

多孔 FeAl 非水基凝胶注模成形的可控固化

段柏华^{1,2}, 沈 廷¹, 王德志^{1,2}

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 以铁粉及铝粉为原料, 借助旋转粘度计研究了其非水基凝胶体系浆料的固化行为, 以获得高质量的坯体。结果表明: 引发剂用量、单体体积分数的增加以及固化反应温度的升高会使诱导期与反应期缩短; 催化剂用量增加可以显著缩短诱导期时长, 但对反应期的影响较小; 与此相反, 减小单体与交联剂体积比可以缩短反应期, 但不改变诱导期的长短。结合浆料稳定性数据, 通过调控引发剂及催化剂用量、固化反应温度、单体浓度和单体与交联剂体积比等影响因素, 可以控制诱导时间在 71~748 s、固化时间在 154~714 s 之间, 从而实现不同尺寸要求和复杂程度产品的可控注模及固化。通过凝胶注模制备的多孔 FeAl 材料及制品孔隙结构均匀、开孔隙率为 57.6%、孔径小于 10 μm 、抗压强度可达 40.7 MPa, 满足烟气分离的需要。

关键词: 凝胶注模; 非水基凝胶体系; 可控固化; FeAl 金属间化合物; 多孔材料

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2647-08

多孔 FeAl 金属间化合物具有优异的高温抗氧化性能^[1]、抗硫化能力^[2], 其最高耐蚀温度可达 1200 $^{\circ}\text{C}$ ^[3], 并兼具密度较小、高温比强度高、抗热震性好以及成本低廉等优点, 是极具有潜力的高温功能材料^[4,5]。近几年来, 将多孔 FeAl 材料应用于高温气体除尘、过滤领域的研究报道日益增多^[6,7]。

目前多孔 FeAl 金属间化合物的制备方法大多采用粉末冶金技术。以 Fe、Al 粉末作为原料, 压制成型后进行分段无压烧结, 可制备出物相单一、开孔隙率高的多孔材料^[8]。尽管使用压制成型方法可以获得高孔隙率及孔隙结构可控的多孔 FeAl 金属间化合物, 但由于其孔隙率和最大孔径的协同变化, 当制备小孔径多孔 FeAl 金属间化合物时, 不可避免会导致其孔隙率下降, 从而降低过滤效率^[8-11]。此外, 随着制备产品尺寸的增大, 对成型设备以及模具的要求也会逐渐提高。

凝胶注模成型是近几年发展起来的一项新型成型技术, 最初应用于陶瓷粉末的成型^[12,13], 近年来正逐渐被用于金属粉末^[14]、复合粉末^[15]的成型。其原理是通过向粉体的悬浮液中加入有机单体, 借助有机单体在一定条件下聚合交联成三维网络, 从而使悬浮在浆料之中的粉体被固定在原位并成型^[16]。相比压制成型, 可成型复杂形状、大尺寸、具有精细结构的零件且几乎不受设备和模具的限制, 这使得凝胶注模成型

技术具有广泛的应用前景。目前, 应用凝胶注模成型技术已成功制备了 Ti^[17]、TiAl^[18]、NiTi^[19]等多孔金属材料。而采用传统的水基凝胶体系, 易导致金属粉末氧化, 从而影响材料的最终性能, 因此适用于金属粉末的非水基凝胶体系得以开发和应用^[20,21]。但由于非水基凝胶体系的固化速度相对较慢, 使得金属粉末的沉降更为明显^[22]。这不仅会引起坯体尺寸精度的下降, 还将造成坯体密度的不均匀。而获得尺寸精度高和密度均匀的凝胶坯体是凝胶注模成型技术成功的关键。当然, 固化速度也并非越快越好, 过快的固化速度会导致浆料在完全填充模具之前就发生固化反应, 致使浆料粘度增加和充模失败^[21]。所以, 凝胶体系的理想固化过程应该是在保证浆料完全充模后即快速引发固化反应。而浆料充模时间则依赖于产品的尺寸及其复杂程度, 产品尺寸越大、复杂程度越高, 则充模时间需要越长。戴春雷等^[23]研究了凝胶注模成型的延迟固化, 通过控制浆料的固化行为延长了凝胶注模的操作时间。目前对于水基凝胶体系的固化行为研究较多^[23-25], 而对非水基凝胶体系的固化行为及规律则少有研究。因此, 本研究以易氧化的 Fe 及 Al 粉末为对象, 设计出合适的非水基凝胶体系, 研究引发剂用量、催化剂用量、固化反应温度、单体体积分数和单体与交联剂的体积比等各种因素对非水基凝胶体系浆料固

收稿日期: 2018-08-20

基金项目: 湖南省自然科学基金(2015JJ2170); 国家自然科学基金(51274246)

作者简介: 段柏华, 男, 1972 年生, 博士, 教授, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877221, E-mail: duan-bh@csu.edu.cn

化行为的影响规律。在此基础之上，结合粉体沉降规律及产品特点，通过对影响因素的优化，实现非水凝胶的可控固化，以获得高均匀、高质量的凝胶坯体及多孔 FeAl 金属间化合物。

