



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113976876 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(21) 申请号 202111391422.2

(22) 申请日 2021.11.23

(71) 申请人 西北有色金属研究院

地址 710016 陕西省西安市未央区未央路
96号

(72) 发明人 陈金妹 王建忠 李爱君 谈萍

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213

代理人 马小燕

(51) Int. Cl.

B22F 1/0655 (2022.01)

B22F 1/18 (2022.01)

B22F 3/11 (2006.01)

B22F 9/04 (2006.01)

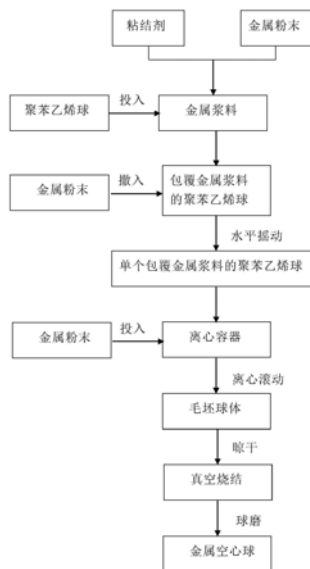
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种金属空心球的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种金属空心球的制备方法,该方法以泡沫球作为造孔模板,先在造孔模板表面均匀粘附金属浆料,然后放入金属粉末中进行离心滚动,再采用筛网筛分得到粉末包覆球体,自然晾干后在真空环境下烧结,经球磨得到金属空心球。本发明采用滚粉烧结法将造孔模板经金属浆料粘附、金属粉末包覆、粉末冶金烧结制备得到金属空心球,通过控制造孔模板的尺寸、金属浆料的粘附量和金属粉末的包覆量,有效控制了金属空心球的球体尺寸,且金属空心球的表面接近致密,球壳壁厚均匀,不易破裂,强度较高,在吸能减震、消声降噪、电磁屏蔽、装甲防护等技术领域应用前景广泛。



1. 一种金属空心球的制备方法,其特征在于,该方法以泡沫球作为造孔模板,先在造孔模板表面均匀粘附金属浆料,然后放入金属粉末中进行离心滚动,再采用筛网筛分得到粉末包覆球体,自然晾干后在真空环境下烧结,经球磨得到金属空心球;所述金属粉末与金属浆料中的金属粉末种类相同。

2. 根据权利要求1所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述泡沫球为聚苯乙烯球、聚氨酯球或聚丙烯球。

3. 根据权利要求1所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述金属浆料由粘结剂和金属粉末按照1:1~1:2的质量比混匀而成。

4. 根据权利要求3所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述粘结剂为聚乙烯醇粘结剂,且聚乙烯醇粘结剂的制备过程为:将聚乙烯醇颗粒和纯净水按照0.5:10~1:10的质量比混合后加热至90℃搅拌直至完全溶解,然后冷却至室温并呈现拉丝状胶体。

5. 根据权利要求3所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述金属浆料的金属粉末粒度为-200~-500目。

6. 根据权利要求1所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述离心滚动过程中通过调节离心器的转速为60r/min~80r/min进行均匀离心滚动1.5h~2h。

7. 根据权利要求1所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,将所述粉末包覆球体重复表面均匀粘附金属浆料、放入金属粉末中进行离心滚动、采用筛网筛分的工艺,直至达到设计厚度。

8. 根据权利要求1所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述烧结采用阶段保温,具体过程为:将自然晾干后的粉末包覆球体以5℃/min的速率升至250℃并保温30min,然后以5℃/min的速率升至350℃保温1h,再以10℃/min的速率升至1050℃保温1h,随炉冷却。

9. 根据权利要求1所述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述球磨采用金属钢珠作为磨球,且球料比为1:1~1:3,球磨时间为1h~2h,金属钢珠与金属空心球的直径比偏差为±2mm。

一种金属空心球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属材料技术领域,具体涉及一种金属空心球的制备方法。

背景技术

[0002] 传统的金属泡沫材料、金属蜂窝材料及金属多孔夹芯材料由于其存在孔隙大小分布不均匀、孔隙排列不规则,导致纵向和横向力学性能差异较大。金属空心球复合泡沫材料是一种兼具功能和结构双重属性的新型功能材料,由于其密度小、孔隙度高、孔隙均匀可控、力学性能稳定等优点成为近年来的研究热点。

