、蒸发法、化学气相沉积法等。虽然金属粉末的制备方法有很多种，但每种方法都有一定的局限性。例如，液相法的缺点是产量低、成本高和工艺复杂等。机械法的缺点是在制取粉末后存在分级困难的问题，且产品的纯度、细度和形貌均难以保证。旋转电极法和气体雾化法是目前制备高性能金属及合金粉末的主要方法，但生产效率低，超细粉末的收得率不高，能耗相对较大；气流磨法、氢化脱氢法适合大批量工业化生产，但对原料金属和合金的选择性较强。此外，金属粉或者合金粉的杂质含量，尤其是氧含量，对其性能具有极大的影响。目前，主要通过控制原料纯度与真空度的方法来控制金属粉或者合金粉的杂质含量，成本高昂。因此，开发新的高纯金属粉体材料的制备方法，具有重要的意义。

发明内容

基于此，有必要针对上述技术问题，提供一种工艺简单、成本低，易于操作的高纯合金粉体材料的制备方法。

为解决上述技术问题，本发明的技术方案是：

一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，其特征在于，通过合金熔体凝固制备，其构成包括初始合金凝固过程中内生析出的弥散颗粒相与包覆弥散颗粒的基体相，两者分别对应于所述内生合金粉与所述包覆体；所述内生合金粉的元素组成主要为 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ ，所述包覆

体的元素组成主要为 Ab_2Tc_2 ，其中 M 与 A 均包含一种或多种金属元素，T 为包括氧元素在内的杂质元素， a_1, b_1, c_1, b_2, c_2 分别代表相应元素组成的原子百分比含量，且 $a_1+b_1+c_1=100\%$ ， $b_2+c_2=100\%$ ， $c_2>c_1>0$ ， $b_1>0$ ；所述内生合金粉的熔点高于所述包覆体的熔点；所述内生合金粉 $Ma_1Ab_1Tc_1$ 中固溶有 A 元素；所述 M 与所述 A 之间包含一组或多组不形成金属间化合物的 M^1-A^1 元素组合，其中， M^1 代表 M 中的任意一种元素， A^1 代表 A 中的任意一种元素，且 M 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 M^1 元素构成，A 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 A^1 元素构成，使得所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料完全熔化后重新凝固仍不生成由 M 中主体元素与 A 中主体元素组成的金属间化合物，而是生成所述内生合金粉 $Ma_1Ab_1Tc_1$ 与所述包覆体 Ab_2Tc_2 。

补充说明：T 为包括氧元素在内的杂质元素，是指 T 为杂质元素，且 T 包括 O 元素；

所述初始合金熔体的凝固方式包括普通铸造、连铸、熔体甩带、熔体抽拉等方法。所述内生合金粉的颗粒大小与初始合金熔体的凝固速率有关。一般来说，内生合金粉的颗粒粒径大小与初始合金熔体的凝固速率成负相关的关系，即：初始合金熔体的凝固速率越大，内生合金粉的颗粒粒径就越小。

进一步地，所述初始合金熔体的凝固方式不包括雾化制粉技术所对应的凝固方式；

补充说明：所述初始合金熔体的凝固速率范围为 $0.001K/s \sim 10^8K/s$ ；

进一步地，所述初始合金熔体的凝固速率范围包括 $0.001K/s \sim 10^7K/s$ ；

进一步地，所述内生合金粉的粒径范围包括 $3nm \sim 10mm$ 。

补充说明：所述内生合金粉的粒径范围为 $3nm \sim 1mm$ ；

作为优选，所述内生合金粉的粒径范围为 $3nm \sim 500\mu m$ ；

作为优选，所述内生合金粉的粒径范围为 $3nm \sim 99\mu m$ ；

作为优选，所述内生合金粉的粒径范围为 $3nm \sim 25\mu m$ ；

作为优选，所述内生合金粉的粒径范围为 $3nm \sim 10\mu m$ ；

进一步地，所述内生合金粉的颗粒形状不限，可包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒条形中的至少一种；当颗粒形状为棒条形时，颗粒的大小特指棒条横截面的直径尺寸。

所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的形状与凝固方式相关：当凝固方式为连续铸造时，其形状一般主要为板条状；当凝固方式为熔体甩带时，其形状一般主要为条带状或薄板状；当凝固方式为熔体抽拉时，其形状一般主要为丝状。当凝固速率越高时，获得的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的横截面就越薄、越细、越窄；反之，其横截面就越厚、越粗、越宽；

进一步地，所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的形状不包括雾化制粉技术所对应的产品的粉末状；

进一步地，当所述初始合金熔体通过包括熔体甩带的方式凝固，且凝固速率为 $100\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$ 时，可以获得厚度约为 $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料条带，所包含内生合金粉的粒径范围为 $3\text{nm}\sim 200\mu\text{m}$ 。

进一步地，当所述初始合金熔体通过包括普通铸造或者连铸的方式凝固，且凝固速率为 $0.001\text{K/s}\sim 100\text{K/s}$ 时，可以获得三维尺度方向上至少有一维的尺寸超过 5mm 块体状由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，所包含内生合金粉的粒径范围为 $200\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 。

补充说明：进一步地，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为条带状，且条带厚度为 $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ ；

进一步地，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为条带状，且条带厚度为 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ；

进一步地，所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量下限为 1% ，上限为满足所述内生合金粉可以弥散分布于所述包覆体中对应的体积百分比含量。

当考虑包覆体中都够包覆多少弥散分布的内生合金粉时，需要通过内生合金粉的体积百分比含量来准确评价，因为体积相互关系与内生合金粉能否弥散分布直接相关。所述体积百分比含量可以通过各元素的密度、原子量等关系和原子百分比含量进行换算。当包覆体基体元素为大原子元素时，基体可以通过较小的原子百分比含量获得较高的体积百分比含量，从而显著增加所能够包覆的内生合金粉的含量。如原子百分比组成为 $\text{Ce}_{50}\text{Ti}_{50}$ 的合金熔体，Ce 与 Ti 的重量百分比含量分别为 $74.53\text{ wt}\%$ 与 $25.47\text{ wt}\%$ ，结合两者密度分别为 6.7 g/cm^3 与 4.5 g/cm^3 ，可以计算得到 Ce、Ti 在原子百分比含量为 $\text{Ce}_{50}\text{Ti}_{50}$ 的熔体中的体积百分比含量分别为 $66\text{ vol}\%$ 与 $34\text{ vol}\%$ 。如果 Ti 从熔体中析出，不考虑固溶与杂质情况下，其体积百分比含量仍约为 $34\text{ vol}\%$ 。说明即使 Ce-Ti 合金中 Ti 的原子百分比含量超过 50% ，其体积百分比含量仍然可以显著低于 50% ，从而有利于获得弥散分布的 Ti 颗粒。

由于所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的应用主要还是在于其中内生合金粉的应用效果，后续还需要去除包覆体。因此，当内生合金粉体积百分比含量低于 1% 时，将会极大造成包覆体材料的浪费，失去材料应用的实际意义。

由于不同的合金体系，不同的凝固速率，其生成的内生合金粉的大小形貌也不同。比如，当冷速较快，内生合金粉主要为细小的球形或近球形纳米粉时，其颗粒的生长程度有限，颗粒之间容易保持一定的空间与距离，在保证内生合金粉弥散分布的情况下，其可以达到较高

的体积百分比含量；当冷速较低，内生合金粉主要为粗大的树枝晶时，其颗粒的生长很充分，且不同颗粒生长过程中容易相遇、合并、缠结，在保证内生枝晶合金颗粒弥散分布的情况下，内生枝晶合金粉只能达到相对较低的体积百分比含量。

作为优选，所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量范围为 5%~50%；

作为进一步优选，所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量范围为 5%~40%；优选后的下限保证了经济性，优选后的上限充分确保了所述内生合金粉可以弥散分布于所述包覆体中。

所述内生合金粉从所述初始熔体中凝固析出，根据形核长大理论，无论是刚刚形核长大的近球形纳米颗粒，还是充分长大的微米级树枝晶颗粒，其晶体生长都具有固定的取向关系，从而使得析出的单个颗粒均主要由一个单晶构成。

当所述内生合金粉体积百分含量较高时，在单晶颗粒的内生析出过程中，不排除有两个或两个以上颗粒合并的情况。如果两个或两个以上单晶颗粒仅仅软团聚、相互吸附、或者仅少许部位接触连接在一起，没有像多晶材料那样通过正常晶界充分结合成一个颗粒，其仍然为两个单晶颗粒。其特点是，在后续过程去除包覆体后，这些单晶颗粒可以轻易地通过包括超声分散处理、气流磨碎化等技术等分开。而正常的韧性金属多晶材料，则难以通过包括超声分散处理、气流磨碎化等技术将晶界分开。

作为优选，所述内生合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 60%。

作为进一步优选，所述内生合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 75%。

作为进一步优选，所述内生合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 90%。

补充说明：所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中，内生合金粉与包覆体均为晶态；

所述内生合金粉的元素组成主要为 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ ，所述包覆体的元素组成主要为 $A_{b2}T_{c2}$ ，其中 M 与 A 均包含一种或多种金属元素，T 为包括氧元素在内的杂质元素，其中 $a1$ ， $b1$ ， $c1$ ， $b2$ ， $c2$ 分别代表相应元素组成的原子百分比含量，且 $a1+b1+c1=100\%$ ， $b2+c2=100\%$ ；

通过元素的原子百分比含量来表征各元素的组成，可以通过物质的量的概念准确地表达元素含量的增减变化，比如杂质元素的增减与变化。如果采用元素的质量百分比含量（或 ppm 概念）来表征各个元素的含量，由于各元素原子量的不同，则容易产生错误的结论。举例来说，如原子百分比含量为 $Ti_{45}Gd_{45}O_{10}$ 的合金，包含 100 个原子，O 的原子百分比含量为 10 at%。

将这 100 原子分成 $Ti_{45}O_4$ (原子百分比组成为 $Ti_{91.8}O_{8.2}$) 与 $Gd_{45}O_6$ (原子百分比组成为 $Gd_{88.2}O_{11.8}$) 两部分, $Gd_{45}O_6$ 中氧的原子百分比含量增为 11.8 at%, $Ti_{45}O_4$ 中氧的原子百分比含量减为 8.2 at%, 可以很准确地表达 Gd 中富集了 O。但若采用 O 的质量百分比含量来衡量, $Ti_{45}Gd_{45}O_{10}$ 中 O 的质量百分比含量为 1.70 wt%, $Ti_{45}O_4$ 与 $Gd_{45}O_6$ 中 O 的质量百分比含量分别为 2.9 wt.% 与 1.34 wt.%, 将会得出 $Ti_{40}O_4$ 中 O 含量相比 $Gd_{40}O_6$ 中 O 含量明显增加的错误结论。

进一步地, 所述内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 的熔点高于所述包覆体 $A_{b2}T_{c2}$ 的熔点; 满足这一条件后, 初始合金凝固时其基体相最后凝固, 并包覆住内生合金粉。

进一步地, 所述所述内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 中固溶有 A 元素, 即 $0 < b_1$ 。

作为优选, $0 < b_1 \leq 15\%$; 即 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 中最多可以固溶有 15% 的 A 元素 (原子百分比含量)。根据具体合金熔体主体元素成分的不同、杂质含量的不同、以及凝固速率的不同, A 在 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中的固溶度也不同。一般来说, 当熔体凝固速率较高且形成较小的内生合金粉时, 如纳米粉时, 其可以固溶较多一些的 A 元素。