1 实验

实验所用的羰基 Fe 粉和雾化 Al 粉，均为长沙天久金属材料有限公司提供，其粒径分布如图 1 所示。图 1 显示 Fe 粉和 Al 粉的中粒径分别为 6.07 和 3.93 μm 。图 2 为粉末的 SEM 形貌，Fe 粉和 Al 粉 2 种粉末的表面光滑、球形度好，这有利于获得分散性好、悬浮稳定性高的浆料。

针对 Fe 粉和 Al 粉易氧化的特点，设计的非水基凝胶体系如下：正辛醇作为溶剂(AR, 阿拉丁试剂)，甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA, AR, 阿拉丁试剂)为有机单体，1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA, >90%, 阿拉丁试剂)为交联剂，过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB, >98%, 阿拉丁试剂)为引发剂，N,N-二甲基苯胺(DMA, >99%, 阿拉丁试剂)为催化剂，超分散剂 Silok-7074(深圳斯洛柯科技股份有限公司)为分散剂。

按照摩尔比 1:1 称取适量 Fe 粉和 Al 粉，在 QM1-SP4 型行星球磨机上进行球磨混粉，球料比为 1:1、转速为 200 r/min、球磨时间为 4 h。为防止 Fe 粉和 Al 粉在球磨中氧化，球磨混粉在氩气气氛保护下进行。

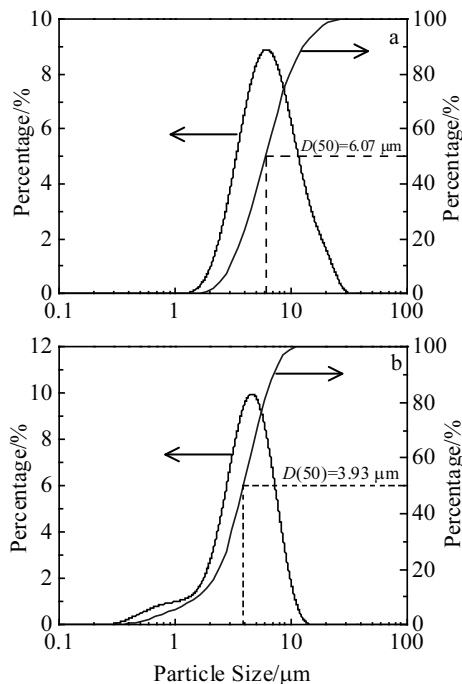


图 1 原料粉末的粒径分布

Fig.1 Powder size distributions of raw materials: (a) Fe powder and (b) Al powder

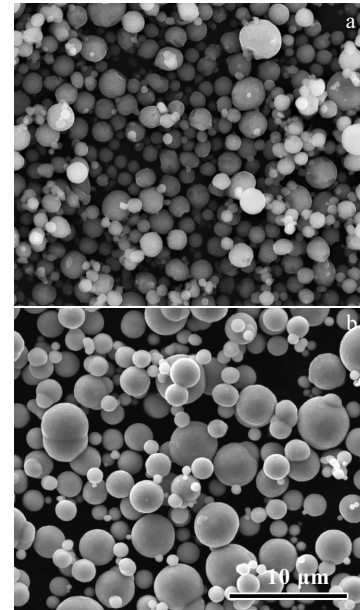


图 2 原料粉末的 SEM 形貌

Fig.2 SEM micrographs of raw materials: (a) Fe powder and (b) Al powder

量取一定体积比的单体和交联剂，加入到溶剂中配制不同单体体积分数的预混液备用。将球磨好的混合粉末加入到预混液中，并加入相当于混合粉末 1% (质量分数) 的分散剂，在行星球磨机上以 120 r/min 的转速，球磨 12 h 后制得固相体积分数为 45% 的均匀浆料。向浆料中添加一定量的引发剂和催化剂，搅拌均匀后将浆料注入模具中并放入 DHG-9096A 型恒温干燥箱内固化成形，脱模后的凝胶坯在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 h。把干燥后的凝胶坯体置于 TCGC-1700 管式炉中进行烧结，烧结温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 、烧结时间为 2 h、氢氩混合气(10 vol% H_2 +90 vol% Ar)为保护气氛，气体流量为 0.6 L/min。

采用 NDJ-79 型旋转粘度计测量固化过程中浆料粘度的变化，剪切速率为 176 s^{-1} 。量取 15 mL 球磨好的浆料，加入一定量的引发剂和催化剂，快速搅拌均匀后注入到粘度计中并开始计时，监测粘度随时间的变化。此外，量取 10 mL 球磨好的浆料，注入一定高径比的量筒中，记录浆料沉降高度随时间的变化，沉降高度与浆料原始高度的百分比为沉降高度百分比。

采用 FEG-Quanta200 型扫描电镜观察烧结试样的孔隙结构。采用 DE-120M 比重仪测量烧结试样的密度和开孔隙率，测试介质为无水乙醇。采用 Instron3369 万能试验机测试完全干燥的凝胶坯体和烧结样品的抗压强度，加载速率为 1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量对凝胶反应的影响

