



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112207285 B

(45) 授权公告日 2022.05.20

(21) 申请号 202011273980.4

(22) 申请日 2020.11.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112207285 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(66) 本国优先权数据
202010170579.1 2020.03.12 CN
202010673087.4 2020.07.14 CN

(73) 专利权人 赵远云
地址 523000 广东省东莞市大岭山凯德路1
号山湖花园7栋1401室

(72) 发明人 赵远云 刘丽

(74) 专利代理机构 深圳市兰锋盛世知识产权代
理有限公司 44504
专利代理师 安媛媛

(51) Int.Cl.

B22F 9/08 (2006.01)

B22F 1/054 (2022.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C01B 35/02 (2006.01)

C01B 33/021 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

C01B 32/15 (2017.01)

F16S 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111590084 A, 2020.08.28

审查员 宋政

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

粉体材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种粉末材料的制备方法及应用,所述制备方法通过合金熔体的凝固获得含有基体相与弥散颗粒相的初始合金条带,再将所述初始合金条带中的基体相去除,并同时保留弥散颗粒相,从而得到由原弥散颗粒相组成的粉末材料。本发明的制备方法工艺简单,可以制备包括纳米级、亚微米级、微米级的多种尺寸的粉末材料,在催化材料、粉末冶金、复合材料、吸波材料、杀菌材料、金属注射成型、3D打印、涂料等领域具有很好的应用前景。

1. 一种粉体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一,选择初始合金原料,按照初始合金成分配比将初始合金原料熔化,得到含有杂质元素T的均匀初始合金熔体,其中,T包含O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br中的至少一种,且所述初始合金熔体的平均成分为 $A_aM_bT_d$,其中,当M包含B时,A包含Sn、Ge、Cu、Zn中的至少一种;当M包含Bi时,A包含Sn、Ga、Al中的至少一种;当M包含Si、Ge中的至少一种时,A包含Zn、Sn、Pb、Ga、In、Ag、Bi、Al中的至少一种;其中a、b、d代表对应组成元素的原子百分比含量,且 $60\% \leq a < 99.5\%$, $0.5\% \leq b < 40\%$, $0 < d \leq 10\%$;

步骤二,将所述初始合金熔体凝固成初始合金条带;所述初始合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相;所述基体相的熔点低于所述弥散颗粒相,所述弥散颗粒相被包覆于所述基体相中;所述初始合金熔体凝固过程中,初始合金熔体中的杂质元素T在弥散颗粒相与基体相中重新分配,并富集于所述基体相中,从而使所述弥散颗粒相得到纯化;

所述初始合金条带中弥散颗粒相的成分主要为 $M_{x1}T_{z1}$,基体相的平均成分主要为 $A_{x2}T_{z2}$;且 $98.5\% \leq x1 \leq 100\%$, $0 \leq z1 \leq 1.5\%$; $80\% \leq x2 < 100\%$, $0 < z2 \leq 20\%$; $z1 < d < z2$; $x1$ 、 $z1$ 、 $x2$ 、 $z2$ 分别代表对应组成元素的原子百分比含量;

步骤三,将所述初始合金条带中的基体相去除,并保留基体相去除过程中不能被同时去除的弥散颗粒相;收集脱落出来的弥散颗粒相,即得到由原弥散颗粒组成的高纯目标粉体材料;其中,将合金条带中基体相去除方法包括:酸反应去除、碱反应去除、真空挥发去除中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述初始合金熔体中的T杂质元素来源包括:初始合金原料引入杂质,熔炼过程中气氛或坩埚引入杂质。

3. 根据权利要求1所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述初始合金条带中不包含有包含A与M构成的金属间化合物。

4. 根据权利要求1所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述初始合金条带中弥散颗粒的单晶颗粒数目在所有弥散颗粒数目中的占比不低于60%。

5. 根据权利要求1所述的粉体材料的制备方法,其特征在于 $2z1 \leq z2$ 。

6. 根据权利要求1所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述粉体材料的颗粒粒径范围为2nm~3mm。

7. 根据权利要求1所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤三之后还进行以下步骤:将所述粉体材料筛分后,选择粒径范围为 $5\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 的高纯粉体材料进行等离子球化处理,得到呈球形的粉体材料。

8. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在催化材料中的应用。

9. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在粉末冶金中的应用。

10. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在复合材料中的应用。

11. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在吸波材料中的应用。

12. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在杀菌材料中的应用。

13. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在金属注射成型中的应用。

14. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在3D打印中的应用。

15. 根据权利要求1-7任一项所述方法制备的粉体材料在涂料中的应用。

16. 一种合金条带,其特征在于,通过包括如下步骤制备:

选择初始合金原料,按照初始合金成分配比将初始合金原料熔化,得到含有杂质元素T的均匀初始合金熔体,其中,T包含O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br中的至少一种,且所述初始合金熔体的平均成分为 $A_aM_bT_d$,其中,当M包含B时,A包含Sn、Ge、Cu、Zn中的至少一种;当M包含Bi时,A包含Sn、Ga、Al中的至少一种;当M包含Si、Ge中的至少一种时,A包含Zn、Sn、Pb、Ga、In、Ag、Bi、Al中的至少一种;其中a、b、d代表对应组成元素的原子百分比含量,且 $60\% \leq a < 99.5\%$, $0.5\% \leq b < 40\%$, $0 < d \leq 10\%$;

将所述初始合金熔体凝固成初始合金条带;所述初始合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相;所述基体相的熔点低于所述弥散颗粒相,所述弥散颗粒相被包覆于所述基体相中;所述初始合金熔体凝固过程中,初始合金熔体中的杂质元素T在弥散颗粒相与基体相中重新分配,并富集于所述基体相中,从而使所述弥散颗粒相得到纯化;

所述初始合金条带中弥散颗粒相的成分主要为 $M_{x1}T_{z1}$,基体相的平均成分主要为 $A_{x2}T_{z2}$;且 $98.5\% \leq x1 \leq 100\%$, $0 \leq z1 \leq 1.5\%$; $80\% \leq x2 < 100\%$, $0 < z2 \leq 20\%$; $z1 < d < z2$; $x1$ 、 $z1$ 、 $x2$ 、 $z2$ 分别代表对应组成元素的原子百分比含量。

17. 一种粉末材料的制备方法,其特征在于,包括:

提供初始合金,所述初始合金的成分为 A_aM_b ,所述初始合金的微观组织由成分为A的基体相以及成分为M的弥散颗粒相组成,其中,A选自Sn、Pb、Ga、In、Al、La、Ge、Cu、K、Na、Li中的至少一种,M选自B、Bi、Fe、Ni、Cu、Ag中的至少一种,a、b代表对应组成元素的原子百分比含量,且 $1\% \leq b \leq 40\%$, $a+b=100\%$;

将所述初始合金与腐蚀液混合,使所述基体相与所述腐蚀液反应变成离子进入溶液,所述弥散颗粒相脱离出来,即得到成分为M的粉末材料。

18. 根据权利要求17所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,

- 当M为B时,A选自Sn、Ge、Cu中的至少一种;
- 当M为Bi时,A选自Sn、Ga、Al中的至少一种;
- 当M为Fe时,A选自La、In、Na、K、Li中的至少一种;
- 当M为Ni时,A选自Na、K、Li中的至少一种;
- 当M为Cu时,A选自Pb、Na、K、Li中的至少一种;
- 当M为Ag时,A选自Pb、Na、K中的至少一种。

19. 根据权利要求17所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,所述初始合金通过以下方法得到:

按照配比称取原料并将所述原料熔化得到合金熔体;

将所述合金熔体凝固得到所述初始合金,其中,所述凝固的速率为 $1K/s \sim 10^7K/s$ 。

20. 根据权利要求17所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,所述弥散颗粒相的颗粒大小为 $2nm \sim 500\mu m$ 。

21. 根据权利要求17所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,当A选自Sn、Pb、Ga、In、Al、La、Ge、Cu中的至少一种时,所述腐蚀液为酸溶液。

22. 根据权利要求21所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,所述酸溶液中的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、醋酸、草酸中的至少一种。

23. 根据权利要求22所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,所述酸溶液中酸的摩尔浓度为 $0.01mol/L \sim 20mol/L$ 。

24. 根据权利要求17所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,当A选自Na、K、Li中的至少一种时,所述腐蚀液为水。

25. 根据权利要求17所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,所述初始合金与所述腐蚀液反应的步骤中,反应时间为1min~5h,反应温度为0℃~100℃。