进一步地, 所述内生合金粉中含有一定量的杂质 T, 且所述内生合金粉中的 T 杂质元素含量低于所述包覆体对应 T 杂质元素的含量, 即 $c_2 > c_1 > 0$ 。这表明, 通过合金熔体凝固方式制备的所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料, 杂质元素将被富集在包覆体 $A_{b2}T_{c2}$ 中, 同时使 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉得到纯化。

进一步地, 所述 T 为包含氧在内的 O、H、N、P、S、F、Cl 等杂质元素, 且 $0 < c_1 \leq 1.5\%$ 。

补充说明: 也就是说, T 中包含 O, 且 O 的含量大于零; 上述所列 H、N、P、S、F、Cl 元素中具体某种元素不含有时其含量为零, 含有时其含量大于零; T 的含量即为 O、H、N、P、S、F、Cl 元素的总含量。

作为优选, 所述 T 为包含氧在内的 O、H、N、P、S、F、Cl 等杂质元素, 且 $0.01\% \leq c_1 \leq 1.5\%$ 。

所述 M 与 A 均包含一种或多种金属元素, M 与 A 的选择是制备所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的关键。为了确保所述合金熔体凝固过程中不会生成由 M 中主体元素与 A 中主体元素组成的金属间化合物, 而是生成所述内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 与所述包覆体 $A_{b2}T_{c2}$, M 与 A 需要满足如下关系:

所述 M 与所述 A 之间包含一组或多组不形成金属间化合物的 M^1-A^1 元素组合; 其中, M^1 代表 M 中的任意一种元素, A^1 代表 A 中的任意一种元素, 且 M 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 M^1 元素构成, A 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 A^1 元素构成。

进一步地, 在 M 或 A 中的, 当满足上述组合条件的各 M^1 元素或各 A^1 元素的原子百分

比含量分别占到 M 或 A 中的 30% 以上时, 可以称其分别为 M 或 A 中的主体元素。

进一步地, 当所述 M 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Ag 中的至少一种时, A 包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Ca、Li、Na、K、In、Pb、Zn 中的至少一种时, 可以满足合金熔体凝固过程中不会生成由 M 中主体元素与 A 中主体元素组成的金属间化合物。根据合金相图, 上述所列元素中, M 中任意一种元素都能在 A 中找到相应的不生成金属间化合物的 M^1-A^1 组合对, 如 Cr-Y、Ti-Ce、Fe-Mg、Co-K、Ni-Li、Mn-Mg、Cu-Li、Ag-Pb 组合对等。当 M 与 A 之间有多组 M^1-A^1 组合对时, 各 M^1 的集合与各 A^1 的集合仍会满足合金熔体凝固时不生成相应金属间化合物的条件。如 Ti-Ce、Ti-Gd、Nb-Ce、Nb-Gd 均满足 M^1-A^1 组合对条件, 则 (Ti-Nb)-(Ce-Gd) 仍会满足相应合金熔体凝固时不生成金属间化合物的组合对条件。此时, M 中主体元素包含 Ti、Nb; A 中主体元素包含 Ce、Gd。

此外, 当 M 中主体元素与 A 中主体元素满足一组或多组 M^1-A^1 组合对的条件, 如果 M 中还含有能够与 M 中主体元素 M^1 形成稳定的高熔点金属间化合物的元素 M^2 时, M^1 与 M^2 会形成高熔点稳定存在的 M^1-M^2 金属间化合物, 且 M^1 与 M^2 均不和 A 中主体元素形成金属间化合物。此种情形下, 内生合金粉为 M^1-M^2 金属间化合物粉。

作为优选, 所述 M 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti 中的至少一种, 所述 A 包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的至少一种。

作为优选, 所述 M 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti 中的至少一种, 同时包含 Fe、Co、Ni 中的至少一种时, M 中的这两子类元素之间可以形成高熔点金属间化合物, 当 A 包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的至少一种时, 可以形成主要由 M 中两子类元素组成的内生金属间化合物粉。

作为优选, 所述 M 包含子类元素 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti 中的至少一种, 同时包含子类元素 Fe、Co、Ni 中的至少一种, 且两子类元素摩尔比约为 1:1 时, M 中的这两子类元素之间可以形成稳定的高熔点金属间化合物, 当 A 包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的至少一种时, 合金熔体凝固过程中形成主要由 M 中两子类元素组成、且摩尔比约为 1:1 的内生金属间化合物粉, 以及主要由 A 元素组成的包覆体。

作为优选, 所述 M 包括 Mn、Fe、Ni、Cu、Ag 中的至少一种, A 包括 Mg、La、In、Na、K、Li、Pb 中的至少一种。

进一步地, 所述 M 包括 Ir、Ru、Re、Os、Tc、W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、

Fe 中的至少一种, A 包括 Cu、Zn 中的至少一种。

补充说明: 进一步地, 所述 M 包括 Ir、Ru、Re、Os、Tc、W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 中的至少一种, A 包括 Cu。

进一步地, 所述 M 包括 Ir、Ru、Re、Os、Tc 中的至少一种, A 包括 Cu。

需要说明的是, 所述 A、M 或者 T 中还可以含有上述所列元素之外的其它合金化元素或杂质元素。只要这些元素含量的变化不引起初始合金凝固过程与规律发生“质变”的结果, 都不影响本发明上述技术方案的实现。

本发明还涉及一种合金粉, 通过去除所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的包覆体制备, 其特征在于, 其元素组成主要为 $M_{a3}A_{b3}T_{c3}$, $a3$, $b3$, $c3$ 分别代表相应元素组成的原子百分比含量, $b3 > 0$, $a3 + b3 + c3 = 100\%$, 且所述合金粉中的 T 元素含量高于所述内生合金粉中的 T 元素含量, 即 $c3 > c1 > 0$ 。

所述合金粉通过去除所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的包覆体制备。因此, 所述合金粉的大部分特征与所述内生合金粉一致。有所不同的是, 所述内生合金粉被包覆于包覆体中, 杜绝了环境中氧等杂质的影响。而所述合金粉, 尤其当所述合金粉粒度较细, 如为纳米合金粉时, 裸露过程中合金粉的表面或表层原子将会与氧等杂质元素结合, 从而导致其 T 元素含量增加, 即 $c3 > c1 > 0$ 。

作为优选, 所述合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 60%。

作为进一步优选, 所述合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 75%。

作为进一步优选, 所述合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 90%。

作为优选, 所述合金粉的颗粒大小范围为 3nm-10mm。

补充说明: 所述合金粉的粒径范围为 3nm~1mm;

作为优选, 所述合金粉的粒径范围为 3nm~500 μ m;

作为优选, 所述合金粉的粒径范围为 3nm~99 μ m;

作为优选, 所述合金粉的粒径范围为 3nm~25 μ m;

作为优选, 所述合金粉的粒径范围为 3nm~10 μ m;

作为优选, 所述合金粉的粒径范围为 3nm~5 μ m;

本发明还涉及一种球形或近球形合金粉, 其特征在于, 将上面所述合金粉进行等离子球化处理, 即得到球形或近球形的合金粉。其特征在于, 其元素组成主要为 $M_{a4}A_{b4}T_{c4}$, $a4$, $b4$, $c4$ 分别代表相应元素组成的原子百分比含量, $b4 > 0$, $a4 + b4 + c4 = 100\%$, 且所述球形或近球形合金粉中的 T 元素含量高于未等离子球化处理合金粉中的 T 元素含量, 即 $c4 > c3 > c1 > 0$ 。

进一步地, 在等离子球化处理之前对所选颗粒进行气流磨预破碎处理, 使可能缠结的颗

粒分散破碎，利于后续的球化处理。

进一步的，所述合金粉进行等离子球化处理之前进行筛分处理；

进一步的，所述进行等离子球化处理的合金粉的粒径范围为 $5\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ 。

补充说明，所述进行等离子球化处理的合金粉的粒径范围为 $5\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 。

本发明还涉及一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法，其特征在于，通过如下步骤制备：

(1) 熔炼主要元素组成为 $\text{M}_{a0}\text{A}_{b0}\text{T}_{c0}$ 的初始合金熔体，其中 M 与 A 均包含一种或多种金属元素，T 为包括氧元素在内的杂质元素， a_0 、 b_0 、 c_0 代表对应组成元素的原子百分比含量， $a_0+b_0+c_0=100\%$ ， $0<c_0\leq 15\%$ ；所述 M 元素与所述 A 元素之间包含一组或多组不形成金属间化合物的 $\text{M}^1\text{-A}^1$ 元素组合，其中， M^1 代表 M 中的任意一种元素， A^1 代表 A 中的任意一种元素；且 M 中的主体元素由满足 $\text{M}^1\text{-A}^1$ 元素组合条件的各 M^1 元素构成，A 中的主体元素由满足 $\text{M}^1\text{-A}^1$ 元素组合条件的各 A^1 元素构成；

(2) 将所述 $\text{M}_{a0}\text{A}_{b0}\text{T}_{c0}$ 初始合金熔体凝固成固态，得到从熔体中内生析出的 $\text{M}_{a1}\text{A}_{b1}\text{T}_{c1}$ 弥散颗粒相与包覆弥散颗粒的 $\text{A}_{b2}\text{T}_{c2}$ 基体相，其即为所述的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料；其中， $0<c_1<c_0<c_2$ ，即 $\text{M}_{a0}\text{A}_{b0}\text{T}_{c0}$ 初始合金熔体中 T 元素含量高于 $\text{M}_{a1}\text{A}_{b1}\text{T}_{c1}$ 弥散颗粒相中的 T 元素含量，同时低于 $\text{A}_{b2}\text{T}_{c2}$ 基体相中 T 元素的含量。

所述初始合金熔体的凝固方式包括普通铸造、连铸、熔体甩带、熔体抽拉等方法。所述内生合金粉的颗粒大小与初始合金熔体的凝固速率有关。一般来说，内生合金粉的颗粒粒径大小与初始合金熔体的凝固速率成负相关的关系，即：初始合金熔体的凝固速率越大，内生合金粉的颗粒粒径就越小。

进一步地，所述初始合金熔体的凝固方式不包括雾化制粉技术所对应的凝固方式；

补充说明：所述初始合金熔体的凝固速率范围为 0.001K/s ~ 10^8K/s ；

进一步地，所述初始合金熔体的凝固速率范围包括 0.001K/s ~ 10^7K/s ；

进一步地，所述内生合金粉的粒径范围包括 3nm ~ 10mm 。

进一步地，所述内生合金粉的颗粒形状不限，可包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒条形中的至少一种；当颗粒形状为棒条形时，颗粒的大小特指棒条横截面的直径尺寸。

所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的形状与凝固方式相关：当凝固方式为连续铸造时，其形状一般主要为板条状；当凝固方式为熔体甩带时，其形状一般主要为条带状或薄板状；当凝固方式为熔体抽拉时，其形状一般主要为丝状。当凝固速率越高时，获得的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的横截面就越薄、越细、越窄；反之，其横截面就越厚、

越粗、越宽；

进一步地，所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的形状不包括雾化制粉技术所对应的产品的粉末状；