在催化剂用量 0.75%，固化反应温度为 60 °C，单体体积分数为 25%，单体与交联剂比例为 10:1 的条件下，研究引发剂用量对凝胶反应过程中浆料粘度的影响，结果如图 3a 所示。从图 3a 中可以看出，浆料粘度一开始均维持在 150 mPa·s 附近，随后在 300~600 s 内发生突变并快速上升，而且随引发剂用量的增加，浆料粘度变化率增加。根据戴春雷等^[23]的研究，诱导期是凝胶反应开始发生的时间，而在诱导期内，浆料的流变性能不会发生明显的变化。随着聚合反应的发生，浆料的粘度快速增加，浆料逐渐固化成型。因此，定义从加入引发剂催化剂开始直到粘度发生突变的时间记为诱导期，对应的时间称诱导时间；而粘度开始发生突变直到粘度达到 1 Pa·s 的时间记为反应期，把浆料粘度 1 Pa·s 对应的时间和粘度突变的时间差记为固化反应时间。图 3b 为相对应的诱导时间与固化时间。由图 3b 可知，随着引发剂用量从 0% 增至 1.75%，诱导时间迅速减少，由 569 s 缩短为 314 s，固化反应时间则对应从 622 s 减少到 368 s。从图 3b 中还可观察到诱导时间在引发剂量用量达到 1.25% 后便趋于稳定。HEMA 与 HDDA 的凝胶反应属于自由基聚合反

应，根据自由基聚合反应的原理，其反应步骤分为：链引发、链增长和链终止^[16]。在引发剂用量较少时，引发剂分解产生的初级自由基因诱导分解和笼蔽效应被损耗，使链引发反应受限，因而对应的诱导时间较长。而随着引发剂用量的增加，引发剂产生的初级自由基增加，促使链引发反应的进行，使诱导期缩短；同时，链引发反应产生的单体自由基浓度增加，聚合速率提高，使反应期缩短。而引发剂达到一定浓度后，通过链引发产生的单体自由远远超过链增长反应所需，诱导期维持不变。故而在凝胶注模过程中，通过调节引发剂用量不仅可以控制诱导期时间，而且还可以控制固化反应的时间。由于引发剂用量所占浆料的比例很小，在实验中未观察到对凝胶坯抗压强度和密度的影响。

2.2 催化剂用量对凝胶反应的影响

控制引发剂的用量为 1.75% 并保持其他参数不变，仅改变催化剂的用量，研究催化剂用量对凝胶反应过程中浆料粘度的影响，其结果如图 4a 所示。从图 4a 中可以看出，浆料粘度突变后曲线的变化斜率基本不随催化剂用量的增加而变化，说明聚合反应速率不受催化剂用量的影响。对照图 4b 也可以发现，随着催化剂用量的增加，固化反应时间基本维持不变，约为 350 s，而诱导时间则随着催化剂用量从 0.25% 增加至

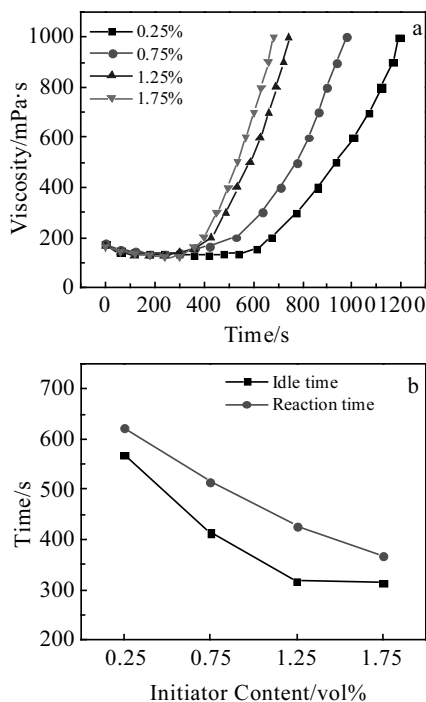


图 3 引发剂用量对凝胶反应的影响

Fig.3 Effects of initiator content on viscosity (a) and idle time and reaction time (b)

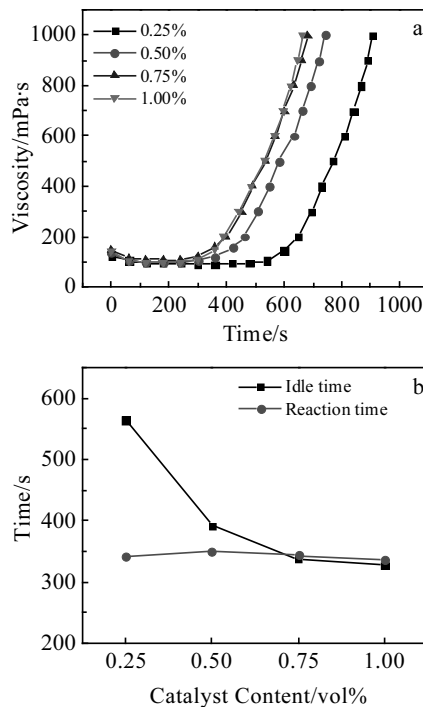


图 4 催化剂用量对凝胶反应的影响

Fig.4 Effects of catalyst content on viscosity (a) and idle time and reaction time (b)