[0003] 金属空心球是构成金属空心球复合泡沫材料的主要原料,对其性能起着决定性的作用,尺寸均匀的金属空心球使复合泡沫材料的孔隙分布均匀,不易变形。有序排列的金属空心球颗粒与金属或陶瓷通过烧结或熔铸形成的金属空心球复合材料,由于其内部空心,外部致密,形成一个密闭孔隙,能有效地抑制对流和辐射传热。且球形孔隙承载力较强,具有较强的能量吸收能力,在装甲防护、隔音降噪方面也有潜在的应用。

[0004] 目前金属空心球的制备方法有雾化法、金属流化床法和机械冲压法等。雾化法产量低(通常只有1%~5%),且获得的空心球的尺寸较小,一般适用于空心金属粉末,工艺不易控制,成品率较低;金属流化床法从理论上讲可以制备任何金属及合金的空心球材料,但工序复杂,成本较高;机械冲压法适用于大尺寸金属空心球的制备,一般是先压出2个一样的半球,再通过后续加工(焊接、抛光等),不适用于批量生产。激光打印技术(SLM)能制备出带有小孔(用于倒出多余的粉末)的单个球,但后处理(底座切割,喷砂、抛光等)比较复杂,成本高,不适合批量生产。以上几种方法在球体尺寸、工艺控制及成品率方面存在一定的局限性,目前国内外对于批量制备金属空心球的工艺控制研究较少。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供一种金属空心球的制备方法。该方法采用滚粉烧结法将造孔模板经金属浆料粘附、金属粉末包覆、粉末冶金烧结制备得到金属空心球,通过控制造孔模板的尺寸、金属浆料的粘附量和金属粉末的包覆量,有效控制了金属空心球的球体尺寸,且金属空心球的表面接近致密,球壳壁厚均匀,不易破裂,强度较高。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种金属空心球的制备方法,其特征在于,该方法以泡沫球作为造孔模板,先在造孔模板表面均匀粘附金属浆料,然后放入金属粉末中进行离心滚动,再采用筛网筛分得到粉末包覆球体,自然晾干后在真空环境下烧结,经球磨得到金属空心球;所述金属粉末与金属浆料中的金属粉末种类相同。

[0007] 本发明根据目标产物金属空心球的尺寸,选择对应尺寸的泡沫球为造孔模板,通常选用在600℃以下可以完全分解的高分子材料作为泡沫球的材质,以保证造孔模板在后续烧结过程中完全去除,先将聚苯乙烯球的表面均匀粘附金属浆料,然后在金属粉末中离心滚动,使得金属粉末均匀包覆在聚苯乙烯球表面金属浆料的外层,经过筛筛除多余金属

粉末,得到的毛坯球体自然晾干后进行真空烧结,以除去粘结剂和聚苯乙烯球,得到内层金属浆料和外层金属粉末冶金烧结形成的金属球体结构,经球磨后得到表面光滑致密的金属空心球。本发明通过控制造孔模板的尺寸、金属浆料的粘附量和金属粉末的包覆量,有效控制了金属空心球的球体尺寸,且金属空心球的表面接近致密,球壳壁厚均匀,不易破裂,质量与性能均较佳,同时本发明的制备工艺简单易行,对设备要求低,成本低廉,且成品率高,适用于几乎所有种类金属及合金粉末的金属空心球批量制备。

[0008] 上述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述泡沫球为聚苯乙烯球、聚氨酯球或聚丙烯球。上述材质的泡沫球易于成型,且易经烧结去除,有效保证了金属空心球的质量。

[0009] 上述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述金属浆料由粘结剂和金属粉末按照1:1~1:2的质量比混匀而成。更优选按照1:1.5的质量比混匀而成。本发明通过控制金属浆料的组成比例,使得金属浆料具有适当的浓度和粘附性能,避免金属浆料浓度过低在重力作用下沉积于造孔模板下方,出现上方粘附金属粉末较少或裸露现象,同时避免金属浆料中粘结剂含量少导致粘附性能不足、金属粉末难以均匀粘附在造孔模板、进而导致造孔模板部分裸露现象,从而有效保证了金属空心球的球壳壁厚均匀性。