作为优选，当所述初始合金熔体通过熔体甩带的方式凝固，且凝固速率为 $100\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$ 时，可以获得厚度约为 $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 的由内生合金粉与包覆体构成的金属条带，所包含内生合金粉的粒径范围为 $3\text{nm}\sim 200\mu\text{m}$ 。

作为优选，当所述初始合金熔体通过普通铸造或者连铸的方式凝固，且凝固速率为 $0.001\text{K/s}\sim 100\text{K/s}$ 时，可以获得三维尺度方向上至少有一维的尺寸超过 5mm 的块体状且由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，所包含内生合金粉的粒径范围为 $200\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 。

补充说明：进一步地，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为条带状，且条带厚度为 $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ ；

进一步地，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为条带状，且条带厚度为 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ；

进一步地，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为条带状，且条带厚度为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ ；

进一步地，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为条带状，且条带厚度为 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ；

进一步地，所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量下限为 1% ，上限为满足所述内生合金粉可以弥散分布于所述包覆体中对应的体积百分比含量。

作为优选，所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量范围为 $5\%\sim 50\%$ ；

作为进一步优选，所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量范围为 $5\%\sim 40\%$ ；优选后的下限保证了经济性，优选后的上限充分确保了内生合金粉可以弥散分布于所述包覆体中。

作为优选，所述内生合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 60% 。

作为进一步优选，所述内生合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 75% 。

作为进一步优选，所述内生合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 90% 。

进一步地，所述内生合金粉 $\text{M}_{a1}\text{A}_{b1}\text{T}_{c1}$ 的熔点高于所述包覆体 $\text{A}_{b2}\text{T}_{c2}$ 的熔点；满足这一条

件后，初始合金凝固时其基体相最后凝固，并包覆住内生合金粉。

进一步地，所述内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 中固溶有 A 元素，即 $0 < b_1$ 。

作为优选， $0 < b_1 \leq 15\%$ ；即 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 中最多可以固溶有 15% 的 A 元素（原子百分比含量）。根据具体合金熔体主体元素成分的不同、杂质含量的不同、以及凝固速率的不同，A 在 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中的固溶度也不同。一般来说，当熔体凝固速率较高且形成较小的内生合金粉时，如纳米粉时，其可以固溶较多一些的 A 元素。

补充说明：进一步地， $0.01\% < b_1 \leq 15\%$ ；进一步地， $0.05\% < b_1 \leq 15\%$ ；进一步地， $0.1\% < b_1 \leq 15\%$ ；

进一步地，T 为包含氧在内的 O、H、N、P、S、F、Cl 等杂质元素，且 $0 < c_1 \leq 1.5\%$ 。

补充说明：进一步地，T 为包含 O 在内的 O、H、N、P、S、F、Cl 元素，其均为性质类似的非金属元素。本发明发现，初始合金熔体中的上述 T 元素对初始合金熔体凝固过程中基体相与弥散颗粒相中的 A、M、T 类元素的扩散与相分配规律具有相似的热力学影响；通过这种热力学的影响，当 T 含量较高时， $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中可以固溶较多的 A 元素。其可能的原因，初始合金熔体中 A、M、T 类元素一开始是均匀混合的，在初始合金熔体降温凝固过程中，主要组成为 M 的弥散颗粒相首先从熔体中析出，其析出的过程中会将 T 类元素原子排出，在 T 类元素原子排出的同时可能形成某种空位，这种空位可以被 M 类原子顶替，同时也可以被 A 类原子顶替；因此，同等情况下，当 T 类元素含量越高，可被顶替的空位也越多， $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中固溶的 A 元素含量也越高。因此，除了初始合金熔体主体元素成分的影响外， $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中固溶的 A 元素的量还受到初始合金熔体凝固过程中热力学与动力学两个方面的影响；从热力学上来说，当 T 含量较高时， $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中可以固溶较多的 A 元素；从动力学上来说，当初始合金熔体凝固速率较高且形成较小的内生合金粉时， $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉可以固溶较多一些的 A 元素；

进一步地，所述 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体通过包含第一原料与第二原料的合金原料熔炼而成；其中，第一原料的主要元素组成为 $M_{d1}T_{e1}$ ，第二原料的主要元素组成为 $A_{d2}T_{e2}$ ， d_1 ， e_1 ， d_2 ， e_2 分别代表相应元素组成的原子百分比含量，且 $0 < e_1 \leq 10\%$ ， $0 < e_2 \leq 10\%$ ， $d_1 + e_1 = 100\%$ ， $d_2 + e_2 = 100\%$ 。

作为优选， $0 < c_0 \leq 10\%$ ， $0 < e_1 \leq 7.5\%$ ， $0 < e_2 \leq 7.5\%$ 。

作为进一步优选， $0.01\% \leq c_0 \leq 10\%$ ， $0.01\% \leq e_1 \leq 7.5\%$ ， $0.01\% \leq e_2 \leq 7.5\%$ 。

这表明，可以通过低纯原料制备包含高纯目标内生合金粉的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料。

补充说明：进一步地，在多个实施例中，所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中，

内生 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 合金粉中 T 杂质含量相比 $M_{d1}T_{e1}$ 原料得到了极大的降低, 即内生 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 合金粉中 T 杂质含量低于 $M_{d1}T_{e1}$ 原料中的 T 含量, 亦即 c_1 小于 e_1 。

补充说明: 进一步地, 在多个实施例中, 所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中, 内生 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 合金粉的体积百分数与原料配制时 $M_{d1}T_{e1}$ 原料的体积百分含量相当; 相当即为接近的意思。因此, 可以根据所需要设计的目标内生合金粉与包覆体构成的金属材料中内生 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 合金粉的体积百分数, 大致反推得到熔炼 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体时 $M_{d1}T_{e1}$ 原料与 $A_{d2}T_{e2}$ 原料各自需要的体积百分含量; 当 $M_{d1}T_{e1}$ 原料与 $A_{d2}T_{e2}$ 原料各自的体积百分含量确定时, a_0 与 b_0 的相对比值也就可以通过各个元素的原子量、密度等数据计算得到。

需要说明的是, 由于熔炼过程中诸如气氛中的 O 等杂质元素可能进入熔体, 因此可能出现 $c_0 > e_1$, $c_0 > e_2$ 的情况, 即 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体中杂质含量相对于合金原料中总杂质含量有所增加。

补充说明: 同时, 初始合金熔炼过程中部分 T 元素可能会与 M 或 A 形成浮在熔体表面的少量熔渣。由于熔渣一般为固体, 不属于初始合金熔体部分, 因此, 初始合金熔体中的 T 元素含量也可能出现 $c_0 < e_1$, $c_0 < e_2$ 的情况, 即 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体中杂质含量相对于合金原料中总杂质含量有所减少。

本发明还涉及一种合金粉的制备方法, 其特征在于, 通过去除所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的包覆体部分, 同时保留不能被同时去除的内生合金粉制备。

进一步地, 去除所述包覆体并保留内生合金粉的方法包括酸溶液溶解反应去除、碱溶液溶解反应去除、真空挥发去除、包覆体自然氧化-粉化去除中的至少一种。

当采用酸溶液反应去除时, 选择合适的酸品种与浓度, 其选择的标准是保证包覆体 $A_{b2}T_{c2}$ 变成离子进入溶液, 而内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 几乎不与相应的酸反应, 从而实现包覆体的去除。

进一步地, 酸溶液经过去气处理, 使之含有较低的氧与氮溶解量。

当采用碱溶液反应去除时, 选择合适的碱品种与浓度, 其选择的标准是保证包覆体 $A_{b2}T_{c2}$ 变成离子进入溶液, 而内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 几乎不与相应的碱反应, 从而实现包覆体的去除。

进一步地, 碱溶液经过去气处理, 使之含有较低的氧与氮溶解量。

当采用真空挥发去除时, 选择合适的真空度与温度条件, 其选择的标准是保证熔点较低的包覆体 $A_{b2}T_{c2}$ 挥发, 而熔点较高的内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 不挥发并得到保留, 从而实现包覆体的去除。

当包覆体极易自然氧化-粉化情况下, 还可以初步将自然氧化-粉化的包覆体预去除, 再辅以其它方式将包覆体彻底去除。

补充说明: 进一步地, 在某个实施例中, 所述 M 包含 Fe, 所述 A 包含 La, 所述内生合

金粉与包覆体构成的金属材料为内生 Fe 合金粉与 La 包覆体构成的金属条带,内生 Fe 合金粉中固溶有 La; 通过 La 包覆体的自然氧化-粉化,使内生 Fe 合金粉与基体 La 的氧化物粉预分离,通过 Fe 合金粉的磁性特性,利用磁场将 Fe 合金粉与基体 La 的氧化物分离。

本发明还涉及一种合金粉在粉末冶金、金属注射成型、磁性材料、涂料中的应用。

进一步地,当合金粉的粒度较大时,可以在粉末冶金,金属注射成型领域应用;当合金粉的粒度较小,如纳米级时,可以在涂料领域应用,主要作为具有特殊功能的涂料添加剂。

进一步地,当合金粉为软磁合金粉时,还可以用于磁性材料领域。

本发明还涉及一种球形或近球形合金粉在粉末冶金、金属注射成型、金属粉 3D 打印中的应用。

本发明还涉及一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料在涂料、复合材料中的应用。

进一步地,其特征就在于,选择内生合金粉平均粒度低于 1000nm 的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料,将包覆体去除;包覆体去除同时或去除后马上将所得合金粉与涂料或复合材料其它组分混合,以降低因合金粉表面裸露后粉末表面或表层新引入的包括 O 在内的杂质含量,获得表面高活性的合金粉并使涂料或复合材料其它组分与合金粉表面在原子尺度发生良好的结合,从而获得添加有高纯超细高活性合金粉的涂料或复合材料,可应用于包括抗菌涂料、耐候涂料、隐身涂料、吸波涂料、耐磨涂料、防腐涂料、树脂基复合材料等在内的各个领域。

进一步地,包覆体去除后,合金粉的清洗、干燥过程,以及其与涂料或复合材料其它组分的混合过程均在真空环境或保护气氛下进行。

进一步地,包覆体去除后,20min 之内将所得合金粉与涂料或复合材料其它组分混合。

作为进一步优选,包覆体去除后,5min 之内将所得合金粉与涂料或复合材料其它组分混合。

总之,本发明所涉及的技术方案,其最大的优势在于:在合金粉末形成的过程中,同时对合金粉末进行了提纯与固溶合金化处理;而由高纯内生合金粉与包覆体构成的金属材料的发明,也为高纯合金粉的制备、保存、应用提出了一条新的思路。

补充说明:本发明在原理上虽然用到了选择性腐蚀的基本概念,但与去合金法的选择性腐蚀在原理上有着本质的区别。具体表现在,去合金法选择的前驱体合金中,必须为单一的非晶相,或者为一个或多个金属间化合物相,或者为一个或多个金属间化合物相与非晶相的混合。在去合金反应之前,目标原子是以原子的方式均匀分散在合金的各个相中的(无论是金属间化合物相或非晶相中,目标原子和其它目标原子不聚集形成目标相);去合金反应后,活泼原子被腐蚀去掉,目标原子游离出来,目标原子通过重新扩散重排聚集在一起,形成纳