0.75%快速从 565 s 减少至 338 s, 随后变化趋于平稳。催化剂 DMA 主要起到促进引发剂 TBPB 加速分解的作用, 而不是典型的还原剂作用^[26], 少量催化剂的加入即可明显提升链引发速率, 使诱导期快速缩短。而随着 TBPB 的持续分解, 产生的初级自由基达到上限后不再增加, 反应速率维持不变, 反应期时长几乎不受催化剂用量的影响。因此, 调节催化剂用量可以控制诱导期的长短。而结合催化剂在凝胶反应中的作用, 可知催化剂仅仅促进了引发剂 TBPB 的分解, 而并没有参与到单体和交联剂的聚合反应之中, 所以催化剂对聚合物网络的影响甚小, 加上催化剂的用量十分微小, 因此对抗压强度和密度几乎不产生影响。

2.3 固化反应温度对凝胶反应的影响

选择引发剂用量为 1.75%, 催化剂用量为 0.75%, 并保持单体体积分数和单体与交联剂体积比不变, 在不同温度下测试凝胶反应过程中浆料粘度的变化。图 5 所示为不同固化反应温度下浆料的粘度变化和对应的诱导期与反应期。由图 5 可知, 固化反应温度对浆料的粘度变化、诱导时间和固化反应时间都有非常大的影响。随着固化反应温度从 50 °C 升高到 80 °C, 凝胶反应诱导期持续从 748 s 缩短至 71 s, 固化反应时间从 714 s 减少至 154 s。引发剂 TBPB 开始分解的温度约为 60 °C, 且半衰期会随温度的升高而缩短, 所

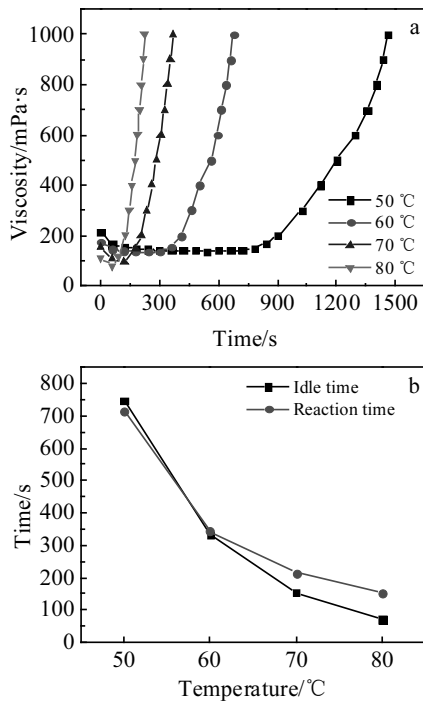


图 5 固化反应温度对凝胶反应的影响

Fig.5 Effects of reaction temperature on viscosity (a) and idle time and reaction time (b)

以当固化反应温度为 50 °C 时, 引发效率极低, 相应的诱导期和反应期均较长, 过长的凝胶时间可能会使粉体发生明显沉降造成密度不均匀; 而固化反应温度升至 80 °C 时, 引发剂的快速分解造成自由基浓度过高而产生“暴聚”现象, 当诱导时间小于浆料充模时间时, 浆料还未完全充填入模具即已诱发了单体与交联剂的反应, 从而会使浆料粘度快速增加(如图 5a), 失去流动性, 坯体会产生大量缺陷, 从而导致注模失败。

固化反应温度对凝胶坯的抗压强度和密度的影响同样显著, 其结果如图 6 所示。由图可知, 当固化反应温度从 50 °C 增加至 60 °C, 凝胶坯抗压强度从 11.40 MPa 降低至 9.57 MPa, 在 60~70 °C 之间, 抗压强度维持在 9.50 MPa 附近, 而升高固化反应温度至 80 °C, 抗压强度再次下降至 7.20 MPa。随固化反应温度从 50 °C 升至 60 °C, 凝胶坯密度从 2.441 g/cm³ 下降至 2.384 g/cm³, 之后一直维持在这一数值附近。在固化反应温度为 50 °C 时, 固化反应较慢导致粉体的沉降, 使坯体高度降低从而引起密度的上升, 抗压强度随之升高; 而随着固化反应温度提高至 60 °C, 固化速度加快, 粉体沉降少, 因此坯体的密度接近理论值 2.39 g/cm³; 但是过高的固化反应温度(如 80 °C)容易引发单体的“暴聚”, 反而导致凝胶均匀性下降, 反映为密度不变但抗压强度下降。因此, 60~70 °C 是较为合理的固化反应温度。

2.4 单体体积分数对凝胶反应的影响

在固化反应温度为 60 °C, 引发剂用量为 1.75%, 催化剂用量为 0.75%, 单体与交联剂体积比为 10:1 的条件下, 研究单体体积分数对凝胶反应中浆料粘度变化以及诱导期和反应期的影响, 结果如图 7 所示。由图 7a 可知, 随着单体体积分数的增加, 曲线的斜率逐渐增加, 而图 7b 中对应的反应期由 648 s 缩短至 316 s,