[0010] 上述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述粘结剂为聚乙烯醇粘结剂,且聚乙烯醇粘结剂的制备过程为:将聚乙烯醇颗粒和纯净水按照0.5:10~1:10的质量比混合后加热至90℃搅拌直至完全溶解,然后冷却至室温并呈现拉丝状胶体。该方法制备得到的聚乙烯醇粘结剂浓度合适,易于金属粉末混合均匀得到金属浆料,且具有足够的粘附能力,保证了金属粉末的均匀粘附。

[0011] 上述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述金属浆料的金属粉末粒度为-200~-500目。该粒度金属粉末制成的金属浆料的流动性较好,有利于均匀粘附,且后续烧结过程中易形成烧结颈,提高了金属空心球的致密性,减少后续烧结导致粘结剂和造孔模板分解产生气体使得金属粉末之间的孔洞增加、导致金属空心球表面粗糙的现象。

[0012] 上述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述离心滚动过程中通过调节离心器的转速为60r/min~80r/min进行均匀离心滚动1.5h~2h。通过控制离心滚动的转速,保证了金属粉末压实并牢固地粘附在造孔模板表面的金属浆料上,避免转速过高导致离心力过大从而金属粉末不能牢固粘附甚至飞出离心罐;通过控制离心滚动的的时间,避免离心滚动时间过长、金属浆料慢慢固化,且固化的金属浆料在离心力与粉末包覆球体之间的相互碾压作用下而压裂,提高了金属空心球的质量。

[0013] 上述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,将所述粉末包覆球体重复表面均匀粘附金属浆料、放入金属粉末中进行离心滚动、采用筛网筛分的工艺,直至达到设计厚度。通过多次粘附、离心滚动、筛分的过程,有效增加了金属空心球的厚度,且避免了造孔模板表面包覆的金属粉末较少、生成球壁过薄,导致烧结过程中分解生成的气体使得球壁破裂。

[0014] 上述的一种金属空心球的制备方法,其特征在于,所述烧结采用阶段保温,具体过程为:将自然晾干后的粉末包覆球体以5℃/min的速率升至250℃并保温30min,然后以5℃/min的速率升至350℃保温1h,再以10℃/min的速率升至1050℃保温1h,随炉冷却。通过控制升温阶段及对应的升温速率保证了粉末包覆球体中的粘结剂和造孔模板泡沫球缓慢分解,

避免了升温速率过快导致分解过快、形成的气体冲击力过大使得金属空心球的球壳破裂，通过控制升温阶段和保温时间，保证了粘结剂和造孔模板泡沫球完全分解且不产生残留，从而保证了金属空心球的质量。

[0015] 上述的一种金属空心球的制备方法，其特征在于，所述球磨采用金属钢珠作为磨球，且球料比为1:1~1:3，球磨时间为1h~2h，金属钢珠与金属空心球的直径比偏差为±2mm。本发明通过控制球磨的时间，减少了球体部分表面存在凹坑或明显凸起导致金属空心球表面不光滑的现象，同时避免了球磨时间过长导致金属空心球球壁过薄、与设计壁厚尺寸偏差过大的问题；本发明通过控制球磨采用的金属钢珠与金属空心球的直径比偏差，保证了金属钢柱与金属空心球之间具有足够的摩擦力以去除金属空心球表面凹坑或凸起，提高了金属空心球表面的质量，同时避免金属钢柱过大导致摩擦力和碾压时的碰撞过大、造成金属空心球球壳受损的问题。

[0016] 本发明与现有技术相比具有以下优点：

[0017] 1、本发明采用滚粉烧结法将造孔模板经金属浆料粘附、金属粉末包覆、粉末冶金烧结制备得到金属空心球，通过控制造孔模板的尺寸、金属浆料的粘附量和金属粉末的包覆量，有效控制了金属空心球的球体尺寸，且金属空心球的表面接近致密，球壳壁厚均匀，不易破裂，强度较高。