26. 根据权利要求17所述的粉末材料的制备方法,其特征在于,所述粉末材料的颗粒大小为2nm~500μm。

27. 一类粉体材料的制备方法,其特征在于,包括:

选择成分为 A_aM_b 的初始合金,a、b代表对应组成元素的原子百分比含量,且 $0.1\% \leq b \leq 40\%$, $a+b=100\%$;

当M为Si、Ge中的至少一种时,A包含Zn、Sn、Pb、Ga、In、Ag、Bi、Al中的至少一种;

当M为B、Cr、V中的至少一种时,A为Zn;

当M为Fe、Mn中的至少一种时,A为Mg;

当M为C时,A包含Mg、Zn中的至少一种;

将所述初始合金充分熔化,得到初始合金熔体,在随后的冷却及凝固过程中,A与M之间不形成金属间化合物,而是发生A与M的分离,得到元素组成为M的弥散颗粒相分布于A基体相中的凝固态合金;去除所述凝固态合金中的A基体相,使得不能被同时去除的弥散颗粒相得到保留并分散脱离出来,即得到成分为M的粉体材料;其中,去除A基体相的方式为酸反应去除、碱反应去除、真空挥发去除中的一种。

28. 根据权利要求27所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述初始合金熔体的冷却凝固速率为 $1\text{K/s} \sim 10^7\text{K/s}$,所述凝固态合金的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 50\text{mm}$,所述凝固态合金中弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ 。

29. 根据权利要求27所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述酸反应去除中的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、醋酸、草酸中的至少一种,酸的摩尔浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 15\text{mol/L}$,反应时间为1min~1h,反应温度为0℃~100℃。

30. 根据权利要求27所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述碱反应去除中的碱包括NaOH与KOH中的至少一种,碱的摩尔浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 15\text{mol/L}$,反应时间为1min~1h,反应温度为0℃~100℃。

31. 根据权利要求27所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述真空挥发去除的过程中,所述凝固态合金所处容器内的真空度小于10Pa,处理温度与A基体相的熔点 T_m 相关,其处理温度范围为 $T_m - 200\text{K} \sim T_m - 1\text{K}$,处理时间为0.1h以上。

32. 根据权利要求27所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述粉体材料的颗粒大小为 $2\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ 。

33. 根据权利要求27至32中任一项所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,在将所述合金去除基体A之后还进行以下步骤:将所得的M粉体材料进行筛分,并分别进行等离子球化处理,最终得到具有不同粒径且呈球形的M粉体材料。

34. 根据权利要求33所述的粉体材料的制备方法,其特征在于,所述球形的M粉体材料的粒径范围为 $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 。

粉体材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及微纳米材料技术领域,特别是涉及一种粉体材料的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 微米、亚微米、纳米粒径的超细粉末材料的制备方法从物质的状态分有固相法、液相法和气相法。其中,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。

[0003] 虽然超细粉末材料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材料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,收得率不高,且能耗相对较大;气流磨法、氢化脱氢法适合大批量工业化生产,但对原料和合金的选择性较强。

[0004] 此外,粉体材料的杂质含量,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或合金的杂质含量,成本高昂。因此,开发新的高纯粉体材料的制备方法,具有重要的意义。

发明内容

[0005] 基于此,有必要针对上述问题,提供一种工艺简单、易于操作的粉末材料的制备方法。

[0006] 一种粉末材料的制备方法,包括:

[0007] 步骤S1,选择初始合金原料,按照初始合金成分配比将初始合金原料熔化,得到含有杂质元素T的均匀初始合金熔体,其中,T包含O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br中的至少一种,且所述初始合金熔体的平均成分为 $A_a M_b T_d$,其中,A包含Zn、Mg、Sn、Pb、Ga、In、Al、La、Ge、Cu、K、Na、Li中的至少一种,M包含B、Bi、Fe、Ni、Cu、Ag、Cr、V、Si、Ge中的至少一种,其中a、b、d代表对应组成元素的原子百分比含量,且 $60\% \leq a \leq 99.5\%$, $0.5\% \leq b \leq 40\%$, $0 \leq d \leq 10\%$;

[0008] 步骤S2,将所述初始合金熔体凝固成初始合金条带;所述初始合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相;所述基体相的熔点低于所述弥散颗粒相,所述弥散颗粒相被包覆于所述基体相中;所述初始合金熔体凝固过程中,初始合金熔体中的杂质元素T在弥散颗粒相与基体相中重新分配,并富集于所述基体相中,从而使所述弥散颗粒相得到纯化;

[0009] 所述初始合金条带中弥散颗粒相的成分主要为 $M_{x1} T_{z1}$,基体相的平均成分主要为 $A_{x2} T_{z2}$;且 $98.5\% \leq x1 \leq 100\%$, $0 \leq z1 \leq 1.5\%$; $80\% \leq x2 \leq 100\%$, $0 \leq z2 \leq 20\%$; $z1 \leq d \leq z2$, $2z1 \leq z2$; $x1$ 、 $z1$ 、 $x2$ 、 $z2$ 分别代表对应组成元素的原子百分比含量;

[0010] 步骤S3,将所述初始合金条带中的基体相去除,并保留基体相去除过程中不能被同时去除的弥散颗粒相,收集脱落出来的弥散颗粒相,即得到由原弥散颗粒组成的高纯目

标粉体材料。

[0011] 所述步骤S1中，

[0012] 进一步地，A包含Sn、Pb、Ga、In、Al、La、Ge、Cu、K、Na、Li中的至少一种，M包含B、Bi、Fe、Ni、Cu、Ag中的至少一种；

[0013] 作为优选，当M包含B时，A包含Sn、Ge、Cu中的至少一种；当M包含Bi时，A包含Sn、Ga、Al中的至少一种；当M包含Fe时，A包含La、In、Na、K、Li中的至少一种；当M包含Ni时，A包含Na、K、Li中的至少一种；当M包含Cu时，A包含Pb、Na、K、Li中的至少一种；当M包含Ag时，A包含Pb、Na、K中的至少一种。

[0014] 进一步地，当M包含Si、Ge中的至少一种时，A包含Zn、Sn、Pb、Ga、In、Ag、Bi、Al中的至少一种；当M包含B、Cr、V中的至少一种时，A包含Zn；当M包含Fe时，A包含Mg；

[0015] 进一步地，所述初始合金熔体中的T杂质元素来源包括：初始合金原料引入杂质，熔炼过程中气氛或坩埚引入杂质。其中，气氛引入杂质是指合金熔体吸收的环境气氛中的O、N、H等杂质。

[0016] 进一步地，T为杂质元素且包含O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br中的至少一种；且这些杂质元素的总含量即为T杂质元素的含量；

[0017] 进一步地，如果原料是含有杂质元素的各单质或中间合金，则可将其按照配比熔化制备所述初始合金熔体。如果提供的原料直接为初始合金熔体成分对应合金原料时，则可以将其重熔得到初始合金熔体。

[0018] 进一步地，所述初始合金原料包括含有杂质元素T的M-T原料。例如，当M为Fe，且T包含O时，M-T原料即包括含有O杂质的Fe-O原料。

[0019] 进一步的，所述步骤S1中初始合金熔体平均成分中A与M的组合极为重要，其选择原则是确保合金熔体凝固过程中A与M之间不形成金属间化合物。这样就能实现初始合金熔体凝固过程中以A主的基体相和与M为的颗粒相的两相分离，有利于后续制备以M为主的粉体材料。

[0020] 所述步骤S2中，

[0021] 进一步地，所述初始合金条带中不含有包含A与M构成的金属间化合物；

[0022] 进一步地，所述合金熔体凝固的方式包括甩带法、连铸法；一般来说，通过甩带法可以获得较薄的初始合金条带；通过连铸法可以获得较厚的合金条带。

[0023] 不论是甩带法获得的薄合金条带，还是连铸法获得的厚合金条带，均与普通铸造法获得的合金铸锭形貌完全不同，普通铸造法获得的合金铸锭在尺度上一般没有明显的长度、宽度、厚度区别。

[0024] 进一步地，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ ；进一步地，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ ；作为优选，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ；作为进一步优选，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0025] 需要说明的是，当初始合金条带的厚度为毫米级时，其也可以被称为合金薄板。

[0026] 进一步地，所述初始合金条带横截面的宽度是其厚度的2倍以上；进一步地，所述初始合金条带的长度是其厚度的10倍以上；作为优选，所述初始合金条带的长度是其厚度的50倍以上；作为优选，所述初始合金条带的长度是其厚度的100倍以上；