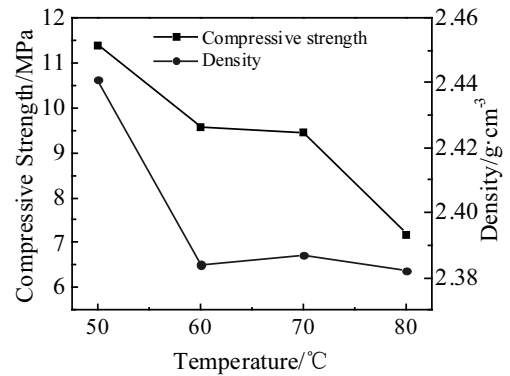


图 6 固化反应温度对凝胶坯抗压强度和密度的影响

Fig.6 Effects of reaction temperature on the compressive strength and density of green body

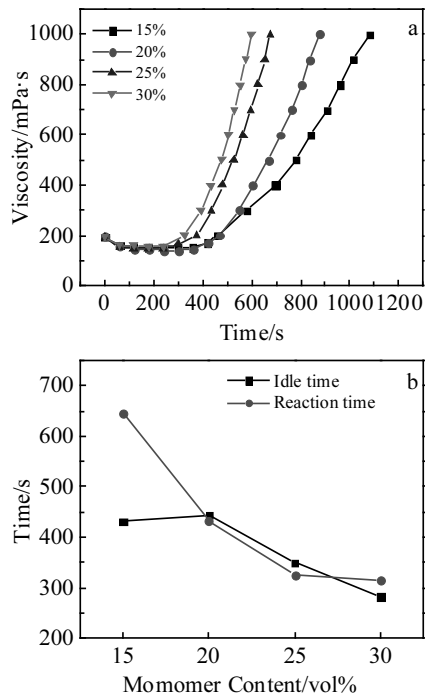


图 7 单体体积分数对凝胶反应的影响

Fig.7 Effects of monomer content on viscosity (a) and idle time and reaction time (b)

这表明单体体积分数的增加可以促进聚合反应更快地进行。这是因为预混液中单体体积分数的增加会使反应物浓度升高，链增长反应速率加快，聚合反应的速率也随之提高，使反应期缩短。然而单体体积分数大于 25% 后，反应期缩短则不太明显。当单体体积分数从 15% 增加至 20% 时，诱导时间在 430~450 s 之间，几乎保持不变，而随着单体体积分数进一步增大，诱导期才开始明显缩短，并在单体体积分数达到 30% 时，下降至 282 s。这是由于单体体积分数较低时，引发剂分解产生的初级自由基处于溶剂的包围中无法及时扩散出来，只有少量初级自由基与单体作用形成单体自由基，链引发反应较慢。随着单体体积分数的提高，溶剂的笼蔽效应减弱，单体与初级自由基结合的概率提高，使诱导期变短。由此可见，单体体积分数应大于 20%。

不同单体体积分数的凝胶坯抗压强度和密度如图 8 所示。由图 8 可知，凝胶坯抗压强度随单体体积分数的增加而持续升高。当单体体积分数为 15% 时，抗压强度为 7.90 MPa，而随着单体体积分数增加至 30%，抗压强度可达 10.61 MPa。单体体积分数的增加会使凝胶坯中聚合物网络数量增多，对粉体间的粘结作用更加明显，使抗压强度呈直线上升。图 8 还显示单体体积分数的增加会促使凝胶坯体的密度发生改变，由

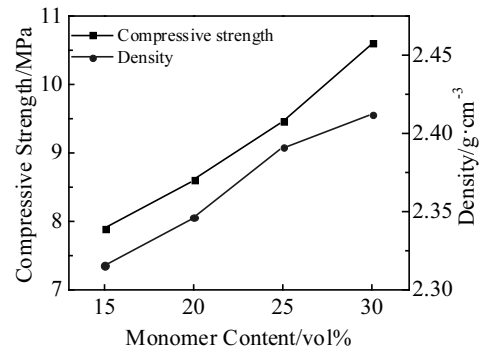


图 8 单体体积分数对凝胶坯抗压强度和密度的影响

Fig.8 Effects of monomer content on the compressive strength and density of green body

2.316 g/cm³ 上升到 2.412 g/cm³，这也是导致凝胶坯体抗压强度发生变化的一个因素。

2.5 单体与交联剂的体积比对凝胶反应的影响

保持固化反应温度、引发剂和催化剂用量不变，在单体体积分数为 25% 的情况下，改变单体与交联剂的体积比 $V(m)/V(c)$ ，研究 $V(m)/V(c)$ 对凝胶反应的影响，结果如图 9 所示。从图 9a 中可以看出，随着 $V(m)/V(c)$ 从 20:1 减少至 10:1 时，曲线的斜率明显增加，说明聚合反应速率开始加快，图 9b 中对应的反应