米多孔的结构。因此，通过去合金法制备的为一般为纳米多孔材料，而不是粉体材料，且去合金反应前后材料的宏观形状大致保持不变，即合金条带去合金反应后形状仍然为纳米多孔条带；合金块体去合金反应后形状仍然为纳米多孔块体（见文献 Generalized fabrication of nanoporous metals (Au, Pd, Pt, Ag and Cu) through chemical dealloying, J. Phys Chem C. 113(2009) 12629-12636）。只有在施加超声或者其它破碎方式的时候，所获得的纳米多孔结构才可能进一步破碎成疏松的纳米多孔碎片或者纳米颗粒。

而本发明通过特殊的合金组元对选择，将大块的 $M_{a1}T_{c1}$ 原料与 $A_{d2}T_{c2}$ 原料加热到两种原料的熔点以上，得到 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体。在初始合金熔体凝固的过程中，元素组成主要为 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 的弥散颗粒相从熔体中析出，最后元素组成主要为 $A_{b2}T_{c2}$ 的基体相最后凝固并包覆住弥散颗粒相。这种弥散颗粒相在冷速足够快的时候可以成为纳米颗粒，冷速稍慢为亚微米颗粒，再慢为微米颗粒，更慢为毫米级颗粒。因此，本发明的 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉是在初始合金熔体凝固的过程中形成的，不是在诸如酸反应去除的过程中形成的。后续的去除了仅仅是移除包覆体，以获得自由分散的合金纳米颗粒。

具体来说，本发明的有益效果主要体现在以下几个方面：

第一，实现了通过低纯原料获得高纯内生合金粉，并为低纯原料制备高纯金属粉体材料指出了一条新的途径，具有积极意义。高纯内生合金粉纯度的提高主要通过以下两个机制实现：

1) A 元素对杂质元素的“吸收”作用。由于所选 A 元素相比 M 元素均为低熔点、高活性元素，因此相比 M 元素来说，其对 T 杂质元素具有更强的亲和力。这可以使得 T 杂质元素要么更多地进入并固溶在主要由 A 元素组成的基体相中，要么在熔体状态时与 A 元素形成熔渣，并与合金熔体分离；例如，当 A 元素包含与氧亲和力强的稀土元素或钙元素时，就可以实现这一个过程。

2) 内生合金粉（内生析出的弥散颗粒相）的形核长大过程中，杂质元素会被排入剩余熔体中。只要凝固过程中内生合金粉不晚于基体相析出，其杂质都会富集于最后凝固的那部分熔体，即主要由 A 元素组成并凝固形成基体相的那部分熔体。

第二，在 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉形核长大、纯化的过程中，同时实现了内生合金粉中不能与 M 形成金属间化合物的 A 元素在 M 中的固溶合金化，且这种固溶合金化会起到积极的效果。

通过实施例研究发现，采用含有较高杂质元素原料制备的 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中往往会固溶有可观含量的 A。根据具体合金熔体主体元素成分的不同、杂质含量的不同、以及凝固速率的不同，A 在 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中的固溶度也会有所不同。对于确定的 M-A-T 合金

熔体，一般来说，当 T 含量较高，且熔体凝固速率较高并形成较小的内生合金粉，如纳米粉时， $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中可以固溶较多的 A 元素。A 元素在 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中的固溶，使得内生合金粉具有了固溶合金化合金粉末的某些特性，具有积极的意义。

需要说明的是，A 元素在 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 内生合金粉中的固溶合金化是其所对应初始合金熔体中含有足够多 A 元素情况下获得的结果（其它大部分的 A 元素形成基体相 $A_{b2}T_{c2}$ ），这与直接将少量 A 元素加入 M 中以获得 M-A 合金的情况完全不同。例如，工业上一般采用微量（如 0.3 wt%）Y 添加到 Ti 金属中（补充说明：其对应 Y 的原子百分比含量为 0.16 at%），以提高 Ti-Y 合金的强度与塑性。其机理是，微量添加的 Y 进入 Ti 金属后一般与 Ti 金属中的 O 等杂质元素结合，形成 Y_2O_3 氧化物。 Y_2O_3 氧化物的存在可以作为异质形核的质点增加形核率，使得 Ti 金属凝固过程中获得更为细小的晶粒，从而通过细化晶粒的原理来同时提高 Ti 金属的强度与塑性。这种合金化并非严格意义的合金化，因为少量 Y 加入到非绝对纯度的 Ti 金属后是以 Y_2O_3 氧化物的形式存在。本发明可以通过含有杂质 T 的 Ti 原料与含有杂质 T 的 Y 原料熔炼获得 Ti-Y-T 合金熔体，该合金熔体凝固后可以获得固溶有少量 Y 的 Ti-Y-T 内生合金粉，此处的 Y 是真正的参与固溶合金化的合金元素。这种不同，可以使 Ti-Y-T 内生合金粉获得明显不同且有益的应用效果。例如，当采用去除了包覆基体相并进行球化处理后的 Ti-Y-T 合金微米粉应用于金属 3D 打印领域时，在粉末的激光重熔过程中，Ti-Y-T 合金粉中“储存”固溶的 Y 元素可以吸收 Ti-Y-T 合金粉表面或表层的 O 元素（去除包覆基体相并进行球化处理过程引入）形成 Y_2O_3 氧化物。以 Y_2O_3 氧化物作为异质形核的质点，就可以显著细化激光重熔凝固后 Ti-Y-T 合金组织中的晶粒，从而提高 3D 打印器件的强度与塑性。而通过传统 Ti-Y 合金雾化制粉制备的 Ti-Y 粉末中 Y 已经被 O 结合成 Y_2O_3 氧化物，且又在制粉过程中引入了新的 O 进入粉体，使得粉末激光重熔过程中没有“自由”的 Y 可以与 O 进一步结合；或者要达到这一目的，需要在传统 Ti-Y 合金粉末中添加更多的 Y 才能使除 Y_2O_3 氧化物外，Ti-Y 合金粉末中能够固溶一些“自由”的 Y。这无疑没有本发明所涉及的仅固溶有 Y 元素的 Ti-Y-T 合金粉性能优越。

第三，可以获得以单晶颗粒为主的合金粉末。相比多晶粉末，单晶粉末可以获得诸多显著且有益效果。在所述初始合金熔体凝固过程中，每一个内生颗粒都是从熔体中某个位置形核后按照特定的原子排列方式长大生成。通过控制基体相的体积百分含量，确保每个内生颗粒可以弥散分布的情况下，各个内生颗粒之间难以发生合并长大。因此，最终获得的各个弥散分布的颗粒相大体都是单晶相。即使尺度大到数十微米的枝晶颗粒，其每个次级枝晶的生长方向都与主枝晶的生长方向保持一定的位相关系，其仍然属于单晶颗粒。

对于多晶材料来说，其晶界一般容易含有凝固过程中从晶内排出来的杂质元素，因此很难

获得高纯的多晶粉体材料。而当粉体材料主要由单晶颗粒组成时，其纯度必然能得到保障。而且，单晶颗粒表面原子具有特定的排列方式，如（111）面排列等，这些特定的排列方式会赋予材料特殊的力学、物理、化学性能，从而产生有益的效果。

第四，所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，创造性地利用原位生成的包覆体包裹内生合金粉，保持了内生合金粉的高纯度与高活性。无论传统化学方法还是物理方法所制备的金属或合金粉，尤其比表面积极大的纳米粉，极易自然氧化，都面临粉末的保存困难问题。针对这一问题，本发明制备出由内生合金粉与包覆体构成的金属材料之后，并不急于将包覆体去除后再想其它办法保护内生合金粉不被氧等杂质污染，而是直接利用包覆体保护内生合金粉。这种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料可以直接作为下游生产的原料。下游生产需要使用内生合金粉时，可以根据下一工序的特点，选择合适的时机并在合适的环境下将内生合金粉释放，再在尽可能短的时间使释放出来的内生合金粉进入下一生产流程，从而使合金粉受到污染的机会大大减少。例如，当内生合金粉为纳米尺度时，可以在合金粉释放的同时或者随后马上与树脂复合，制备具有高活性纳米合金粉添加的树脂基复合材料。

第五，通过控制初始合金熔体的凝固速率，可以实现不同且连续粒径的内生合金粉的制备，包括纳米粉、亚微米粉体、微米粉、甚至毫米级粉的制备。相比传统自上而下（通过块体碎化成小颗粒）或者自下而上（通过原子聚合成大颗粒）的物理或者化学方法，本发明所涉及的“初晶颗粒相析出-去相法”是一类全新的制备从纳米到毫米粒径粉体材料的方法。

补充说明：在粉体材料的制备领域，通过自下而上的途径（如离子还原）从原子或离子尺度可以很容易地制备数纳米或数十纳米的纳米颗粒；通过自上而下的途径（如球磨破碎）可以很容易地制备数十微米的微米颗粒。但无论是自下而上的途径，还是自上而下的途径，均很难制备 $1\mu\text{m}$ 左右的粉体材料。因为自下而上从原子长大到 $1\mu\text{m}$ 级太困难，而从自上而下把块体材料破碎到 $1\mu\text{m}$ 级同样也极为困难。传统方法制备粉体材料均只在某个粒度范围比较合适。如离子还原制备 100nm 以下的纳米颗粒，雾化法制备 $10\mu\text{m}$ 以上的微米颗粒。但本发明所涉及的方法非常适合制备从数纳米到数毫米的粉体材料，只需要控制初始合金熔体的凝固速率即可，完美地解决了 $1\mu\text{m}$ 左右粒径粉体材料的制备难点。

特别地，本发明还特别适合某些特殊的纳米金属粉体（如纳米 Ti 粉）的大规模、低成本制备。由于 Ti 元素的特殊性，其难以或不能像 Ag、Cu 那样通过 Ag^+ ， Cu^{2+} 的化学还原来制备纳米 Ag 或 Cu，其一般只能通过诸如爆炸法的物理方法小批量的制备纳米 Ti 粉，其成本极高，即使纳米 Ti 粉用途很大，但数千元每公斤的成本极大地限制了其工业应用。而本发明通过低纯原料极为巧妙地解决了高纯且固溶合金化的纳米 Ti 粉的大规模、低成本制备，具有无可估量的价值。

第六，补充说明：通过精心的 A-M 元素组合设计，采用低纯 A、M 原料，同时巧妙地利用 T 类元素（O、H、N、P、S、F、Cl），尤其是必要特征 O 元素，对 M-A-T 初始合金熔体凝固过程中 A、M、T 类元素的扩散与相分配规律的热力学影响，不仅实现了 T 在 M-A-T 内生合金粉中的纯化，同时巧妙地实现并提高了 A 在 M-A-T 内生合金粉中的可观固溶量。

第七，补充说明：本发明所述 M 与所述 A 之间包含一组或多组不形成金属间化合物的 M^1-A^1 元素组合，为了满足这一关键要求，需要在合金成分的选择上进行精心的设计。所述 M^1-A^1 元素组合的凝固组织不形成 M^1-A^1 金属间化合物；所述 A 包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Ca、Li、Na、K、In、Pb、Zn、Cu 中至少一种；虽然上述元素看似比较多，但 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 均为稀土元素，如果将稀土元素由 RE 代替，则 A 仅仅包含 RE、Mg、Ca、Li、Na、K、In、Pb、Zn、Cu 中的至少一种；其中，RE、Mg、Ca、Li、Na、K、In、Pb、Zn 为极活泼、或熔点极低，或极软的金属元素，其一般不与其它元素形成合金以提高强度或耐腐蚀性（与 M 形成的合金，A 为包覆体，不能达到这个效果），也一般极少得到应用，为冷门的学术研究与工业应用元素。而 Cu 则极少与冷门贵金属 Ir、Ru、Re、Os、Tc 做成合金，而其即使与 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 做成合金，一般也是采用粉末冶金的方式，通过 Cu 粉与 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 粉混合后进行烧结得到相应的材料。因此，本发明选择的 M^1-A^1 元素组合均为学术界、工业界极少涉足的冷门元素组合。但本发明另辟蹊径，将上述冷门元素组合的缺点变成优点，应用于粉体材料的制备领域，具有极大的创造性。