[0027] 进一步地,所述初始合金熔体凝固的速率为 $1\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$;

[0028] 进一步地,所述弥散颗粒相的颗粒大小与初始合金熔体的凝固速率有关;一般来说,弥散颗粒相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,弥散颗粒相的颗粒粒径就越小。

[0029] 进一步地,所述弥散颗粒相的颗粒粒径范围为 $2\text{nm}\sim 3\text{mm}$;进一步地,所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$;作为优选,所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 99\mu\text{m}$;作为进一步优选,所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$;作为进一步优选,所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$;作为进一步优选,所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

[0030] 进一步地,所述初始合金熔体凝固的速率为 $10^5\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$ 时,可以获得粒径以纳米级尺度为主的弥散颗粒。

[0031] 进一步地,所述初始合金熔体凝固的速率为 $10^4\text{K/s}\sim 10^5\text{K/s}$ 时,可以获得粒径以亚微米级尺度为主的弥散颗粒。

[0032] 进一步地,所述初始合金熔体凝固的速率为 $10^2\text{K/s}\sim 10^4\text{K/s}$ 时,可以获得粒径以微米级尺度为主的弥散颗粒。

[0033] 进一步地,所述初始合金熔体凝固的速率为 $1\text{K/s}\sim 10^2\text{K/s}$ 时,可以获得粒径以毫米级尺度为主的弥散颗粒。

[0034] 进一步地,所述弥散颗粒相的颗粒形状不限,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。

[0035] 进一步的,当弥散颗粒为纳米级或亚微米级尺度时,大概率获得球形或近球形颗粒;当弥散颗粒为微米级及以上尺度时,大概率获得枝晶形颗粒。

[0036] 进一步地,所述弥散颗粒相从所述初始合金熔体中凝固析出,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、毫米级树枝晶颗粒,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。

[0037] 当所述弥散颗粒在整个初始合金条带中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,在后续过程去除基体相后,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。而正常的韧性金属或合金的多晶材料,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。

[0038] 作为优选,所述初始合金条带中弥散颗粒中的单晶颗粒数目在所有弥散颗粒数目中的占比不低于60%。

[0039] 作为进一步优选,所述弥散颗粒中的单晶颗粒数目在所有弥散颗粒数目中的占比不低于90%。

[0040] 进一步地,对于某一确定的初始合金条带来说,所述弥散颗粒相在该初始合金条带中的体积百分含量可以通过对应初始合金熔体成分、弥散颗粒相成分、基体相成分,结合元素原子量、密度参数等计算确定。

[0041] 进一步地,所述弥散颗粒相在其对应的初始合金条带中的体积百分含量不高于50%vol.%。

[0042] 进一步地,所述弥散颗粒中的T杂质元素原子百分比含量 z_1 小于M-T原料中的T杂质元素原子百分比含量。

[0043] 进一步地, $z_1 \leq d \leq z_2$,且 $2z_1 \leq z_2$,

[0044] 作为优选, $z_1 \leq d \leq z_2$,且 $3z_1 \leq z_2$,即所述弥散颗粒相中T杂质含量低于所述初始合金熔体中的T杂质含量,且所述弥散颗粒相中T杂质含量的3倍仍然低于所述基体相中的T杂质含量;

[0045] 本发明采用原子百分比含量来表达T杂质含量。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,0的原子百分比含量为10at%。将这100个原子分成 $Ti_{45}O_4$ (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11.8at%, $Ti_{45}O_4$ 中氧的原子百分比含量减为8.2at%,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1.70wt%, $Ti_{45}O_4$ 与 $Gd_{45}O_6$ 中O的质量百分比含量分别为2.9wt.%与1.34wt.%,将会得出 $Ti_{45}O_4$ 中O含量相比 $Gd_{45}O_6$ 中O含量明显增加的错误结论。

[0046] 所述步骤S3中,

[0047] 进一步地,所述将合金条带中基体相去除方法包括:酸反应去除、碱反应去除、真空挥发去除中的至少一种。

[0048] 所述酸溶液与碱溶液的组成与浓度不做具体限定,只要能够保证去除基体相,同时保留弥散颗粒相即可。

[0049] 所述真空处理的温度与真空度不做具体限定,只要能够保证去除基体相,同时保留弥散颗粒相即可。

[0050] 进一步地,所述将初始合金条带中基体相去除方法包括基体相自然氧化-粉化剥落去除。

[0051] 当基体相为极易与氧发生自然氧化的元素,如La等时,通过基体相的自然氧化-粉化过程,就可以将基体相与弥散颗粒相分开,再辅以其它技术手段,如磁选,就可以将诸如具有磁性的弥散颗粒相与基体相的自然氧化物分开。

[0052] 进一步地,由于目标粉体材料为初始合金条带中脱落下来的弥散颗粒相,因此所述目标粉体材料的成分、颗粒粒径等均与对应的弥散颗粒相的成分、颗粒粒径相当。

[0053] 进一步地,所述目标粉体材料的颗粒粒径范围为2nm~3mm;作为优选,所述目标粉体材料的颗粒粒径范围为2nm~500 μ m;作为优选,所述目标粉体材料的颗粒粒径范围为2nm~99 μ m;作为进一步优选,所述目标粉体材料的颗粒粒径范围为2nm~5 μ m;作为进一步优选,所述目标粉体材料的颗粒粒径范围为2nm~200nm;作为进一步优选,所述目标粉体材料的颗粒粒径范围为2nm~100nm。

[0054] 进一步地,初始合金条带与酸溶液反应后,弥散颗粒从初始合金条带中脱离出来,对其清洗、干燥,即得到目标粉体材料。

[0055] 进一步地,所述目标粉体材料的成分主要为 $M_{x1}T_{z1}$;作为优选,所述目标粉体材料的成分为 $M_{x1}T_{z1}$;

[0056] 进一步地,所述目标粉体材料中的T杂质元素的原子百分比含量不超过1.5%;

[0057] 进一步地,在所述步骤S3之后还进行以下步骤:将所述粉体材料筛分后,选择粒径范围为 $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 的粉体材料进行等离子球化处理,以得到呈球形的粉体材料;

[0058] 本发明还涉及上述制备方法得到的粉体材料或球形粉体材料在催化材料、粉末冶金、复合材料、吸波材料、杀菌材料、金属注射成型、3D打印、涂料中的应用。

[0059] 进一步地,如上述制备方法得到的球形粉体材料在金属粉3D打印领域中的应用,其特征在于,球形粉体材料的粒径范围为 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0060] 进一步地,如上述制备方法得到的粉体材料在金属注射成型、粉末冶金中的应用,其特征在于,粉体材料的粒径范围为 $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0061] 进一步地,如上述制备方法得到的粉体材料在涂料中的应用,其特征在于,粉体材料的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0062] 本发明还涉及一种合金条带,其特征在于,包含内生粉与包覆体;所述合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相,基体相即为所述包覆体,弥散颗粒相即为所述内生粉;所述包覆体的熔点低于所述内生粉,所述内生粉被包覆于所述包覆体中;

[0063] 所述合金条带中内生粉的成分主要为 $M_{x_1}T_{z_1}$,包覆体的平均成分主要为 $A_{x_2}T_{z_2}$;且 $98.5\%\leq x_1\leq 100\%$, $0\leq z_1\leq 1.5\%$; $80\%\leq x_2\leq 100\%$, $0\leq z_2\leq 20\%$; $z_1\leq d\leq z_2$, $2z_1\leq z_2$; x_1 、 z_1 、 x_2 、 z_2 分别代表对应组成元素的原子百分比含量;其中,A包含Sn、Pb、Ga、In、Al、La、Ge、Cu、K、Na、Li中的至少一种,M包含B、Bi、Fe、Ni、Cu、Ag中的至少一种;

[0064] 作为优选,当M包含B时,A包含Sn、Ge、Cu中的至少一种;当M包含Bi时,A包含Sn、Ga、Al中的至少一种;当M包含Fe时,A包含La、In、Na、K、Li中的至少一种;当M包含Ni时,A包含Na、K、Li中的至少一种;当M包含Cu时,A包含Pb、Na、K、Li中的至少一种;当M包含Ag时,A包含Pb、Na、K中的至少一种;

[0065] 进一步地,当M包含Si、Ge中的至少一种时,A包含Zn、Sn、Pb、Ga、In、Ag、Bi、Al中的至少一种;当M包含B、Cr、V中的至少一种时,A包含Zn;当M包含Fe时,A包含Mg;