[0018] 2、本发明滚粉烧结法的工艺简单易行，对设备要求低，成本低廉，且成品率高，适用于几乎所有种类金属及合金粉末的金属空心球批量制备。

[0019] 3、相较于现有技术中制备金属空心球的雾化法、激光打印技术和机械冲压法，本发明的滚粉烧结法成品率高达70%~80%，且成本大大降低，适用于工业化批量生产。

[0020] 4、本发明方法制备的直径3mm~7mm的金属空心球是金属空心球复合泡沫材料的最佳原料，有效提高了材料的孔隙分布均匀性和抗变形能力，在吸能减震、消声降噪、电磁屏蔽、装甲防护等技术领域应用前景广泛。

[0021] 下面通过附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的详细描述。

附图说明

[0022] 图1为本发明金属空心球的制备流程图。

[0023] 图2为本发明实施例1制备的金属空心球的实物图。

[0024] 图3为本发明实施例2制备的金属空心球的实物图。

[0025] 图4为本发明实施例3制备的金属空心球的实物图。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 如图1所示，本实施例包括以下步骤：

[0028] 步骤一、将100g聚乙烯醇颗粒和1000mL纯净水混合后加热至90℃搅拌直至完全溶解，然后冷却至室温并呈现拉丝状胶体得到聚乙烯醇粘结剂，然后将100mL聚乙烯醇粘结剂（质量为110g）与200g粒度为-500目的316L不锈钢粉末搅拌均匀，得到金属浆料；

[0029] 步骤二、将1g直径为3mm~4mm的聚苯乙烯球放入步骤一中得到的金属浆料中，边放边搅拌，使聚苯乙烯球表面均匀粘附金属浆料，然后采用10目的筛网筛分得到包覆金属

浆料的聚苯乙烯球；

[0030] 步骤三、将步骤二中得到的包覆金属浆料的聚苯乙烯球倒入平底容器中，撒入316L不锈钢粉末进行水平摇动，使得包覆金属浆料的聚苯乙烯球分散成单球；

[0031] 步骤四、将过量的316L不锈钢粉末倒入离心容器中，然后加入步骤三中得到的单球，在60r/min的转速进行均匀离心滚动1.5h，再采用筛网筛分得到粉末包覆球体，自然晾干得到毛坯球体；

[0032] 步骤五、将步骤四中得到的毛坯球体在真空度不超过 10^{-1} Pa的环境下烧结，得到烧结体；所述烧结的具体过程为：将自然晾干后的粉末包覆球体以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250°C 并保温30min，然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 350°C 保温1h，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1050°C 保温1h，随炉冷却；

[0033] 步骤六、将步骤五中得到的烧结体进行球磨，球磨采用直径5mm的金属钢珠，且球料比为1:1，球磨时间为1h，然后经分离并采用无水乙醇清洗、烘干，得到316L不锈钢空心球，如图2所示。

[0034] 经检测，本实施例制备的316L不锈钢空心球的直径为 $3.5\text{mm}\sim 4.5\text{mm}$ ，壁厚为 $0.2\text{mm}\sim 0.3\text{mm}$ ，密度为 $2\text{g}/\text{cm}^3\sim 3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0035] 本实施例的造孔模板聚苯乙烯球还可替换为聚氨酯球或聚丙烯球。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例包括以下步骤：

[0038] 步骤一、将50g聚乙烯醇颗粒和1000mL纯净水混合后加热至 90°C 搅拌直至完全溶解，然后冷却至室温并呈现拉丝状胶体得到聚乙烯醇粘结剂，然后将100mL聚乙烯醇粘结剂（质量为105g）与100g粒度为-200目的TC4钛合金粉末搅拌均匀，得到金属浆料；

[0039] 步骤二、将1g直径为3mm~4mm的聚苯乙烯球放入步骤一中得到的金属浆料中，边放边搅拌，使聚苯乙烯球表面均匀粘附金属浆料，然后采用10目的筛网筛分得到包覆金属浆料的聚苯乙烯球；