本发明巧妙地利用了上述冷门元素组合的特点，通过利用合金凝固过程中 A 与 M 的分离现象以及 M 为主的初晶颗粒的首先析出，以 A 为主体的基体相的后析出，成功地实现了由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备。而 RE、Mg、Ca、Li、Na、K、In、Pb、Zn 等元素极活泼、或熔点极低，或极软的特点，恰好为去除以这些元素为主的包覆体提供了便利。因此，上述巧妙地利用冷门元素组合实现一类合金粉的制备，具有很明显的积极意义。

因此，本发明创造性地采用低纯原料，将单晶合金粉末生成、合金粉末提纯及保存、粉末固溶合金化等多个有益的技术方案集中在一起，可以实现高纯的纳米级、亚微米级、微米级、以及毫米级固溶合金粉的制备，在催化、粉末冶金、复合材料、磁性材料、杀菌、金属注射成型、金属粉 3D 打印、涂料、复合材料等领域具有很好的应用前景。

附图说明

图 1 为本发明实施例 3 的内生纳米 Ti 合金粉与 Gd 包覆体局部的背散射 SEM 图；

图 2 为本发明实施例 3 的纳米 Ti 合金粉的 SEM 图；

图 3 为本发明实施例 6 的内生 Ti-Co 枝晶合金粉及其 Gd 包覆体局部的背散射 SEM 图；

图 4 为本发明实施例 6 的 Ti-Co 枝晶合金粉的 SEM 图；

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步详细描述，需要指出的是，以下所述实施例旨在便于对本发明的理解，而对其不起任何限定作用。

实施例 1

本实施例提供了一种由内生纳米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属条带、一种纳米 Ti 合金粉、及其制备方法与应用，包括如下步骤：

(1) 选用低纯钛，其含有重量百分含量分别为 0.3 wt%，0.1 wt%，0.3 wt%，以及 0.03 wt% 的 Cl, N, O, H。换算成原子百分含量后，Cl, N, O, H 的原子百分比含量分别为 0.4 at%，0.33 at%，0.88 at%，与 1.39 at%，即总含量为 3 at%。选用低纯稀土 Ce，其含有 0.3 wt% 的 O，换算成原子百分比含量后，Ce 中 O 的含量为 2.57 at%。由于 Ti-Ce 为不形成金属间化合物的元素组合对，且 Ti 熔点高于 Ce，因此可以以这一元素组合对为基础，制备 Ti 合金粉。

将低纯 Ti 与低纯 Ce 原料按体积比为 1:3 进行配比，并将原料可能存在的其它微量元素归为主元素中，以利于计算。根据元素密度以及原子量数据，所配合金原料的成分按照原子百分含量可以表达约为 $(\text{Ti}_{97}\text{Cl}_{0.4}\text{N}_{0.33}\text{O}_{0.88}\text{H}_{1.39})_{39}(\text{Ce}_{97.43}\text{O}_{2.57})_{61}$ ，具体展开即为 $\text{Ti}_{37.83}\text{Ce}_{59.435}\text{Cl}_{0.156}\text{N}_{0.129}\text{H}_{0.54}\text{O}_{1.91}$ ，其中 Cl、N、H、O 等杂质元素 T 的总含量约 2.735 at%。

(2) 将上述低纯合金原料进行感应熔炼，得到成分约为 $\text{Ti}_{37.83}\text{Ce}_{59.435}\text{T}_{2.735}$ 的初始合金熔体（T 代表 Cl、N、H、O 等杂质元素）。初始合金熔体中某些杂质元素可能会变成炉渣与熔体分离，使杂质含量下降；而环境与气氛中的某些杂质，如氧，也可能进入熔体，使得熔体中的杂质含量上升。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式速凝为厚度 100 μm 左右的条带，凝固过程中以 Ti 为主的弥散颗粒相镶嵌析出在以 Ce 为主的基体相中，即获得由内生纳米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属条带。其中，内生 Ti 合金粉的原子百分比组成约为 $\text{Ti}_{99.1}\text{Ce}_{0.5}\text{T}_{0.4}$ ，其主要由单晶颗粒组成，颗粒粒径大小范围为 3nm~300nm。内生 Ti 合金粉中固溶有少量 Ce，且 T 杂质含量相比低纯 Ti 原料得到了极大的降低，而其它大量 T 杂质则富集在 Ce 包覆体中。所得由内生纳米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属条带中，内生 Ti 合金粉的体积百分含量与原料配制时 Ti 原料的体积百分含量相当，仍约为 25 vol%，确保了 Ti 合金粉在以 Ce 为主的基

体相中的弥散分布。

(4) 通过稀盐酸溶液将由内生纳米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属条带中的 Ce 包覆体去除, 由于 Ti 合金粉不与稀盐酸溶液反应, 经过分离清洗干燥, 即可获得 Ti-Ce-T 合金粉。由于 Ti-Ce-T 合金粉裸露后表层与表面原子的对氧等杂质的吸收作用, 所得 Ti-Ce-T 合金粉中的 T 杂质的含量相比内生 Ti-Ce-T 合金粉要高。

步骤 (3) 之后也可以直接进行步骤 (5) 的过程:

(5) 通过去除了溶解氧的稀盐酸溶液将由内生纳米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属条带中的 Ce 包覆体去除, 在 20min 之内, 在保护气氛下将 Ti 合金粉分离出来并与环氧树脂及其它涂料组分混合, 从而制备得到钛合金纳米改性聚合物防腐涂料。

实施例 2

本实施例提供了一种由内生微米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属薄板、一种微米 Ti 合金粉、及其制备方法与应用, 包括如下步骤:

(1) 选用低纯钛, 其含有重量百分含量分别为 0.3 wt%, 0.1 wt%, 0.3 wt%, 以及 0.03 wt% 的 Cl, N, O, H。换算成原子百分含量后, Cl, N, O, H 的原子百分比含量分别为 0.4 at%, 0.33 at%, 0.88 at%, 以及 1.39 at%。总含量为 3 at%。选用低纯稀土 Ce, 其含有 0.3 wt% 的 O, 换算成原子百分含量后, Ce 中 O 的含量为 2.57 at%。由于 Ti-Ce 为不形成金属间化合物的元素组合对, 且 Ti 熔点高于 Ce, 因此可以以这一元素组合对为基础, 制备 Ti 合金粉。

将低纯 Ti 与低纯 Ce 原料以体积比为 1:3 进行配比, 并将原料可能存在的其它微量元素归为主元素中, 以利于计算。根据元素密度以及原子量数据, 所配合金原料的成分按照原子百分含量表达约为 $(\text{Ti}_{97}\text{Cl}_{0.4}\text{N}_{0.33}\text{O}_{0.88}\text{H}_{1.39})_{39}(\text{Ce}_{97.43}\text{O}_{2.57})_{61}$, 即原子百分含量约为 $\text{Ti}_{37.83}\text{Ce}_{59.435}\text{Cl}_{0.156}\text{N}_{0.129}\text{H}_{0.54}\text{O}_{1.91}$, 其中 Cl、N、H、O 等杂质元素 T 的总含量约 2.735 at%。

(2) 将上述低纯合金原料进行感应熔炼, 得到成分约为 $\text{Ti}_{37.83}\text{Ce}_{59.435}\text{T}_{2.735}$ 的初始合金熔体 (T 代表 Cl、N、H、O 等杂质元素)。初始合金熔体中某些杂质元素可能会变成炉渣与熔体分离, 使杂质含量下降; 而环境与气氛中的某些杂质, 如氧, 也可能进入熔体, 使得熔体中的杂质含量上升。

(3) 将初始合金熔体凝固为厚度约 4mm 左右的薄板, 凝固过程中以 Ti 为主的中枝晶状弥散颗粒相镶嵌分布在以 Ce 为主的基体相中, 即可以获得由内生微米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属薄板。其中, 内生 Ti 合金枝晶粉的原子百分比组成约为 $\text{Ti}_{99.4}\text{Ce}_{0.3}\text{T}_{0.3}$, 其主要由单晶枝晶颗粒组成, 颗粒粒径大小范围为 $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。内生 Ti 合金粉中固溶有 Ce, 且 T 杂质含量相比低纯 Ti 原料得到了极大的降低, 而其它大量的 T 杂质则富集在 Ce 包覆体中。所得

由内生微米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属薄板中,内生 Ti 合金粉的体积百分数与原料配制时钛原料的体积百分含量相当,仍约为 25 vol%,确保了 Ti 合金枝晶粉在以 Ce 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过稀盐酸溶液将由内生微米 Ti 合金粉与 Ce 包覆体构成的金属薄板中的 Ce 包覆体去除,由于 Ti 合金枝晶粉不与稀盐酸溶液反应,经过分离清洗干燥,即可获得 Ti-Ce-T 合金枝晶粉。

(5) 将 Ti-Ce-T 合金枝晶粉经过气流磨处理,使得凝固过程中缠结的枝晶颗粒分散,同时使得较大的枝晶颗粒碎化为较小的枝晶颗粒碎片。

(6) 将上述获得的 Ti 合金枝晶粉筛分,选择粒径范围为 15 μm ~53 μm 的 Ti 合金枝晶粉进行等离子球化处理,得到粒径范围变化不大的球形或近球形 Ti 合金粉。

(7) 所述球形或近球形 Ti 合金粉用于金属粉 3D 打印领域。

实施例 3

本实施例提供了一种由内生纳米 Ti 合金粉与 Gd 包覆体构成的金属条带、一种纳米 Ti 合金粉、及其制备方法,包括如下步骤:

(1) 选用低纯 Ti 原料与主要由 Gd 组成的稀土原料。两类原料中的杂质 T 含量均约为 3 at%。由于 Ti-Gd 为不形成金属间化合物的元素组合对,且 Ti 的熔点高于 Gd 的熔点,因此可以以这一元素组合对为基础,制备 Ti 合金粉。

(2) 将低纯 Ti 原料与主要由 Gd 组成的稀土原料按照体积比为 15:85 进行合金原料配比,将合金原料进行感应熔炼,得到原子百分比成分约为 $\text{Ti}_{24}\text{Gd}_{73}\text{T}_3$ 初始合金熔体,其中 T 的含量约为 3 at%。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式速凝为厚度 100 μm 左右的条带,凝固过程中组成以 Ti 为主的弥散颗粒相镶嵌分布在以 Gd 为主的基体相中,即可以获得由内生纳米 Ti 合金粉与 Gd 包覆体构成的金属条带,其显微形貌如图 1 所示。其中,内生 Ti 合金粉的原子百分比组成约为 $\text{Ti}_{99.2}\text{Gd}_{0.5}\text{T}_{0.3}$,其主要由固溶有少量 Gd 的 Ti 纳米单晶颗粒组成,颗粒粒径大小范围为 3nm~300nm。内生 Ti 合金粉中 T 杂质含量相比 Ti 原料得到了极大的降低,而其它大量的 T 杂质则富集在 Gd 包覆体中。所得内生 Ti 合金粉及其 Gd 包覆体条带中,内生 Ti 合金粉的体积百分数与原料配制时 Ti 原料的体积百分含量相当,仍约为 15 vol%,确保了 Ti 合金粉在以 Gd 为主的基体相中的弥散分布,如图 1 所示。