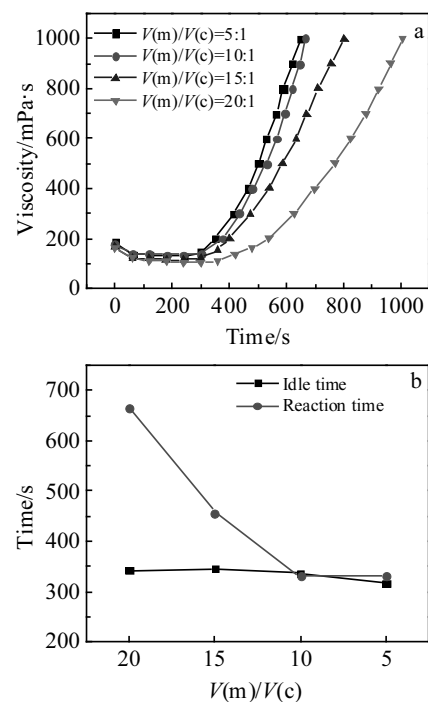


图 9 单体与交联剂的体积比对凝胶反应的影响

Fig.9 Effects of the volume ratio of monomer to crosslinker on viscosity (a) and idle time and reaction time (b)

期从 664 s 减少为 331 s; 继续减少 $V(m)/V(c)$ 对反应速率影响不大, 反应期保持在 330~340 s 之间。交联剂参与到聚合反应中, 会使单体长链之间桥联成网络, 浆料流动性下降更明显, 同时交联剂的加入也变相提高了溶液中乙烯基的浓度, 单体自由基与乙烯基结合的概率上升, 反应速率加快。所以 $V(m)/V(c)$ 的减少, 即交联剂浓度的上升, 会使反应期缩短。但当交联剂浓度达到某一数值后, 受到单体自由基浓度的限制, 反应速率将不再增加。而诱导期则维持在 330 s 左右, 呈现出一条水平的直线, 说明诱导期几乎不受 $V(m)/V(c)$ 的影响。虽然 $V(m)/V(c)$ 发生了变化, 但是单体和交联剂总和所占的体积没有改变, 因此链引发速率维持不变, 所以 $V(m)/V(c)$ 不改变诱导期的长短。

图 10 所示为 $V(m)/V(c)$ 对凝胶坯抗压强度和密度的影响。由图 10 可知, 凝胶坯抗压强度随 $V(m)/V(c)$ 的减小先升后降, 并在 $V(m)/V(c)$ 为 15:1 时达到峰值 10.71 MPa, 而当 $V(m)/V(c)$ 减小至 5:1 时, 抗压强度锐减至 7.94 MPa。图 10 中凝胶坯密度随 $V(m)/V(c)$ 的变化几乎呈一条水平的直线, 可知 $V(m)/V(c)$ 对凝胶坯密度的影响很小, 因此凝胶坯密度的变化并不是导致凝胶坯抗压强度变化的主要原因。一方面 $V(m)/V(c)$ 的减小意味着交联剂所占比例的上升, 因此聚合物分子链间桥联的作用加强, 使聚合物网络刚性提高; 而另一方面, 交联剂所占比例的上升会加重交联剂的自交联现象, 导致大量低分子量聚合物的产生并出现局部的凝胶不均匀性, 这反而会导致凝胶坯的抗压强度发生下降。因此, 综合考虑固化反应时间和凝胶坯的抗压强度, $V(m)/V(c)$ 应控制在 10:1 到 15:1 之间比较合适。

2.6 浆料的可控固化

图 11 为单体含量 25%, 单体与交联剂体积比

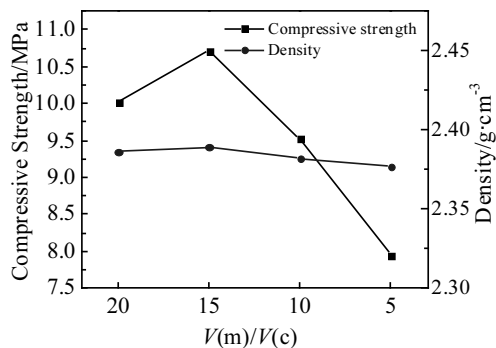


图 10 单体与交联剂的体积比对凝胶坯抗压强度和密度的影响

Fig.10 Effects of the volume ratio of monomer to crosslinker on the compressive strength and density of green body

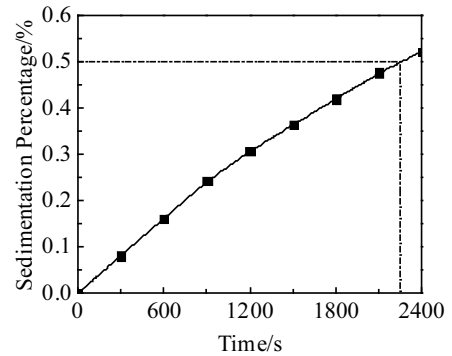


图 11 浆料沉降百分比与沉降时间的关系

Fig.11 Relationship between the sedimentation percentage and the sedimentation time