[0066] 作为优选,所述合金条带中的内生粉的成分为 $M_{x_1}T_{z_1}$,包覆体的平均成分为 $A_{x_2}T_{z_2}$;

[0067] 进一步地,所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$;作为优选,所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$;作为优选,所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$;作为进一步优选,所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$;作为进一步优选,所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0068] 进一步地,所述合金条带横截面的宽度是其厚度的2倍以上;进一步地,所述初始合金条带的长度是其厚度的10倍以上;作为优选,所述初始合金条带的长度是其厚度的50倍以上;作为优选,所述初始合金条带的长度是其厚度的100倍以上。

[0069] 进一步地,所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 3\text{mm}$;作为优选,所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$;作为优选,所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 99\mu\text{m}$;作为进一步优选,所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$;作为进一步优选,所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$;作为进一步优选,所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$;作为进一步优选,所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

[0070] 进一步地,所述内生粉的形状包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒条形中的至少一种。

[0071] 进一步地,所述合金条带中内生粉中的单晶颗粒数目在所有内生粉数目中的占比不低于60%。

[0072] 进一步地,所述内生粉在所述合金条带中的体积百分含量不超过50%。

[0073] 进一步地, $2z_2 \leq z_1$,且 $0 \leq z_2 \leq 1.5\%$;

[0074] 作为优选, $3z_2 < z_1$,且 $0 < z_2 \leq 1.5\%$;

[0075] 作为进一步优选, $3z_2 < z_1$,且 $0 < z_2 \leq 0.75\%$ 。

[0076] 本发明所述技术方案具有以下有益效果:

[0077] 首先,通过巧妙的合金设计,使得初始合金熔体凝固的时候发生相的分离,使得一定粒径目标成分的内生颗粒可以在初始合金熔体凝固过程中形成,并可以通过后续过程分离。一般来说,通过自下而上的化学方法,如化学还原,可以比较容易地制备纳米金属颗粒,但当颗粒的尺度增加到数百纳米甚至微米级时,则难以制备。通过自上而下的物理方法,如雾化法、球磨法等,可以比较容易地制备数十微米或者数百微米的金属颗粒,但当颗粒的尺度降低到数百纳米到几个微米时,则也很难制备。本发明的技术方案可以根据初始合金条带凝固过程中冷速的不同,非常容易地制备纳米级,亚微米级、微米级、甚至毫米级的目标金属粉颗粒,突破了上述技术难点,具有极大地优势。

[0078] 其次,实现了通过低纯原料获得高纯目标粉体材料,并为低纯原料制备高纯粉体材料指出了一条新的途径,具有积极意义。本发明目标粉体材料纯度的提高主要通过以下三个机制实现:1)高活性的基体主元素(如La、Mg等元素)对初始合金熔体杂质元素的“吸收”作用。由于基体元素一般为高活性,低熔点的元素,在合金熔体熔化及凝固过程中其与杂质元素T之间具有极强的亲和力,这可以使得初始合金熔体中的杂质元素T要么更多地进入主要由基体相主元素组成的基体相中,要么在熔体状态时与基体主元素形成熔渣,并与合金熔体分离去除;2)内生析出的弥散颗粒相形核长大过程中,杂质元素T会被排入剩余熔体中。只要凝固过程中内生析出的弥散颗粒相不晚于基体相析出,其杂质都会富集于最后凝固的那部分熔体,即主要由基体相主元素组成并凝固形成基体相的那部分熔体。3)由于第二相基体的存在,熔炼过程中由于坩埚与熔体相互作用从而进入熔体的与坩埚相关的杂质也一般集中在第二相基体中,这就使得熔炼过程中对坩埚的要求进一步降低,极大地降低了生产成本。

[0079] 第三,可以获得以单晶颗粒为主的目标金属粉。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,每一个内生弥散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。通过控制弥散颗粒相在初始合金条带中的体积百分含量不超过50%,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多都是单晶相。即使尺度大到数十微米或毫米级的枝晶颗粒,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。而当目标金属粉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目标金属粉特殊的力学、物理、化学性能,从而产生有益的效果。

[0080] 第四,所述由内生粉与包覆体(基体相)构成的合金条带,创造性地利用原位生成

的基体相包裹内生粉,保持了内生粉的高纯度与高活性。具体来说,无论传统化学方法还是物理方法所制备的金属或合金粉,尤其是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,本发明所涉及技术方案在制备出由内生金属粉与包覆体(基体相)构成的合金条带之后,可以并不急于将包覆体去除,而是直接利用包覆体保护内生金属粉不被自然氧化。这种由内生金属粉与包覆体构成的合金条带可以直接作为下游生产的原料,因此有成为一类特殊产品的潜力。当下游生产需要使用高纯粉体时,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金属粉从合金条带中的包覆体中释放,再在尽可能短的时间使释放出来的内生粉进入下一生产流程,从而使内生金属粉受到氧等杂质污染的机会大大减少。例如,当内生金属粉为纳米粉时,可以在内生金属粉从包覆体中释放的同时或者随后马上与树脂复合,从而制备具有高活性的内生金属粉添加的树脂基复合材料。

[0081] 第五,所述步骤S2中通过凝固获得的固态合金为条带状,其保证了产品形状的均一性与大规模生产的可行性。当合金条带为薄合金条带时,可以通过甩带法制备,只要维持合金熔体流向旋转辊的流量固定,旋转辊的转速固定,就可以获得厚度均一的合金薄带,而且该制备过程可以连续进行,利于大规模生产。当合金条带为厚合金条带时,可以通过成熟的连铸法制备,连铸的原理与甩带法的原理相似,也可以通过熔体获得连续且厚度均一的厚带,制备过程也可以连续进行,利于大规模生产。当合金条带厚度均一时,冷速也较为均匀,获得弥散颗粒粒度也较为均匀。相比而言,如果凝固获得的固态合金为铸锭状时,根据常识,铸锭没有均一的厚度,也没有明显的长度及端点,一般会导致内部熔体散热困难,容易获得异常大的内生颗粒,只有单纯需要对大的内生颗粒进行收集并对其提纯的时候才需要这样操作。而且普通铸锭难以连续生产。因此,本发明通过凝固获得合金条带,适合后续通过“去相法”进行粉体材料的制备。

[0082] 因此,本发明的制备方法具有工艺简单、易于操作、成本低的特点,可以制备包括纳米级、亚微米级、以及微米级的多种高纯粉体材料,在催化材料、粉末冶金、复合材料、吸波材料、杀菌材料、磁性材料、金属注射成型、3D打印、涂料等领域具有很好的应用前景。

[0083] 作为备选方案之一,本发明还提供一种粉末材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0084] 一种粉末材料的制备方法,包括:

[0085] S1,提供初始合金,所述初始合金的成分为 A_aM_b ,所述初始合金的微观组织由成分为A的基体相以及成分为M的弥散颗粒相组成,其中,A选自Sn、Pb、Ga、In、Al、La、Ge、Cu、K、Na、Li中的至少一种,M选自B、Bi、Fe、Ni、Cu、Ag中的至少一种,a、b代表对应组成元素的原子百分含量,且 $1\% \leq b \leq 40\%$, $a+b=100\%$;

[0086] S2,将所述初始合金与腐蚀液混合,使所述基体相与所述腐蚀液反应变成离子进入溶液,所述弥散颗粒相脱离出来,即得到成分为M的粉末材料。

[0087] 步骤S1中,初始合金的成分有特定的元素配比及组成,原则是保证初始合金的微观组织由成分为A的基体相以及成分为M的弥散颗粒相组成,其中,金属元素A的化学活性高于元素M的化学活性。

[0088] 为确保金属元素A和元素M能够更好的形成成分为A的基体相以及成分为M的弥散颗粒相,以进一步确保基体相与弥散颗粒相的分离。

[0089] 具体地,当M为B时,A选自Sn、Ge、Cu中的至少一种;