(4) 通过稀盐酸溶液将由内生纳米 Ti 合金粉与 Gd 包覆体构成的金属条带中的 Gd 包覆体去除,由于 Ti 合金粉不与稀盐酸溶液反应,经过分离清洗干燥,即可获得主要组成为 Ti 的

Ti-Gd-Ti 合金粉，其颗粒大小范围为 3nm~300nm，如图 2 所示。

实施例 4

本实施例提供了一种由内生纳米 Ti-Nb-V 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带、一种纳米 Ti-Nb-V 合金粉、及其制备方法，包括如下步骤：

(1) 选用低纯 Ti、Nb、V 原料与主要由 Ce、La、Nd、Pr 组成的混合稀土原料。两类原料中的杂质 T 含量均约为 3 at%。由于 Ti-Ce、Ti-La、Ti-Nd、Ti-Pr、Nb-Ce、Nb-La、Nb-Nd、Nb-Pr、V-Ce、V-La、V-Nd、V-Pr 均为不形成金属间化合物的元素组合对，且 Ti、Nb、V 的熔点高于 Ce、La、Nd、Pr 的熔点，因此可以以这些元素组合对为基础，制备 Ti-Nb-V 合金粉。

(2) 将低纯 Ti、Nb、V 原料与主要由 Ce、La、Nd、Pr 组成的混合稀土按照体积比为 1:2 进行合金原料配比，其中 Ti、Nb、V 为等摩尔比。将合金原料进行感应熔炼，得到 (Ti-Nb-V)-(Ce-La-Nd-Pr)-T 初始合金熔体，其中 T 的含量约为 3 at%。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式速凝为厚度 100 μ m 左右的条带，凝固过程中组成以 Ti-Nb-V 为主的弥散颗粒相镶嵌分布在以 Ce-La-Nd-Pr 为主的基体相中，即可以获得由内生纳米 Ti-Nb-V 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带。其中，内生 Ti-Nb-V 合金粉的原子百分比组成约为 (Ti-Nb-V)_{99.2}(Ce-La-Nd-Pr)_{0.5}T_{0.3}，其主要由无限互溶的 Ti-Nb-V 单晶颗粒组成，颗粒粒径大小范围为 3nm~300nm。内生 Ti-Nb-V 合金粉中固溶有 Ce-La-Nd-Pr，且 T 杂质含量相比 Ti、Nb、V 原料得到了极大的降低，而其它大量的 T 杂质则富集在 Ce-La-Nd-Pr 包覆体中。所得由内生纳米 Ti-Nb-V 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带中，内生 Ti-Nb-V 合金粉的体积百分数与原料配制时 Ti、Nb、V 原料的体积百分含量相当，仍约为 33 vol%，确保了 Ti-Nb-V 合金粉在以 Ce-La-Nd-Pr 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过稀盐酸溶液将由内生纳米 Ti-Nb-V 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带中的 Ce-La-Nd-Pr 包覆体去除，由于 Ti-Nb-V 合金粉不与稀盐酸溶液反应，经过分离清洗干燥，即可获得主要组成为 (Ti-Nb-V)-(Ce-La-Nd-Pr)-T 的 Ti-Nb-V 合金粉。由于 Ti-Nb-V 合金粉裸露后表层与表面的对 O 等杂质的吸收作用，所得 Ti-Nb-V 合金粉中的 T 杂质的含量相比内生 Ti-Nb-V 合金粉要稍高。

实施例 5

本实施例提供了一种由内生亚微米 Ti-Co 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带、一种亚微米 Ti-Co 合金粉、及其制备方法，包括如下步骤：

(1) 选用低纯 Ti、Co 原料与主要由 Ce、La、Nd、Pr 组成的混合稀土原料，其中 Ti 与 Co 原料的摩尔比为 1:1，且两类原料中的杂质 T 含量均约为 3 at%。由于 Ti-Ce、Ti-La、Ti-Nd、

Ti-Pr 均为不形成金属间化合物的元素组合对,且 Ti 在 Ti-Co 原料中占比为 50%,为主体元素;且 CoTi 金属间化合物的熔点高达 1700℃,远高于 Co 与 Ce、La、Nd、Pr 等元素能够形成的金属间化合物的熔点,当 Co: Ti 为 1:1 时,Co 主要与 Ti 结合成高熔点的 CoTi 金属间化合物。因此可以以这些元素组合为基础,制备金属间化合物 CoTi 合金粉。

(2) 将低纯 Ti、Co 原料与主要由 Ce、La、Nd、Pr 组成的混合稀土按照体积比为 1:2 进行合金原料配比,其中 Ti: Co 为等摩尔比。将合金原料进行感应熔炼,得到 (Ti-Co)-(Ce-La-Nd-Pr)-T 初始合金熔体,其中 T 的含量约为 3 at%。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式速凝为厚度 300μm 左右的条带,凝固过程中组成以 Ti-Co 为主的弥散颗粒相镶嵌分布在以 Ce-La-Nd-Pr 为主的基体相中,即可以获得由内生亚微米 Ti-Co 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带。其中,内生 Ti-Co 合金粉的原子百分比组成约为 $(\text{Ti-Co})_{99}(\text{Ce-La-Nd-Pr})_{0.6}\text{T}_{0.4}$,其主要由金属间化合物的 Ti-Co 单晶颗粒组成,颗粒粒径大小范围为 20nm~1μm。内生 Ti-Co 合金粉中固溶有 Ce-La-Nd-Pr,且 T 杂质含量相比 Ti、Co 原料得到了极大的降低,而其它大量的 T 杂质则富集在 Ce-La-Nd-Pr 包覆体中。所得由内生亚微米 Ti-Co 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带中,内生 Ti-Co 合金粉的体积百分数与原料配制时 Ti、Co 原料的体积百分含量相当,仍约为 33 vol%,确保了 Ti-Co 合金粉在以 Ce-La-Nd-Pr 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过稀盐酸溶液将由内生亚微米 Ti-Co 合金粉与 Ce-La-Nd-Pr 包覆体构成的金属条带中的 Ce-La-Nd-Pr 包覆体去除,由于 Ti-Co 合金粉不易与稀盐酸溶液反应,经过分离清洗干燥,即可获得主要组成为 (Ti-Co)-(Ce-La-Nd-Pr)-T 的 Ti-Co 合金粉。由于 Ti-Co 合金粉裸露后表层与表面的对 O 等杂质的吸收作用,所得 Ti-Co 合金粉中的 T 杂质的含量相比内生 Ti-Co 合金粉要稍高。

实施例 6

本实施例提供了一种由内生微米 Ti-Co 合金粉与 Gd 包覆体构成的金属薄板、一种微米 Ti-Co 合金粉、及其制备方法,包括如下步骤:

(1) 选用低纯 Ti、Co 原料与主要由 Gd 组成的稀土原料,其中 Ti 与 Co 原料的摩尔比为 1:1,且两类原料中的杂质 T 含量均约为 3 at%。由于 Ti-Gd 为不形成金属间化合物的元素组合对,且 Ti 在 Ti-Co 原料中占比为 50%,为主体元素;且 CoTi 金属间化合物的熔点高达 1700℃,远高于 Co 与 Gd 等元素能够形成的金属间化合物的熔点,当 Co: Ti 为 1:1 时,Co 主要与 Ti 结合成高熔点的 CoTi 金属间化合物。因此可以以这些元素组合为基础,制备金属间化合物 CoTi 合金粉。

(2) 将低纯 Ti、Co 原料与主要由 Gd 组成的稀土原料按照体积比为 30:70 进行合金原料配比, 其中 Ti: Co 为等摩尔比。将合金原料进行感应熔炼, 得到 TiCo-Gd-T 初始合金熔体, 其中 T 的含量约为 3 at%。

(3) 将初始合金熔体凝固为厚度约 2mm 左右的薄板, 凝固过程中组成以 Ti-Co 为主的枝晶颗粒相镶嵌分布在以 Gd 为主的基体相中, 即获得由内生微米 Ti-Co 合金粉与 Gd 包覆体构成的金属薄板, 其凝固组织形貌见图 3 所示。其中, 内生 Ti-Co 合金粉的原子百分比组成约为 $(\text{TiCo})_{99.5}\text{Gd}_{0.3}\text{T}_{0.2}$, 其主要由金属间化合物的 Ti-Co 单晶颗粒组成, 颗粒粒径大小范围为 $1\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 。内生 Ti-Co 合金粉中固溶有少量 Gd, 且 T 杂质含量相比 Ti、Co 原料得到了极大的降低, 而其它大量的 T 杂质则富集在 Gd 包覆体中。所得内生 Ti-Co 合金粉及其 Gd 包覆体薄板中, 内生 Ti-Co 合金粉的体积百分数与原料配制时 Ti、Co 原料的体积百分含量相当, 仍约为 30 vol%, 确保了 Ti-Co 合金粉在以 Gd 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过稀盐酸溶液将由内生微米 Ti-Co 合金粉与 Gd 包覆体构成的金属薄板中的 Gd 包覆体去除, 由于 Ti-Co 合金粉不易与稀盐酸溶液反应, 经过分离清洗干燥, 即可获得主要组成为 $(\text{Ti-Co})\text{-Gd-T}$ 的 Ti-Co 合金粉, 其单晶枝晶形貌如图 4 所示。由于 Ti-Co 合金粉裸露后表层与表面的对 O 等杂质的吸收作用, 所得 Ti-Co 合金粉中的 T 杂质的含量相比内生 Ti-Co 合金粉要稍高。

实施例 7

本实施例提供了一种由内生微米 Fe 合金粉与 La 包覆体构成的金属条带、一种微米 Fe 合金粉、及其制备方法, 包括如下步骤:

(1) 选用低纯 Fe 原料与主要由 La 组成的稀土原料, 且两类原料中的杂质 T 含量均约为 2.5 at%。由于 Fe-La 为不形成金属间化合物的元素组合对, 且两者均为主体元素, 因此可以以 Fe 与 La 组合对为基础, 制备 Fe 合金粉。

(2) 将低纯 Fe 原料与主要由 La 组成的稀土原料按照体积比为 1:2 进行合金原料配比, 将合金原料进行感应熔炼, 得到 Fe-La-T 初始合金熔体, 其中 T 的含量约为 2.5 at%。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式速凝为厚度约 $500\mu\text{m}$ 左右的条带, 凝固过程中组成以 Fe 为主的弥散颗粒相镶嵌分布在以 La 为主的基体相中, 即可以获得由内生微米 Fe 合金粉与 La 包覆体构成的金属条带。其中, 内生 Fe 合金粉的原子百分比组成约为 $\text{Fe}_{99.4}\text{La}_{0.3}\text{T}_{0.3}$, 其主要由 Fe 单晶颗粒组成, 颗粒粒径大小范围为 $500\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。内生 Fe 合金粉中固溶有 La, 且 T 杂质含量相比 Fe 原料得到了极大的降低, 而其它大量的 T 杂质则富集在 La 包覆体中。所得由内生微米 Fe 合金粉与 La 包覆体构成的金属条带中, 内生 Fe 合金粉的体积百分数与原