10:1, 所制备浆料在室温下的沉降数据, 以评估浆料的稳定性。由图 11 可知, 粉体沉降百分比随着沉降时间的增加而增加, 说明时间过长会导致料液分离, 从而使坯体的尺寸精度及均匀性降低。假设将沉降百分比控制在 0.5% 以内可以认为对坯体质量没有不利影响, 则对应沉降时间约为 2100 s, 即在凝胶注模时必须在此时间内完成完全充模及固化过程。而从上述浆料粘度随时间变化的规律来看, 整个周期分为诱导期和固化反应期, 再结合凝胶注模工艺, 可以认为: 为保证得到性能优良的凝胶坯体, 浆料的注模时间必须要小于且接近诱导时间, 其固化时间则要尽可能小, 但又要保证诱导时间和固化时间之和小于 2100 s。从上述研究中还可以发现, 引发剂及催化剂用量、固化反应温度和单体浓度对诱导时间有较大的影响, 而引发剂用量、固化反应温度、单体浓度和单体交联剂体积比对固化反应时间影响较大。所以我们在实际工作中, 可以根据产品尺寸及复杂性, 浆料流动性确定注模时间, 然后再通过控制引发剂及催化剂用量、固化反应温度、单体浓度和单体与交联剂的体积比, 以实现可控注模及固化, 从而得到高质量的凝胶注模坯体。

以体积约为 21 cm^3 、如图 12a 所示复杂形状的多孔 FeAl 凝胶坯为例, 选择合适参数使浆料可控固化。实际的注模速度约为 1~1.5 cm^3/s , 同时保留一部分操作时间, 该产品的注模时间约为 20~30 s, 欲使沉降高度百分比不超过 0.1%, 根据图 11 可知, 固化时间应控制在 380 s 内。选择固化反应温度为 70 $^{\circ}C$; 单体体积分数为 25%, 引发剂用量为 1.75%; 催化剂用量为 0.5%; 单体与交联剂体积比为 10:1 作为工艺参数, 此时诱导期约 180 s, 反应期约 160 s。诱导期时长满足连续浇铸 5~8 个坯体, 干燥后的坯体抗压强度约 11.5 MPa, 满足实际的要求。图 12 为该凝胶坯体的宏观照

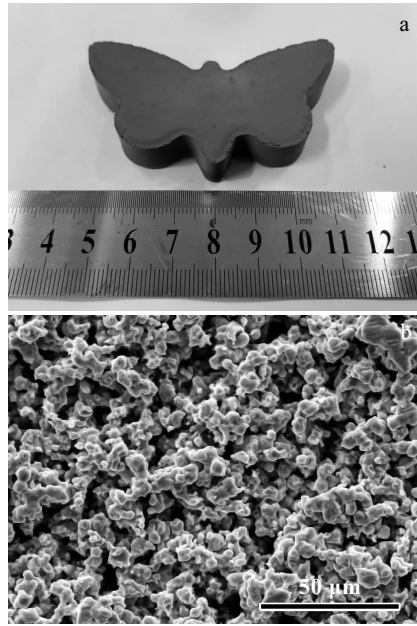


图 12 凝胶注模成型的 FeAl 凝胶坯体和多孔 FeAl 金属间化合物烧结后的微观形貌

Fig.12 FeAl green body fabricated by gel casting (a) and SEM image of porous FeAl intermetallics after sintering (b)

片和烧结后多孔 FeAl 金属间化合物的 SEM 形貌, 从图 12 可以看出: 凝胶坯体表面平整, 无裂纹、表面气孔等缺陷, 整体质量优良; 烧结后的试样孔径细小, 孔隙分布均匀、相互连通, 开孔隙率达 57.6%, 孔径小于 $10\ \mu\text{m}$, 抗压强度为 $40.7\ \text{MPa}$, 基本满足烟气过滤分离的需要。

3 结 论

1) 引发剂用量的增加可以有效缩短凝胶反应的诱导期与反应期; 催化剂用量的增加可使诱导期显著缩短, 但对反应期影响较小; 固化反应温度的升高会促进引发效率和聚合速率的提高, 使诱导期和反应期均发生缩短; 固化反应温度应控制在 $60\sim 70\ ^\circ\text{C}$; 单体体积分数的增加可以促使诱导期和反应期的缩短, 为避免因为笼蔽效应造成引发效率的下降, 单体体积分数应大于 20%; 减小单体与交联剂体积比可以缩短反应期, 但不改变诱导期时长, 合适比例为 10:1~15:1。

2) 引发剂、催化剂用量和固化反应温度对诱导时间有较大的影响, 而引发剂用量、固化反应温度和单体与交联剂体积比对固化反应时间影响较大。凝胶坯的抗压强度和密度则受固化反应温度、单体体积分数和单体与交联剂体积比的影响。

3) 结合浆料稳定性数据, 通过调控引发剂及催化

剂用量、固化反应温度、单体浓度和单体交联剂体积比等因数, 可以控制浆料的诱导时间和固化时间, 从而实现不同尺寸和复杂程度产品的可控注模及固化。

4) 以铁粉、铝粉为原料, 在引发剂用量 1.75%、催化剂用量 0.5%、固化反应温度 $70\ ^\circ\text{C}$ 、单体体积分数 25%以及单体与交联剂的体积比 10:1, 可以得到高质量的凝胶注模坯体和孔隙结构均匀、开孔隙率 57.6%、孔径小于 $10\ \mu\text{m}$ 及抗压强度为 $40.7\ \text{MPa}$ 且满足烟气分离需要的多孔 FeAl 材料及制品。