- [0090] 具体地,当M为Bi时,A选自Sn、Ga、Al中的至少一种;
- [0091] 具体地,当M为Fe时,A选自La、In、Na、K、Li中的至少一种;
- [0092] 具体地,当M为Ni时,A选自Na、K、Li中的至少一种;
- [0093] 具体地,当M为Cu时,A选自Pb、Na、K、Li中的至少一种;
- [0094] 具体地,当M为Ag时,A选自Pb、Na、K中的至少一种。
- [0095] 在其中一个实施例中,所述初始合金通过以下方法得到:
- [0096] 按照配比称取原料并将所述原料熔化得到合金熔体;
- [0097] 将所述合金熔体凝固得到所述初始合金,其中,所述凝固的速率为 $1\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$ 。
- [0098] 所述初始合金可以通过“合金熔体凝固+机械破碎”或“合金熔体速凝甩带”等方法制备。
- [0099] 具体地,在制备初始合金的过程中,成分为M的弥散颗粒相的颗粒大小与制备过程中合金熔体的凝固速率有关。一般来说,弥散颗粒相的粒径大小与合金熔体的凝固速率成负相关的关系,即:合金熔体的凝固速率越大,弥散颗粒相的粒径越小。所以,本发明在制备过程中,将原料熔炼得到的合金熔体凝固成初始合金的速率优选为 $1\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$,获得的初始合金中弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ 。
- [0100] 所述弥散颗粒相的颗粒形状不限,可包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒形中的至少一种。需要说明的是,当颗粒形状为棒状时,颗粒的大小特指棒横截面的直径尺寸。
- [0101] 步骤S2中,当A选自Sn、Pb、Ga、In、Al、La、Ge、Cu中的至少一种时,所述腐蚀液为酸溶液,所述酸溶液中的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、醋酸、草酸中的至少一种。
- [0102] 当A选自Na、K、Li中的至少一种时,所述腐蚀液为水,且所述水经过除氧处理。
- [0103] 所述酸溶液中酸的浓度只要可与基体相反应并基本保留弥散颗粒相即可,该反应的温度和时间也不做限定。优选地,所述酸溶液中酸的摩尔浓度为 $0.01\text{mol/L}\sim 20\text{mol/L}$,该反应的反应时间可为 $0.1\text{min}\sim 5\text{h}$,反应温度可为 $0^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 。
- [0104] 由于弥散颗粒相不与腐蚀液反应或仅轻微与腐蚀液反应,所以,最终形成的成分为M的粉末材料的颗粒大小与形貌与初始合金中弥散颗粒相的颗粒大小与形貌基本一致,其颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ 。
- [0105] 备选方案之一的制备方法中,通过选择化学活性较高的金属元素A和化学活性低于金属元素A的元素M制成成分为 A_aM_b 的初始合金,该初始合金的微观组织由成分为A的基体相和成分为M的弥散颗粒相组成,该组织结构有利于后续分离。具体来说,该种初始合金在与腐蚀液反应时,成分为A的基体相会与腐蚀液反应变成离子进入溶液,成分为M的弥散颗粒相不与腐蚀液反应或仅轻微与腐蚀液反应,从而从初始合金中脱离出来,即得到成分为M的粉末材料。
- [0106] 因此,备选方案之一的制备方法相对于传统的固相法、液相法和气相法而言,具有工艺简单、易于操作、成本低的特点,而且可以制备包括纳米级、亚微米级以及微米级的多种超细尺寸的粉末材料,在催化、粉末冶金、杀菌、3D打印等领域具有很好的应用前景。
- [0107] 作为备选方案之二,提供一类粉体材料的制备方法,其包括以下步骤:
- [0108] 本发明提供的一类粉体材料的制备方法,包括:
- [0109] S1,选择成分为 A_aM_b 的初始合金,a、b代表对应组成元素的原子百分比含量,且

$0.1\% \leq b \leq 40\%$, $a+b=100\%$;

[0110] 当M为Si、Ge中的至少一种时,A包含Zn、Sn、Pb、Ga、In、Ag、Bi、Al中的至少一种;

[0111] 当M为B、Cr、V中的至少一种时,A为Zn;

[0112] 当M为Fe、Mn中的至少一种时,A为Mg;

[0113] 当M为C时,A包含Mg、Zn中的至少一种;

[0114] 将所述初始合金充分熔化,得到初始合金熔体,在随后的冷却及凝固过程中,A与M之间不形成金属间化合物,而是发生A与M的分离,得到元素组成为M的弥散颗粒相分布于A基体相中的凝固态合金;

[0115] S2,去除所述凝固态合金中的A基体相,使得不能被同时去除的弥散颗粒相得到保留并分散脱离出来,即得到成分为M的粉体材料。

[0116] 步骤S1中,初始合金的成分有特定的元素配比及组成,原则是保证初始合金的凝固态合金由成分为A的基体相以及成分为M的弥散颗粒相组成。

[0117] 具体地,在制备凝固态合金的过程中,成分为M的弥散颗粒相的颗粒大小与制备过程中初始合金熔体的凝固速率有关。一般来说,弥散颗粒相的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,弥散颗粒相的粒径越小。所以,本发明在制备过程中,将原料熔炼得到的初始合金熔体凝固成凝固态合金的速率优选为 $1\text{K/s} \sim 10^7\text{K/s}$,获得凝固态合金中的弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ 。

[0118] 所述凝固态合金的厚度控制在 $10\mu\text{m} \sim 50\text{mm}$,并通过“合金熔体凝固+机械破碎”或“合金熔体速凝甩带”等方法尽量增加所得合金的反应面积,保证后续A基体相的顺利去除。

[0119] 所述弥散颗粒相的颗粒形状不限,可包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒形中的至少一种。需要说明的是,当颗粒形状为棒状时,颗粒的大小特指棒横截面的直径尺寸。

[0120] 步骤S2中,去除A基体相的方式为酸反应去除、碱反应去除、真空挥发去除等方式中的某一种。

[0121] 所述酸反应除A基体的过程中,酸溶液中的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、醋酸、草酸中的至少一种,酸的摩尔浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 15\text{mol/L}$,反应时间为 $1\text{min} \sim 1\text{h}$,反应温度为 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0122] 所述碱反应除A基体的过程中,碱溶液中的碱包括NaOH与KOH中的至少一种,碱的摩尔浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 15\text{mol/L}$,反应时间为 $1\text{min} \sim 1\text{h}$,反应温度为 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0123] 所述真空挥发去除A基体的过程中,所述凝固态合金所处容器内的真空度小于 10Pa ,处理温度与A基体相的熔点 T_m 相关,其处理温度范围为 $T_m - 1\text{K} \sim T_m - 200\text{K}$,处理时间为 0.1h 以上。

[0124] 由于弥散颗粒相不与腐蚀液反应或不会被挥发去除,所以最终形成的成分为M的粉体材料的颗粒大小与形貌与凝固态合金中弥散颗粒相的颗粒大小与形貌基本一致,其颗粒大小为 $2\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ 。

[0125] 进一步的,在步骤S2之后,还可进行以下步骤:将所得的M粉体材料进行筛分,并分别进行等离子球化处理,最终得到具有不同粒径且呈球形的M粉体材料。

[0126] 该筛选之后的粉体材料通过等离子球化处理,可实现球化。

[0127] 所述球形M粉体材料的粒径范围为 $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 。

[0128] 备选方案之二的制备方法中, A_aM_b 凝固态合金的微观组织由成分为A的基体相和成分为M的弥散颗粒相组成, 该组织结构有利于后续分离。具体来说, 采用酸反应去除或碱反应去除时, 成分为A的基体相会与腐蚀液反应变成离子进入溶液, 成分为M的弥散颗粒不与腐蚀液反应, 从而从凝固态合金中脱离出来, 即得到成分为M的粉体材料。采用真空挥发去除时, 熔点较低的A基体相在接近熔点的时就具有很强的挥发性, 而熔点更高的M弥散颗粒在该温度可以较好地保留。因此, A基体相挥发殆尽后, M弥散颗粒也会脱离出来, 得到相应的粉体材料。

[0129] 因此, 备选方案之二发明的制备方法相对于传统的固相法、液相法和气相法而言, 具有工艺简单、易于操作、成本低的特点, 而且可以制备包括纳米级、亚微米级以及微米级的多种超细尺寸的粉体材料, 在催化、粉末冶金、杀菌、粉末注射成型, 3D打印等领域具有很好的应用前景。

具体实施方式

[0130] 以下, 将通过以下具体实施例对所述粉末材料的制备方法做进一步的说明。

[0131] 实施例1

[0132] 本实施例提供一种纳米B粉的制备方法, 该制备方法包括如下步骤:

[0133] 选用配方分子式为 $Cu_{80}B_{20}$ 的合金, 按照该配方称取原料, 真空感应熔炼得到成分为 $Cu_{80}B_{20}$ 的合金熔体, 将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $\sim 10^6 K/s$ 的速率制备成厚度为 $\sim 15 \mu m$ 的 $Cu_{80}B_{20}$ 薄带状初始合金碎片, 其微观组织包括由Cu组成的基体相与由纳米B颗粒组成的弥散颗粒相, 其中, 弥散颗粒相的颗粒大小为 $2 nm \sim 100 nm$ 。

[0134] 室温下, 将0.25克上述制得的 $Cu_{80}B_{20}$ 初始合金碎片没入50mL浓度为 $2 mol/L$, 温度为 $60^\circ C$ 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中, 由Cu组成的基体相与热的盐酸反应进入溶液, 而不与盐酸水溶液反应的纳米B颗粒则逐步脱离分散出来。25min后, 将所得的纳米B颗粒与溶液进行分离, 经清洗干燥, 即得纳米B颗粒粉末, 其颗粒大小为 $2 nm \sim 100 nm$ 。

[0135] 实施例2

[0136] 本实施例提供一种亚微米B粉的制备方法, 该制备方法包括如下步骤:

[0137] 选用配方分子式为 $Sn_{98}B_2$ 的合金, 按照该配方称取原料, 真空感应熔炼得到成分为 $Sn_{98}B_2$ 的合金熔体, 将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^3 K/s \sim 10^4 K/s$ 的速率制备成厚度为 $150 \mu m$ 的 $Sn_{98}B_2$ 薄带状初始合金碎片, 其微观组织包括由Sn组成的基体相与由亚微米B颗粒组成的弥散颗粒相, 其中, 弥散颗粒相的颗粒大小为 $100 nm \sim 2 \mu m$ 。

[0138] 室温下, 将0.25克上述制得的 $Sn_{98}B_2$ 初始合金碎片没入50mL浓度为 $0.5 mol/L$ 的硫酸水溶液中进行反应。反应过程中, 由活性元素Sn组成的基体相与酸反应进入溶液, 而不与酸反应的亚微米B颗粒则逐步脱离分散出来。20min后, 将所得的亚微米B颗粒与溶液进行分离, 经清洗干燥, 即得亚微米B颗粒粉末, 其大小为 $100 nm \sim 2 \mu m$ 。

[0139] 实施例3

[0140] 本实施例提供一种纳米Bi粉的制备方法, 该制备方法包括如下步骤:

[0141] 选用配方分子式为 $Al_{75}B_{125}$ 的合金, 按照该配方称取原料, 真空感应熔炼得到成分为 $Al_{75}B_{125}$ 的合金熔体。将该合金熔体 $\sim 10^6 K/s$ 的速率制备成厚度为 $\sim 20 \mu m$ 的 $Al_{75}B_{125}$ 合金薄带, 其微观组织包括由Al组成的基体相与由纳米Bi颗粒组成的弥散颗粒相, 其中, 弥散颗粒

相的颗粒大小为2nm~150nm。

[0142] 室温下,将0.5克上述制得的 $Al_{75}Bi_{25}$ 初始合金碎片没入50mL浓度为1mol/L的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Al组成的基体相与酸反应进入溶液,而不与酸反应的纳米Bi颗粒则逐步脱离分散出来。20min后,将所得的纳米Bi颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米Bi颗粒粉末,其颗粒大小为2nm~150nm。

[0143] 实施例4

[0144] 本实施例提供一种亚微米Fe粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0145] 选用配方分子式为 $La_{75}Fe_{25}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $La_{75}Fe_{25}$ 的合金熔体。将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^3K/s \sim 10^4K/s$ 的速率制备成厚度为150 μm 的 $La_{75}Fe_{25}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由La组成的基体相与由亚微米Fe颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为200nm~3 μm 。

[0146] 室温下,将0.5克上述制得的 $La_{75}Fe_{25}$ 初始合金碎片没入50mL浓度为0.01mol/L的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素La组成的基体相与酸反应进入溶液,而活性稍差的弥散Fe颗粒则脱离出来。反应过程施加辅助磁场,可以保证刚刚分离出来的Fe颗粒与酸溶液及时分离。30min后,逐步收集的亚微米Fe颗粒,并清洗干燥,即得亚微米Fe颗粒粉末,Fe颗粒的颗粒大小为200nm~3 μm 。

[0147] 实施例5

[0148] 本实施例提供一种亚微米Fe粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0149] 选用配方分子式为 $Li_{75}Fe_{25}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Li_{75}Fe_{25}$ 的合金熔体。将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^3K/s \sim 10^4K/s$ 的速率制备成厚度为150 μm 的 $Li_{75}Fe_{25}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Li组成的基体相与由亚微米Fe颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为200nm~3 μm 。

[0150] 室温下,将0.5克上述制得的 $Li_{75}Fe_{25}$ 初始合金碎片没入50mL水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Li组成的基体相与水反应进入溶液,而弥散Fe颗粒则脱离出来。5min后,逐步收集的亚微米Fe颗粒,并清洗干燥,即得亚微米Fe颗粒粉末,其颗粒大小为200nm~3 μm 。

[0151] 实施例6

[0152] 本实施例提供一种纳米Fe粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0153] 选用配方分子式为 $Li_{75}Fe_{25}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Li_{75}Fe_{25}$ 的合金熔体。将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $\sim 10^6K/s$ 的速率制备成厚度为 $\sim 15\mu m$ 的 $Li_{75}Fe_{25}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Li组成的基体相与由纳米Fe颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为2nm~200nm。

[0154] 室温下,将0.25克上述制得的 $Li_{75}Fe_{25}$ 初始合金碎片没入50mL已通过氩气除氧的水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Li组成的基体相与水反应进入溶液,而弥散纳米Fe颗粒则脱离出来。5min后,将所得的纳米Fe颗粒与溶液进行分离,即得纳米Fe颗粒粉末,其颗粒大小为2nm~200nm。

[0155] 实施例7

[0156] 本实施例提供一种纳米Ni粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0157] 选用配方分子式为 $Li_{80}Ni_{20}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分

为 $\text{Li}_{80}\text{Ni}_{20}$ 的合金熔体。将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $\sim 10^6\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为 $\sim 15\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{80}\text{Ni}_{20}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Li组成的基体相与由纳米Ni颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0158] 室温下,将0.25克上述制得的 $\text{Li}_{80}\text{Ni}_{20}$ 初始合金碎片没入50mL已通过氩气除氧的水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Li组成的基体相与水反应进入溶液,而弥散纳米Ni颗粒则脱离出来。5min后,将所得的纳米Ni颗粒与溶液进行分离,即得纳米Ni颗粒粉末,其颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0159] 实施例8

[0160] 本实施例提供一种纳米Ag粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0161] 选用配方分子式为 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金熔体,将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $\sim 10^6\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为 $\sim 20\mu\text{m}$ 的 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Pb组成的基体相与由纳米Ag颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0162] 室温下,将0.5克上述制得的 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 初始合金碎片没入50mL浓度为 2mol/L 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Pb组成的基体相与酸反应进入溶液,而不与酸反应的纳米Ag颗粒则逐步脱离分散出来。10min后,将所得的近球形的纳米Ag颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米Ag颗粒粉末,颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0163] 实施例9

[0164] 本实施例提供一种微米Ag粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0165] 选用配方分子式为 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金熔体,将该合金熔体通过铸造的方法以 $\sim 500\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为 $\sim 2\text{mm}$ 的 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 薄板,其微观组织包括由Pb组成的基体相与由微米Ag枝晶颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0166] 室温下,将0.5克上述制得的 $\text{Pb}_{75}\text{Ag}_{25}$ 初始合金碎片没入50mL浓度为 3mol/L 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Pb组成的基体相与酸反应进入溶液,而不与酸反应的微米Ag颗粒则逐步脱离分散出来。20min后,将所得的枝晶微米Ag颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得微米Ag颗粒粉末,其颗粒大小为 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0167] 实施例10

[0168] 本实施例提供一种纳米Ag粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0169] 选用配方分子式为 $\text{K}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{K}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金熔体,将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $\sim 10^6\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为 $\sim 20\mu\text{m}$ 的 $\text{K}_{75}\text{Ag}_{25}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由K组成的基体相与由纳米Ag颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0170] 室温下,将0.5克上述制得的 $\text{K}_{75}\text{Ag}_{25}$ 初始合金碎片没入50mL水溶液中进行反应。反应过程中,由K组成的基体相与水反应进入溶液,而不与水反应的纳米Ag颗粒则逐步脱离分散出来。5min后,将所得的纳米Ag颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米Ag颗粒粉末,其大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0171] 实施例11