料配制时的体积百分含量相当，仍约为 33 vol%，确保了 Fe 合金粉在以 La 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过 La 包覆体的自然氧化-粉化，使内生 Fe 合金粉与基体 La 的氧化物粉预分离，通过 Fe 合金粉的磁性特性，利用磁场将 Fe 合金粉与基体 La 的氧化物分离。然后通过少量稀酸溶液将 Fe 合金粉表面吸附的残余 La 氧化物彻底去除，同时通过控制酸的浓度与量，保证 Fe 合金粉能够得到保留。经清洗分离干燥，最终得到 Fe 合金粉。

实施例 8

本实施例提供了一种由内生纳米 Cu 合金粉与 Li 包覆体构成的金属条带、一种纳米 Cu 合金粉、及其制备方法，包括如下步骤：

(1) 选用低纯 Cu 原料与低纯 Li 原料，且两类原料中的杂质 T 含量均约为 1 at%。由于 Cu-Li 为不形成金属间化合物的元素组合对，且两者均为主体元素；因此可以以 Cu 与 Li 组合对为基础，制备 Cu 合金粉。

(2) 将低纯 Cu 原料与低纯 Li 原料按照体积比为 1:3 进行合金原料配比，将合金原料进行感应熔炼，得到 Cu-Li-T 初始合金熔体，其中 T 的含量约为 1 at%。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式速凝为厚度约 30 μ m 左右的条带，凝固过程中组成以 Cu 为主的弥散颗粒相镶嵌分布在以 Li 为主的基体相中，即可以获得由内生纳米 Cu 合金粉与 Li 包覆体构成的金属条带。其中，内生 Cu 合金粉的原子百分比组成约为 Cu_{84.8}Li₁₅T_{0.2}，其主要由固溶了大量 Li 的 Cu 单晶颗粒组成，颗粒粒径大小范围为 3nm~150nm。且 T 杂质含量相比 Cu 原料得到了极大的降低，而其它大量的 T 杂质则富集在 Li 包覆体中。

(4) 通过极稀的盐酸溶液将由内生纳米 Cu 合金粉与 Li 包覆体构成的金属条带中的 Li 包覆体去除，由于 Cu 合金粉不易与极稀盐酸溶液反应，经过分离清洗干燥，即可获得主要组成为 Cu-Li-T 的纳米级 Cu 合金粉。

实施例 9

本实施例提供了一种由内生纳米 Cu 合金粉与 Pb 包覆体构成的金属条带、一种纳米 Cu 合金粉、及其制备方法，包括如下步骤：

(1) 选用低纯 Cu 原料与 Pb 原料，且两类原料中的杂质 T 含量分别约为 2 at% 与 0.5 at%。由于 Cu-Pb 为不形成金属间化合物的元素组合对，且两者均为主体元素，因此可以以 Cu 与 Pb 组合对为基础，制备 Cu 合金粉。

(2) 将低纯 Cu 原料与 Pb 原料按照体积比为 1:3 进行合金原料配比，将合金原料进行感应

熔炼, 得到 Cu-Pb-T 初始合金熔体, 其中 T 的含量约为 1 at%。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式速凝为厚度约 30 μ m 左右的条带, 凝固过程中组成以 Cu 为主的弥散颗粒相镶嵌分布在以 Pb 为主的基体相中, 即可以获得由内生纳米 Cu 合金粉与 Pb 包覆体构成的金属条带。其中, 内生 Cu 合金粉的原子百分比组成约为 Cu_{99.5}Pb_{0.3}T_{0.2}, 其主要由固溶了少量 Pb 的 Cu 单晶颗粒组成, 颗粒粒径大小范围为 3nm~150nm。且 T 杂质含量相比 Cu 原料得到了极大的降低, 而其它大量的 T 杂质则富集在 Pb 包覆体中。所得由内生纳米 Cu 合金粉与 Pb 包覆体构成的金属条带中, 内生 Cu 合金粉的体积百分数与原料配制时的体积百分含量相当, 仍约为 25 vol%, 确保了 Cu 合金粉在以 Pb 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过醋酸与稀盐酸混合溶液将由内生纳米 Cu 合金粉与 Pb 包覆体构成的金属条带中的 Pb 包覆体去除, 由于 Cu 合金粉不易与醋酸与稀盐酸混合溶液反应, 经过分离清洗干燥, 即可获得主要组成为 Cu-Pb-T 的纳米级 Cu 合金粉。

实施例 10

本实施例提供了一种由内生纳米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属条带、一种纳米 Nb-V-Mo-W 合金粉、及其制备方法, 包括如下步骤:

(1) 选用低纯 Nb、V、Mo、W 原料与 Cu 原料, 且两类原料中的杂质 T 含量均约为 1 at%。由于 Cu-Nb、Cu-V、Cu-Mo 与 Cu-W 均为不形成金属间化合物的元素组合对, 且 Nb、V、Mo、W 为相互互溶的主体元素, 因此可以以这些组合对为基础, 制备 Nb-V-Mo-W 合金粉。

(2) 将低纯低纯 Nb、V、Mo、W 原料与 Cu 原料按照体积比为 1:2 进行合金原料配比, 其中 Nb: V: Mo: W 摩尔比为 2:1:1:1。将合金原料进行感应熔炼, 得到(Nb₂VMoW)-Cu-T 初始合金熔体, 其中 T 的含量约为 1 at%。

(3) 将初始合金熔体通过铜辊甩带的方式缓凝为厚度约 30 μ m 左右的条带, 凝固过程中组成以 Nb₂VMoW 为主的弥散颗粒相镶嵌分布在以 Cu 为主的基体相中, 即可以获得由内生纳米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属条带。其中, 内生 Nb₂VMoW 合金粉的原子百分比组成约为(Nb₂VMoW)_{99.3}Cu_{0.5}T_{0.2}, 其主要由固溶了少量 Cu 的高熵 Nb₂VMoW 单晶颗粒组成, 颗粒粒径大小范围为 3nm~200nm。且 T 杂质含量相比 Cu 原料得到了极大的降低, 而其它大量的 T 杂质则富集在 Cu 包覆体中。所得由内生纳米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属条带中, 内生 Nb₂VMoW 合金粉的体积百分数与原料配制时的体积百分含量相当, 仍约为 33 vol%, 确保了 Nb₂VMoW 合金粉在以 Cu 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过中等浓度的盐酸溶液将由内生纳米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属

条带中的 Cu 包覆体去除，由于 Nb₂VMoW 合金粉不易与中等浓度的盐酸溶液反应，经过分离清洗干燥，即可获得主要组成为 Nb₂VMoW 的纳米级合金粉。

实施例 11

本实施例提供了一种由内生微米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属薄板、一种微米 Nb-V-Mo-W 合金粉、及其制备方法，包括如下步骤：

(1) 选用低纯 Nb、V、Mo、W 原料与 Cu 原料，且两类原料中的杂质 T 含量均约为 1 at%。由于 Cu-Nb、Cu-V、Cu-Mo 与 Cu-W 均为不形成金属间化合物的元素组合对，且 Nb、V、Mo、W 为相互互溶的主体元素，因此可以以这些组合对为基础，制备 Nb-V-Mo-W 合金粉

(2) 将低纯低纯 Nb、V、Mo、W 原料与 Cu 原料按照体积比为 1:2 进行合金原料配比，其中 Nb: V: Mo: W 摩尔比为 1:1:1:1。将合金原料进行感应熔炼，得到(NbVMoW)-Cu-T 初始合金熔体，其中 T 的含量约为 1 at%。

(3) 将初始合金熔体凝固为厚度约 4mm 左右的薄板，凝固过程中组成以 NbVMoW 为主的弥散枝晶相镶嵌分布在以 Cu 为主的基体相中，即可以获得由内生微米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属薄板。其中，内生 NbVMoW 枝晶合金粉的原子百分比组成约为 (NbVMoW)_{99.6}Cu_{0.3}T_{0.1}，其主要由固溶了少量 Cu 的高熵 NbVMoW 单晶颗粒组成，颗粒粒径大小范围为 1μm~150μm。且 T 杂质含量相比 Cu 原料得到了极大的降低，而其它大量的 T 杂质则富集在 Cu 包覆体中。所得由内生微米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属薄板中，内生 NbVMoW 枝晶合金粉的体积百分数与原料配制时的体积百分含量相当，仍约为 33 vol%，确保了 NbVMoW 枝晶合金粉在以 Cu 为主的基体相中的弥散分布。

(4) 通过中等浓度的热盐酸溶液将由内生微米 Nb-V-Mo-W 合金粉与 Cu 包覆体构成的金属薄板中的 Cu 包覆体去除，由于 NbVMoW 枝晶合金粉不易与中等浓度的热盐酸溶液反应，经过分离清洗干燥，即可获得主要组成为 NbVMoW 的微米级枝晶合金粉。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求 书

1. 一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法，其特征在于，通过如下步骤制备：

步骤一：熔炼主要元素组成为 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 的初始合金熔体， a_0 、 b_0 、 c_0 代表对应组成元素的原子百分比含量， $a_0+b_0+c_0=100\%$ ， $0<c_0\leq 15\%$ ；

步骤二：将所述 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体凝固成固态，得到从熔体中内生析出的 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 弥散颗粒相与包覆弥散颗粒的 $A_{b2}T_{c2}$ 基体相，其即为所述的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料；其中， $0<c_1<c_0<c_2$ ，即 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体中 T 元素含量高于 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 弥散颗粒相中的 T 元素含量，同时低于 $A_{b2}T_{c2}$ 基体相中 T 元素的含量；

所述的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，通过合金熔体凝固制备，其构成包括初始合金凝固过程中内生析出的弥散颗粒相与包覆弥散颗粒的基体相，两者分别对应于所述内生合金粉与所述包覆体；所述内生合金粉的元素组成主要为 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ ，所述包覆体的元素组成主要为 $A_{b2}T_{c2}$ ；

所述 M 与 A 均包含一种或多种金属元素，T 为包括氧元素在内的杂质元素， a_1 ， b_1 ， c_1 ， b_2 ， c_2 分别代表相应元素组成的原子百分比含量，且 $a_1+b_1+c_1=100\%$ ， $b_2+c_2=100\%$ ， $c_2>c_1>0$ ， $b_1>0$ ；所述内生合金粉的熔点高于所述包覆体的熔点；所述内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 中固溶有 A 元素；所述 M 与所述 A 之间包含一组或多组不形成金属间化合物的 M^1 - A^1 元素组合，其中， M^1 代表 M 中的任意一种元素， A^1 代表 A 中的任意一种元素，且 M 中的主体元素由满足 M^1 - A^1 元素组合条件的各 M^1 元素构成，A 中的主体元素由满足 M^1 - A^1 元素组合条件的各 A^1 元素构成，使得所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料完全熔化后重新凝固仍不生成由 M 中主体元素与 A 中主体元素组成的金属间化合物，而是生成所述内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 与所述包覆体 $A_{b2}T_{c2}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法，其特征在于，所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的形状与凝固方式相关：当凝固方式为连续铸造时，其形状一般主要为板条状；当凝固方式为熔体甩带时，其形状一般主要为条带状或薄板状；当凝固方式为熔体抽拉时，其形状一般主要为丝状。

3. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法，其特征在于，所述 T 为包含 O 在内的 O、H、N、P、S、F、Cl 元素，且 $0<c_1\leq 1.5\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法，其特征在于，所述 M 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Ag 中的

至少一种, A 包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Ca、Li、Na、K、In、Pb、Zn 中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述 M 包括 Ir、Ru、Re、Os、Tc、W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 中的至少一种, A 包括 Cu。

6. 根据权利要求 5 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为厚度为 $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料条带, 所包含内生合金粉的粒径范围为 $3\text{nm}\sim 200\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, $0 < b_1 \leq 15\%$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述内生合金粉中的单晶颗粒数目在所有颗粒数目中的占比不低于 60%。

9. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述 $\text{Ma}_0\text{Ab}_0\text{Tc}_0$ 初始合金熔体通过包含第一原料与第二原料的合金原料熔炼而成; 其中, 第一原料的主要元素组成为 Md_1Te_1 , 第二原料的主要元素组成为 Ad_2Te_2 , d_1 , e_1 , d_2 , e_2 分别代表相应元素组成的原子百分比含量, 且 $0 < e_1 \leq 10\%$, $0 < e_2 \leq 10\%$, $d_1 + e_1 = 100\%$, $d_2 + e_2 = 100\%$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述内生 $\text{Ma}_1\text{Ab}_1\text{Tc}_1$ 合金粉中 T 杂质含量相比 Md_1Te_1 原料得到了极大的降低, 即 c_1 小于 e_1 。

11. 根据权利要求 9 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料中, 内生 $\text{Ma}_1\text{Ab}_1\text{Tc}_1$ 合金粉的体积百分数与原料配制时 Md_1Te_1 原料的体积百分含量相当。

12. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量下限为 1%, 上限为满足所述内生合金粉可以弥散分布于所述包覆体中对应的体积百分比含量。

13. 根据权利要求 1 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述内生合金粉在所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的体积百分比含量范围为 $1\%\sim 50\%$ 。

14. 一种合金粉的制备方法，其特征在于，通过去除权利要求 1-13 任一项所述方法制备的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的包覆体部分，同时保留不能被同时去除的内生合金粉制备。
15. 根据权利要求 14 所述的一种合金粉的制备方法，其特征在于，去除所述包覆体并保留内生合金粉的方法包括酸溶液溶解反应去除、碱溶液溶解反应去除、真空挥发去除、包覆体自然氧化-粉化去除中的至少一种。
16. 根据权利要求 14 所述的一种合金粉的制备方法，其特征在于，所述 M 包含 Fe，所述 A 包含 La，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料为内生 Fe 合金粉与 La 包覆体构成的金属条带，内生 Fe 合金粉中固溶有 La；通过 La 包覆体的自然氧化-粉化，使内生 Fe 合金粉与基体 La 的氧化物粉预分离，通过 Fe 合金粉的磁性特性，利用磁场将 Fe 合金粉与基体 La 的氧化物分离。
17. 根据权利要求 14 所述的一种合金粉的制备方法，其特征在于，所述合金粉的颗粒大小范围为 3nm~10mm。
18. 一种球形或近球形合金粉的制备方法，其特征在于，将权利要求 14 所述合金粉进行等离子球化处理，即得到球形或近球形的合金粉。
19. 根据权利要求 18 所述的一种球形或近球形合金粉的制备方法，其特征在于，在等离子球化处理之前对所选颗粒进行气流磨预破碎处理或（和）筛分处理。
20. 一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，其特征在于，通过权利要求 1-13 任一项所述的内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法制备而成。
21. 一种合金粉，其特征在于，通过权利要求 14 所述的合金粉的制备方法制备而成。
22. 一种球形或近球形合金粉，其特征在于，通过权利要求 18 所述的球形或近球形合金粉的制备方法制备而成。
23. 一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料在涂料、复合材料中的应用，其特征在于，所述内生合金粉与包覆体构成的金属材料通过权利要求 1-13 任一项所述的内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法制备而成。
24. 根据权利要求 23 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料在涂料、复合材料中的应用，其特征在于，制备出由内生合金粉与包覆体构成的金属材料之后，并不急于将包覆体去除后再想其它办法保护内生合金粉不被氧等杂质污染，而是直接利用包覆体保护内生合

金粉；这种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料可以直接作为下游生产的原料；下游生产需要使用内生合金粉时，可以根据下一工序的特点，选择合适的时机并在合适的环境下将内生合金粉释放，再在尽可能短的时间使释放出来的内生合金粉进入下一生产流程，从而使合金粉受到污染的机会大大减少。

25. 根据权利要求 23 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料在涂料、复合材料中的应用，其特征在于，选择内生合金粉平均粒度低于 1000nm 的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，将包覆体去除；包覆体去除同时或去除后马上将所得合金粉与涂料或复合材料其它组分混合，以降低因合金粉表面裸露后粉末表面或表层新引入的包括 O 在内的杂质含量，获得表面高活性的合金粉并使涂料或复合材料其它组分与合金粉表面在原子尺度发生良好的结合，从而获得添加有高纯超细高活性合金粉的涂料或复合材料，可应用于包括抗菌涂料、耐候涂料、隐身涂料、吸波涂料、耐磨涂料、防腐涂料、树脂基复合材料在内的各个领域。

26. 一种合金粉在粉末冶金、金属注射成型、磁性材料、涂料中的应用，其特征在于，所述合金粉通过权利要求 14 所述的一种合金粉的制备方法制备而成。

27. 一种合金粉在催化、杀菌、金属粉 3D 打印、复合材料中的应用，其特征在于，所述合金粉通过权利要求 14 所述的一种合金粉的制备方法制备而成。

28. 一种球形或近球形合金粉在粉末冶金、金属注射成型、金属粉 3D 打印中的应用，其特征在于，所述球形或近球形合金粉通过权利要求 18 所述的一种球形或近球形合金粉的制备方法制备而成。

29. 一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，其特征在于，通过合金熔体凝固制备，其构成包括初始合金凝固过程中内生析出的弥散颗粒相与包覆弥散颗粒的基体相，两者分别对应于所述内生合金粉与所述包覆体；所述内生合金粉的元素组成主要为 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ ，所述包覆体的元素组成主要为 $A_{b2}T_{c2}$ ，其中 M 与 A 均包含一种或多种金属元素，T 为包括氧元素在内的杂质元素，a1, b1, c1, b2, c2 分别代表相应元素组成的原子百分比含量，且 $a1+b1+c1=100\%$ ， $b2+c2=100\%$ ， $c2>c1>0$ ， $b1>0$ ；所述内生合金粉的熔点高于所述包覆体的熔点；所述内生合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 中固溶有 A 元素；所述 M 与所述 A 之间包含一组或多组不形成金属间化合物的 M^1-A^1 元素组合，其中， M^1 代表 M 中的任意一种元素， A^1 代表 A 中的任意一种元素，且 M 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 M^1 元素构成，A 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 A^1 元素构成，使得所述由内生合金粉与包覆体构成的金属材料完全熔化后重新凝固仍不生成由 M 中主体元素与 A 中主体元素组成的金属间化合物，而是生成所述内生

合金粉 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 与所述包覆体 $A_{b2}T_{c2}$ 。

30. 根据权利要求 29 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料, 其特征在于, 所述 M 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Ag 中的至少一种, A 包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Ca、Li、Na、K、In、Pb、Zn 中的至少一种, 所述 T 为包含 O 在内的 O、H、N、P、S、F、Cl 等杂质元素, 且 $0 < c1 \leq 1.5\%$, $0 < b1 \leq 15\%$ 。

31. 一种合金粉, 通过去除权利要求 29-30 任一项所述的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的包覆体制备, 其特征在于, 其元素组成主要为 $M_{a3}A_{b3}T_{c3}$, $a3$, $b3$, $c3$ 分别代表相应元素组成的原子百分比含量, $b3 > 0$, $a3 + b3 + c3 = 100\%$, 且所述合金粉中的 T 元素含量高于权利要求 29-30 任一项所述的内生合金粉中的 T 元素含量, 即 $c3 > c1 > 0$ 。

32. 一种球形或近球形合金粉, 其特征在于, 将权利要求 31 所述的合金粉进行等离子球化处理, 即得到球形或近球形的合金粉。其特征在于, 其元素组成主要为 $M_{a4}A_{b4}T_{c4}$, $a4$, $b4$, $c4$ 分别代表相应元素组成的原子百分比含量, $b4 > 0$, $a4 + b4 + c4 = 100\%$, 且所述球形或近球形合金粉中的 T 元素含量高于未等离子球化处理合金粉中的 T 元素含量, 即 $c4 > c3 > c1 > 0$ 。

33. 一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 通过如下步骤制备:

(1) 熔炼主要元素组成为 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 的初始合金熔体, 其中 M 与 A 均包含一种或多种金属元素, T 为包括氧元素在内的杂质元素, $a0$ 、 $b0$ 、 $c0$ 代表对应组成元素的原子百分比含量, $a0 + b0 + c0 = 100\%$, $0 < c0$; 所述 M 元素与所述 A 元素之间包含一组或多组不形成金属间化合物的 M^1-A^1 元素组合, 其中, M^1 代表 M 中的任意一种元素, A^1 代表 A 中的任意一种元素; 且 M 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 M^1 元素构成, A 中的主体元素由满足 M^1-A^1 元素组合条件的各 A^1 元素构成;

(2) 将所述 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体凝固成固态, 得到从熔体中内生析出的 $M_{a1}A_{b1}T_{c1}$ 弥散颗粒相与包覆弥散颗粒的 $A_{b2}T_{c2}$ 基体相, 其即为权利要求 29-30 任一项所述的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料, 其中, $0 < c1 < c0 < c2$ 。

34. 根据权利要求 33 所述的一种由内生合金粉与包覆体构成的金属材料的制备方法, 其特征在于, 所述 $M_{a0}A_{b0}T_{c0}$ 初始合金熔体通过包含第一原料与第二原料的合金原料熔炼而成; 其中, 第一原料的主要元素组成为 $M_{d1}T_{e1}$, 第二原料的主要元素组成为 $A_{d2}T_{e2}$, $d1$, $e1$, $d2$, $e2$ 分别代表相应元素组成的原子百分比含量, 且 $0 < e1 \leq 10\%$, $0 < e2 \leq 10\%$, $d1 + e1 = 100\%$, $d2 + e2 = 100\%$ 。

35. 一种合金粉的制备方法，其特征在于，通过去除权利要求 29-30 任一项所述的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料中的包覆体部分，同时保留不能被同时去除的内生合金粉制备。
36. 根据权利要求 31 所述的合金粉，或权利要求 35 所述的制备方法制得的合金粉在粉末冶金、金属注射成型、磁性材料、涂料中的应用。
37. 根据权利要求 32 所述的球形或近球形合金粉在粉末冶金、金属注射成型、金属粉 3D 打印中的应用。
38. 根据权利要求 29-30 任一项所述的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料，或权利要求 33-34 任一项所述的制备方法制得的由内生合金粉与包覆体构成的金属材料在涂料、复合材料中的应用。