[0040] 步骤三、将步骤二中得到的包覆金属浆料的聚苯乙烯球倒入平底容器中，撒入TC4钛合金粉末进行水平摇动，使得包覆金属浆料的聚苯乙烯球分散成单球；

[0041] 步骤四、将过量的TC4钛合金粉倒入离心容器中，然后加入步骤三中得到的单球，在80r/min的转速进行均匀离心滚动2h，再采用筛网筛分得到粉末包覆球体，自然晾干得到毛坯球体；

[0042] 步骤五、将步骤四中得到的毛坯球体重复依次步骤二至步骤四中的工艺，自然晾干后在真空度不超过 10^{-1} Pa的环境下烧结，得到烧结体；所述烧结的具体过程为：将自然晾干后的粉末包覆球体以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250°C 并保温30min，然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 350°C 保温1h，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1050°C 保温1h，随炉冷却；

[0043] 步骤六、将步骤五中得到的烧结体进行球磨，球磨采用直径6mm的金属钢珠，且球料比为1:3，球磨时间为2h，然后经分离并采用无水乙醇清洗、烘干，得到TC4钛合金空心球，如图3所示。

[0044] 经检测，本实施例制备的TC4钛合金空心球的直径为 $4.5\text{mm}\sim 5\text{mm}$ ，壁厚为 $0.4\text{mm}\sim 0.5\text{mm}$ ，密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0045] 本实施例的造孔模板聚苯乙烯球还可替换为聚氨酯球或聚丙烯球。

[0046] 实施例3

[0047] 如图1所示,本实施例包括以下步骤:

[0048] 步骤一、将70g聚乙烯醇颗粒和1000mL纯净水混合后加热至90℃搅拌直至完全溶解,然后冷却至室温并呈现拉丝状胶体得到聚乙烯醇粘结剂,然后将100mL聚乙烯醇粘结剂(质量为107g)与150g粒度为-300目的钛粉末搅拌均匀,得到金属浆料;

[0049] 步骤二、将1g直径为2mm~2.3mm的聚苯乙烯球放入步骤一中得到的金属浆料中,边放边搅拌,使聚苯乙烯球表面均匀粘附金属浆料,然后采用20目的筛网筛分得到包覆金属浆料的聚苯乙烯球;

[0050] 步骤三、将步骤二中得到的包覆金属浆料的聚苯乙烯球倒入平底容器中,撒入钛粉末进行水平摇动,使得包覆金属浆料的聚苯乙烯球分散成单球;

[0051] 步骤四、将过量的钛粉末倒入离心容器中,然后加入步骤三中得到的单球,在70r/min的转速进行均匀离心滚动2h,再采用筛网筛分得到粉末包覆球体,自然晾干得到毛坯球体;

[0052] 步骤五、将步骤四中得到的毛坯球体在真空度不超过 10^{-1} Pa的环境下烧结,得到烧结体;所述烧结的具体过程为:将自然晾干后的粉末包覆球体以5℃/min的速率升至250℃并保温30min,然后以5℃/min的速率升至350℃保温1h,再以10℃/min的速率升至1050℃保温1h,随炉冷却;

[0053] 步骤六、将步骤五中得到的烧结体进行球磨,球磨采用直径4mm的金属钢珠,且球料比为1:2,球磨时间为1h,然后经分离并采用无水乙醇清洗、烘干,得到钛空心球,如图4所示。

[0054] 经检测,本实施例制备的钛空心球的直径为2.5mm~3.5mm,壁厚为0.2mm~0.3mm,密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0055] 本实施例的造孔模板聚苯乙烯球还可替换为聚氨酯球或聚丙烯球。

[0056] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制。凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