[0172] 本实施例提供一种亚微米Ag粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0173] 选用配方分子式为 $\text{Na}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Na}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的合金熔体,将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^3\text{K/s}\sim 10^4\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为 $\sim 150\mu\text{m}$ 的 $\text{Na}_{75}\text{Ag}_{25}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Na组成的基体相与由亚微米Ag颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $100\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0174] 室温下,将0.5克上述制得的 $\text{Na}_{75}\text{Ag}_{25}$ 初始合金碎片没入50mL水溶液中进行反应。反应过程中,由Na组成的基体相与水反应进入溶液,而不与水反应的亚微米Ag颗粒则逐步脱离分散出来。5min后,将所得的亚微米Ag颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得亚微米Ag颗粒粉末,其大小为 $100\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0175] 实施例12

[0176] 本实施例提供一种微米Cu粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0177] 选用配方分子式为 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 的合金熔体,将该合金熔体以 $\sim 200\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为3mm的 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 薄片,其微观组织包括由Pb组成的基体相与由微米Cu颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0178] 室温下,将0.5克上述制得的 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 初始合金没入100mL浓度为 2mol/L 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Pb组成的基体相与酸反应进入溶液,而难与酸反应的微米Cu颗粒则逐步脱离分散出来。20min后,将所得的微米Cu颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得微米Cu颗粒粉末,颗粒大小为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0179] 实施例13

[0180] 本实施例提供一种纳米Cu粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0181] 选用配方分子式为 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 的合金熔体,将该合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $\sim 10^6\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为 $\sim 15\mu\text{m}$ 的 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Pb组成的基体相与由纳米Cu颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0182] 室温下,将0.2克上述制得的 $\text{Pb}_{80}\text{Cu}_{20}$ 初始合金碎片没入200mL浓度为 0.5mol/L 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Pb组成的基体相与酸反应进入溶液,而难与酸反应的纳米Cu颗粒则逐步脱离分散出来。5min后,将所得的纳米Cu颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米Cu颗粒粉末,颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0183] 实施例14

[0184] 本实施例提供一种纳米B粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0185] 选用配方分子式为 $\text{Zn}_{80}\text{B}_{20}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Zn}_{80}\text{B}_{20}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 10^5K/s 的速率制备成厚度为 $25\mu\text{m}$ 的 $\text{Zn}_{80}\text{B}_{20}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由纳米B颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

[0186] 室温下,将上述制得的 $\text{Zn}_{80}\text{B}_{20}$ 初始合金碎片没入浓度为 2mol/L 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由Zn组成的基体相与盐酸反应进入溶液,而不与盐酸水溶液反应的纳米B颗粒则逐步脱离分散出来。10min后,将所得的纳米B颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米B颗粒粉末,其颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

[0187] 实施例15

[0188] 本实施例提供一种亚微米B粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0189] 选用配方分子式为 $Zn_{80}B_{20}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Zn_{80}B_{20}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^3K/s \sim 10^4K/s$ 的速率制备成厚度为 $200\mu m$ 的 $Zn_{80}B_{20}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由亚微米B颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $100nm \sim 2\mu m$ 。

[0190] 室温下,将上述制得的 $Zn_{80}B_{20}$ 初始合金碎片没入浓度为 $5mol/L$ 的NaOH水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Zn组成的基体相与碱反应进入溶液,而不与碱反应的亚微米B颗粒则逐步脱离分散出来。20min后,将所得的亚微米B颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得亚微米B颗粒粉末,其大小为 $100nm \sim 2\mu m$ 。

[0191] 实施例16

[0192] 本实施例提供一种纳米B粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0193] 选用配方分子式为 $Zn_{80}B_{20}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Zn_{80}B_{20}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^5K/s$ 的速率制备成厚度为 $25\mu m$ 的 $Zn_{80}B_{20}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由纳米B颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2nm \sim 100nm$ 。

[0194] 室温下,将上述制得的 $Zn_{80}B_{20}$ 初始合金碎片放入真空管中,真空管内真空度保持在 $5Pa$ 以下,真空管置于温度为 $400^\circ C$ 的管式炉中。加热过程中,合金中由Zn组成的基体相持续挥发并重新冷凝在真空管内其它温度较低的区域,而不挥发的纳米B颗粒则逐步脱离分散出来。30min后,即得纳米B颗粒粉末,其颗粒大小为 $2nm \sim 100nm$ 。

[0195] 实施例17

[0196] 本实施例提供一种纳米Cr粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0197] 选用配方分子式为 $Zn_{85}Cr_{15}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Zn_{85}Cr_{15}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^5K/s$ 的速率制备成厚度为 $25\mu m$ 的 $Zn_{85}Cr_{15}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由纳米Cr颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2nm \sim 100nm$ 。

[0198] 室温下,将上述制得的 $Zn_{85}Cr_{15}$ 初始合金碎片没入浓度为 $1mol/L$ 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由Zn组成的基体相与盐酸反应进入溶液,而不与稀盐酸水溶液反应的纳米Cr颗粒则逐步脱离分散出来。10min后,将所得的纳米B颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米B颗粒粉末,其颗粒大小为 $2nm \sim 100nm$ 。

[0199] 实施例18

[0200] 本实施例提供一种微米Cr粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0201] 选用配方分子式为 $Zn_{85}Cr_{15}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Zn_{85}Cr_{15}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铸造方法以 $300K/s$ 的速率制备成厚度为 $2mm$ 的 $Zn_{85}Cr_{15}$ 薄板,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由微米Cr枝晶颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $0.5\mu m \sim 30\mu m$ 。

[0202] 室温下,将上述制得的 $Zn_{85}Cr_{15}$ 初始合金薄板没入浓度为 $1mol/L$ 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由Zn组成的基体相与盐酸反应进入溶液,而不与稀盐酸水溶液反应的微米Cr颗粒则逐步脱离分散出来。30min后,将所得的微米Cr颗粒与溶液进行分离,经清

洗干燥,即得微米Cr颗粒粉末,其颗粒大小为 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0203] 实施例19

[0204] 本实施例提供一种球形微米Cr粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0205] 选用配方分子式为 $\text{Zn}_{85}\text{Cr}_{15}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Zn}_{85}\text{Cr}_{15}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铸造方法以 300K/s 的速率制备成厚度为 2mm 的 $\text{Zn}_{85}\text{Cr}_{15}$ 薄板,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由微米Cr枝晶颗粒组成的弥散颗粒相。其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0206] 室温下,将上述制得的 $\text{Zn}_{85}\text{Cr}_{15}$ 初始合金薄板没入浓度为 1mol/L 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由Zn组成的基体相与盐酸反应进入溶液,而不与稀盐酸水溶液反应的微米Cr颗粒则逐步脱离分散出来。 30min 后,将所得的微米Cr颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得微米Cr颗粒粉末,其颗粒大小为 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0207] 将所制得的微米Cr粉经过筛分后,通过成熟的等离子球化处理技术,进一步制得粒径范围为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的球形微米Cr粉。

[0208] 实施例20

[0209] 本实施例提供一种亚微米V粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0210] 选用配方分子式为 $\text{Zn}_{85}\text{V}_{15}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Zn}_{85}\text{V}_{15}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^3\text{K/s}\sim 10^4\text{K/s}$ 的速率制备成厚度为 $200\mu\text{m}$ 的 $\text{Zn}_{85}\text{V}_{15}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由亚微米V颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0211] 室温下,将上述制得的 $\text{Zn}_{85}\text{V}_{15}$ 初始合金碎片没入浓度为 5mol/L 的 NaOH 水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Zn组成的基体相与碱反应进入溶液,而不与碱反应的亚微米V颗粒则逐步脱离分散出来。 20min 后,将所得的亚微米V颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得亚微米V颗粒粉末,其大小为 $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0212] 实施例21

[0213] 本实施例提供一种纳米Mn粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0214] 选用配方分子式为 $\text{Mg}_{85}\text{Mn}_{15}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Mg}_{85}\text{Mn}_{15}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 10^6K/s 的速率制备成厚度为 $20\mu\text{m}$ 的 $\text{Mg}_{85}\text{Mn}_{15}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Mg组成的基体相与由纳米Mn颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