参考文献 References

- [1] Grabke H J. *Intermetallics*[J], 1999, 7(10): 1153
- [2] Lang F Q, Yu Z M, Gedevarishvili S *et al.* *Intermetallics*[J], 2004, 12(5): 469
- [3] Amaya M, Espinosa-Medina M A, Porcayo-Calderon J *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 349(1-2): 12
- [4] Gao Haiyan(高海燕), He Yuehui(贺跃辉), Shen Peizhi(沈培智). *Materials Review*(材料导报)[J], 2008, 22(7): 68
- [5] Li Tingting(李婷婷), Peng Chaoqun(彭超群), Wang Richu(王日初) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(4): 784
- [6] Xie W, Gao H Y, He Y H *et al.* *Powder Metallurgy*[J], 2016, 59(5): 308
- [7] Zhang H B, Liu X L, Jiang Y *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2017, 338: 364
- [8] Gao H Y, He Y H, Shen P Z *et al.* *Intermetallics*[J], 2009, 17(12): 1041
- [9] Gao H Y, He Y H, Zou J *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 32: 423
- [10] Gao H Y, He Y H, Shen P Z *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2015, 26(3): 882
- [11] Gao H Y, He Y H, Shen P Z *et al.* *Powder Metallurgy*[J], 2008, 51(2): 171
- [12] Gilissen R, Erauw J P, Smolders A *et al.* *Materials & Design* [J], 2000, 21(4): 251
- [13] Xu Kunhao(徐鲲濠), Sun Yang(孙阳), Huang Yong(黄勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 345
- [14] He Weiwei(贺卫卫), Yang Huiping(汤慧萍), Liu Haiyan(刘海彦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 383
- [15] Xiao Weiling(肖伟玲), Xiao Peng(肖鹏), Zhou Wei(周伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1061
- [16] Liu Weihua(刘卫华), Jia Chengchang(贾成厂), Guo Zhimeng(郭志猛). *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(1): 19

- [17] Yang D H, Shao H P, Guo Z M *et al. Biomedical Materials*[J], 2011, 6(4): 045 010
- [18] Lu Z L, Cao J W, Bai S Z *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 633: 280
- [19] Duan Bohua(段柏华), Xie Chungu(谢春革), Wang Dezhi(王德志) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1674
- [20] Wang Xiaofeng(王小锋), Wang Richu(王日初), Peng Chaoqun(彭超群) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(3): 496
- [21] Jia Chengchang(贾成厂), Ka Ruima(卡瑞玛), Yuan Haiying(袁海英) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2013, 31(3): 223
- [22] Yuan H Y, Jia C C, Wang C C *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(6): 2018
- [23] Dai Chunlei(戴春雷), Yang Jinlong(杨金龙), Huang Yong(黄勇). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2005, 20(1): 83
- [24] Xiang Junhui(向军辉), Huang Yong(黄勇), Xie Zhipeng(谢志鹏) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2001, 16(6): 1101
- [25] Wang Xiaofeng(王小锋), Wang Richu(王日初), Peng Chaoqun(彭超群) *et al. Journal of Central South University: Science and Technology*(中南大学学报: 自然科学版)[J], 2012, 43(4): 1281
- [26] Meng Jiru(孟季茹), Zhao Lei(赵磊), Liang Guozheng(梁国正) *et al. Thermosetting Resin*(热固性树脂)[J], 2001, 16(3): 34

Controllable Gelation of Non-aqueous Gel System for Porous FeAl Intermetallic

Duan Bohua^{1,2}, Shen Ting¹, Wang Dezhi^{1,2}

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Key Laboratory of Ministry of Education of Non-ferrous Materials Science and Engineering, Changsha 410083, China)

Abstract: With iron powder and aluminum powder as raw material, the change of the viscosity of the slurry during the gelation process was measured by rotating viscometer to investigate the gelation behavior to obtain high quality of the green body. The results show that the increase of the initiator content, monomer content and reaction temperature will decrease both the idle time and the reaction time. The increase of catalyst content will significantly decrease the idle time while it has less impact on the reaction time. In turn, the reduction of the volume ratio of the monomer to the crosslinker reduces the reaction time, but has no influence on the idle time. Combined with the analysis of slurry stability, the idle time and reaction time can be controlled in range of 71~748 s and 154~714 s to realize the controllable gelation of products with different sizes and complexity by verifying the initiator content, catalyst content, reaction temperature, monomer content and the volume ratio of the monomer to the crosslinker. The effects of these parameters on the idle time and reaction time were systematically investigated. The controllable gelation can be realized by adjusting the idle time and the reaction time. Porous FeAl intermetallics with uniform pore structure, open porosity of 57.6%, pore size below 10 μm , compressive strength of 40.7 MPa and complex shape fabricated by gel casting successfully match the demand of gas separation.

Key words: gel casting; non-aqueous gel system; controllable gelation; FeAl intermetallic; porous material

Corresponding author: Duan Bohua, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877221, E-mail: duan-bh@csu.edu.cn