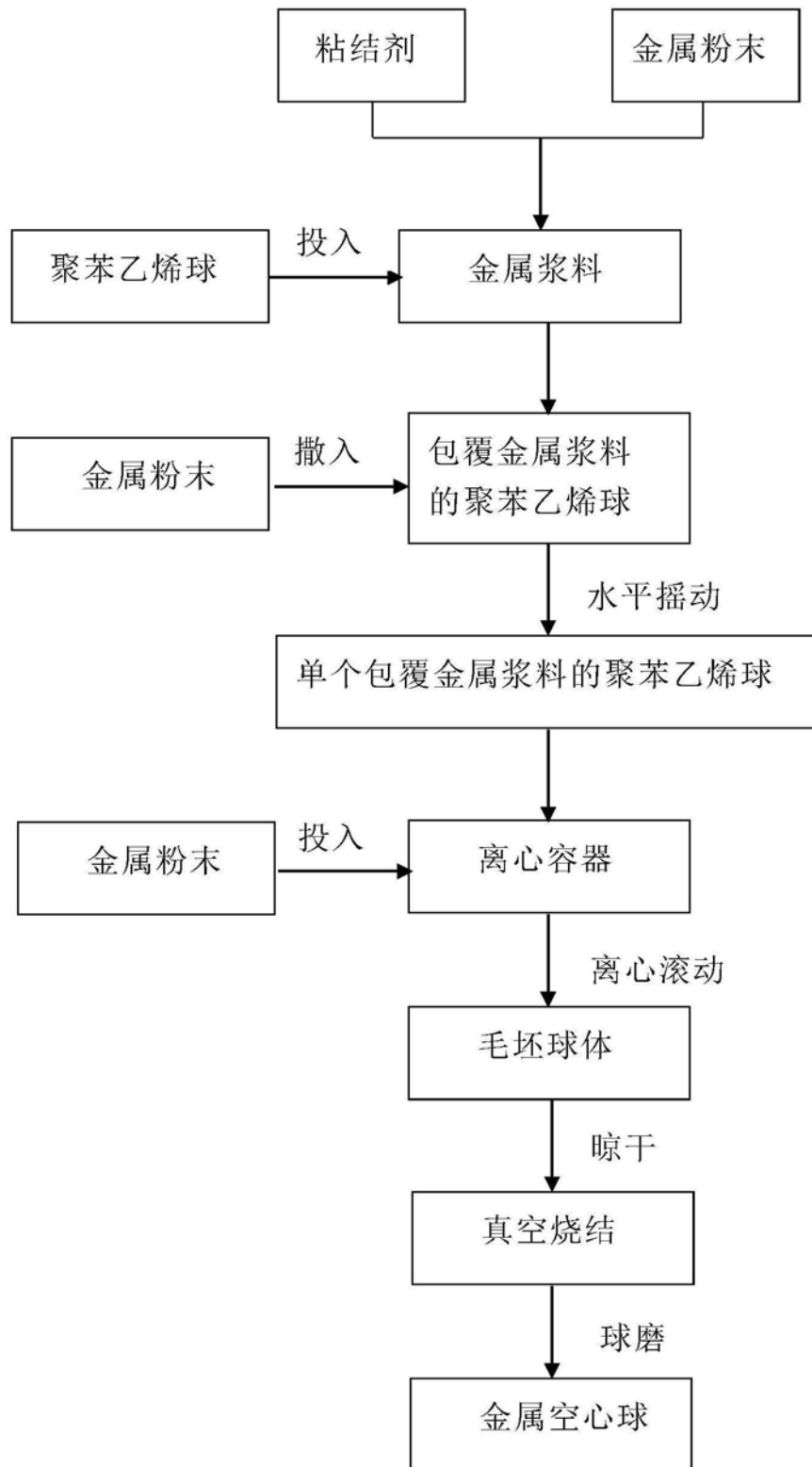


图1



图2

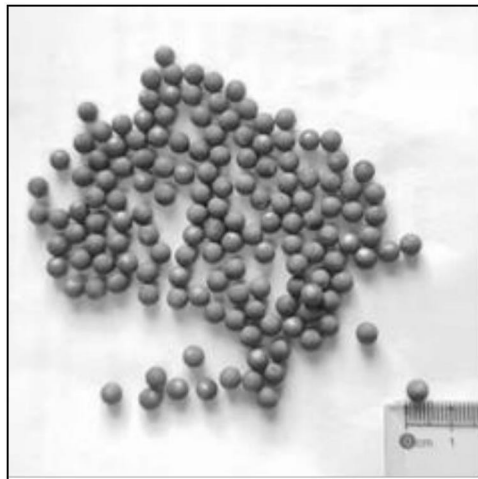


图3



图4