[0215] 室温下,将上述制得的 $\text{Mg}_{85}\text{Mn}_{15}$ 初始合金碎片放入真空管中,真空管内真空度保持在 0.1Pa 以下,真空管置于温度为 600°C 的管式炉中。加热过程中,合金中由Mg组成的基体相持续挥发并重新冷凝在真空管内其它温度较低的区域,而不易挥发的纳米Mn颗粒则逐步脱离分散出来。 0.5h 后,即得纳米Mn颗粒粉末,其颗粒大小为 $2\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

[0216] 实施例22

[0217] 本实施例提供一种纳米FeMn粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0218] 选用配方分子式为 $\text{Mg}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{10}$ 的合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $\text{Mg}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{10}$ 的初始合金熔体,将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 10^6K/s 的速率制备成厚度为 $20\mu\text{m}$ 的 $\text{Mg}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{10}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Mg组成的

基体相与由纳米FeMn颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为2nm~100nm。

[0219] 室温下,将上述制得的 $Mg_{80}Fe_{10}Mn_{10}$ 初始合金碎片放入真空管中,真空管内真空度保持在0.1Pa以下,真空管置于温度为600℃的管式炉中。加热过程中,合金中由Mg组成的基体相持续挥发并重新冷凝在真空管内其它温度较低的区域,而不易挥发的纳米FeMn颗粒则逐步脱离分散出来。0.5h后,即得纳米FeMn颗粒粉末,其颗粒大小为2nm~100nm。

[0220] 实施例23

[0221] 本实施例提供一种纳米Si粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0222] 选用配方分子式为 $Zn_{80}Si_{20}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Zn_{80}Si_{20}$ 的初始合金熔体。将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^6K/s$ 的冷速制备成厚度为20 μm 的 $Zn_{80}Si_{20}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由纳米Si颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为5nm~300nm。

[0223] 室温下,将上述制得的 $Zn_{80}Si_{20}$ 初始合金碎片没入浓度为10mol/L的NaOH水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Zn组成的基体相与碱反应进入溶液,而不与碱溶液反应的纳米Si颗粒则逐步脱离分散出来。10min后,将所得的近球形的纳米Si颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米Si颗粒粉末,Si颗粒的颗粒大小为5nm~300nm。

[0224] 实施例24

[0225] 本实施例提供一种亚微米Si粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0226] 选用配方分子式为 $Sn_{80}Si_{20}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Sn_{80}Si_{20}$ 的初始合金熔体。将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^3K/s$ ~ $10^4K/s$ 的冷速制备成厚度为150 μm 的 $Sn_{80}Si_{20}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Sn组成的基体相与由亚微米Si颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为20nm~2 μm 。

[0227] 室温下,将上述制得的 $Sn_{80}Si_{20}$ 初始合金碎片没入浓度为0.5mol/L的硝酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Sn组成的基体相与酸反应进入溶液,而不与酸反应的亚微米Si颗粒则逐步脱离分散出来。20min后,将所得的亚微米Si颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得亚微米Si颗粒粉末,Si颗粒的颗粒大小为20nm~2 μm 。

[0228] 实施例25

[0229] 本实施例提供一种微米Ge粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0230] 选用配方分子式为 $Sn_{75}Ge_{25}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼得到成分为 $Sn_{75}Ge_{25}$ 的初始合金熔体。将该初始合金熔体以100K/s的凝固速率凝固得到 $Sn_{75}Ge_{25}$ 的初始合金,其微观组织包括由Sn组成的基体相与由微米Ge颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为2 μm ~120 μm 。

[0231] 室温下,将上述制得的 $Sn_{75}Ge_{25}$ 初始合金没入浓度为1mol/L的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Sn组成的基体相与酸反应进入溶液,而活性差的弥散Ge颗粒则脱离出来。20min后,将所得的Ge颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得微米Ge颗粒粉末,Ge颗粒的颗粒大小为2 μm ~120 μm 。

[0232] 实施例26

[0233] 本实施例提供一种纳米Si-Ge粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0234] 选用配方分子式为 $Zn_{80}Si_{10}Ge_{10}$ 的初始合金,按照该配方称取原料,真空感应熔炼

得到成分为 $Zn_{80}Si_{10}Ge_{10}$ 的初始合金熔体。将该初始合金熔体通过铜辊甩带速凝的方法以 $10^6K/s$ 的冷速制备成厚度为 $20\mu m$ 的 $Zn_{80}Si_{10}Ge_{10}$ 薄带状初始合金碎片,其微观组织包括由Zn组成的基体相与由纳米Si-Ge颗粒组成的弥散颗粒相,其中,弥散颗粒相的颗粒大小为 $5nm\sim 300nm$ 。

[0235] 室温下,将上述制得的 $Zn_{80}Si_{10}Ge_{10}$ 初始合金碎片浸入浓度为 $1mol/L$ 的盐酸水溶液中进行反应。反应过程中,由活性元素Zn组成的基体相与酸反应进入溶液,而不与酸溶液反应的纳米Si-Ge颗粒则逐步脱离分散出来。10min后,将所得的近球形的纳米Si-Ge颗粒与溶液进行分离,经清洗干燥,即得纳米Si-Ge颗粒粉末, Si-Ge颗粒的颗粒大小为 $5nm\sim 300nm$ 。

[0236] 实施例27

[0237] 本实施例提供一种亚微米-微米Fe粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0238] 选用T(包含O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I)杂质元素的原子百分比含量分别为 $1at.\%$ 与 $2.5at.\%$ 的Fe片与稀土La原料。按照La:Fe的摩尔比约为 $2:1$ 将各合金原料熔化,得到原子百分比成分主要为 $La_{65.3}Fe_{32.7}T_2$ 的均匀初始合金熔体。

[0239] 通过铜辊甩带技术以约 $\sim 10^4K/s$ 的凝固速率将初始合金熔体制备成厚度为 $\sim 100\mu m$ 的 $La_{65.3}Fe_{32.7}T_2$ 合金条带。该合金条带的凝固组织由原子百分比成分主要为 $La_{97.2}T_{2.8}$ 的基体相与大量成分主要为 $Fe_{99.7}T_{0.3}$ 的弥散颗粒相组成。其中 $Fe_{99.7}T_{0.3}$ 弥散颗粒的形状为近球形或枝晶形,其粒径大小范围为 $500nm\sim 3\mu m$ 。 $Fe_{99.7}T_{0.3}$ 弥散颗粒在合金条带中的体积百分含量约为 14% ;

[0240] 通过稀酸溶液将合金条带中的 $La_{97.2}T_{2.8}$ 基体相去除,同时利用Fe的磁性将脱离出来的 $Fe_{99.7}T_{0.3}$ 弥散颗粒与稀酸溶液迅速分离,即得到主要成分为 $Fe_{99.7}T_{0.3}$ 的亚微米-微米粉,其粒径大小范围为 $500nm\sim 3\mu m$,且其含有的O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I的总含量为 $0.3at.\%$ 。

[0241] 所制备得到的亚微米-微米Fe粉可用于磁性材料。

[0242] 实施例28

[0243] 本实施例提供一种纳米Fe粉的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0244] 选用T(包含O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I)杂质元素的原子百分比含量分别为 $1at.\%$ 与 $2.5at.\%$ 的Fe片与稀土La原料。按照La:Fe的摩尔比约为 $60:40$ 将各合金原料熔化,得到原子百分比成分主要为 $La_{58.5}Fe_{39.6}T_{1.9}$ 的均匀初始合金熔体。

[0245] 通过铜辊甩带技术以约 $\sim 10^6K/s$ 的凝固速率将初始合金熔体制备成厚度为 $\sim 20\mu m$ 的 $La_{58.5}Fe_{39.6}T_{1.9}$ 合金条带。该合金条带的凝固组织由原子百分比成分主要为 $La_{97}T_3$ 的基体相与大量成分主要为 $Fe_{99.75}T_{0.25}$ 的弥散颗粒相组成。其中 $Fe_{99.75}T_{0.25}$ 弥散颗粒的形状为近球形,其粒径大小范围为 $20nm\sim 200nm$ 。 $Fe_{99.75}T_{0.25}$ 弥散颗粒在合金条带中的体积百分含量约为 17.5% ;

[0246] 通过La在空气中的自然氧化-粉化过程以及Fe颗粒的磁性特性将Fe颗粒与La粉化后的氧化物分离,即得到纳米Fe颗粒,其粒径大小范围为 $20nm\sim 200nm$,且纳米Fe粉中的O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I的总含量为 $0.25at.\%$ 。

[0247] 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。

[0248] 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,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。