

凝胶注模多孔 NiTi 合金的固化工艺及动力学研究

何志强, 王 泽, 段柏华

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以氢化脱氢钛粉和雾化镍粉为原始粉末, 单体甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 和交联剂 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 组成凝胶体系, 采用凝胶注模法制备多孔 NiTi 合金。研究了引发剂 (过氧化苯甲酸叔丁酯, TBPB)、催化剂 (N,N-二甲基苯胺, DMA)、固化温度及固相体积分数对固化过程的影响。结果表明: 随着引发剂及催化剂加入量的增加, 固化时间降低, 最佳的催化剂用量 (质量分数) 为 1.5%, 引发剂用量 (质量分数) 为 2%; 固化反应随着固化温度及固相体积分数的增加而加快; 根据 DSC 测试结果, 计算得到 HEMA-HDDA-TBPB-DMA 凝胶体系的固化反应表观活化能为 $60.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反应级数为 0.91。在最佳固化工艺条件下, 利用固相体积分数为 45% 的 NiTi 浆料制备了孔隙率为 43.87%、抗压强度为 104 MPa, 且具有三维连通双级孔隙结构的多孔 NiTi 合金。

关键词: 凝胶注模; 多孔 NiTi 合金; 固化动力学; 固化工艺

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2658-07

NiTi 合金作为一种形状记忆合金, 具有良好的生物相容性、综合力学性能及耐腐蚀性能^[1-2], 广泛用作生物材料, 特别是人体骨植入材料。但致密的镍钛合金由于与自然骨弹性模量不匹配, 会导致“应力屏蔽”现象, 从而最终导致移植失败。通过在材料中引入适当的孔隙结构可降低 NiTi 合金的弹性模量以避免“应力屏蔽”。传统的多孔 NiTi 合金的制备方法主要有粉末压制烧结法^[3]、自蔓延高温合成法^[4]、热等静压法^[5]等。但这些方法一般只能制备出形状简单的样品, 需要后续加工才能制备出人体骨类似的复杂形状, 这无疑会增加制造成本, 也会导致孔隙结构破坏。因而, 寻求一种低成本制备类似人体骨这种个性化复杂产品的近净成形方法就显得非常迫切。

凝胶注模成形技术是由美国橡树岭国家实验室发明的一种新型近净成形技术^[6], 已被广泛应用于陶瓷产品的制备, 如氧化铝^[7]、碳化硅^[8]及氧化锆^[9]等, 目前也被引入到金属粉末领域, 如 Ti6Al4V^[10]、316 不锈钢^[11]和 Mo/Cu 合金^[12]等。其基本原理是通过向粉体的悬浮液中加入有机单体及交联剂, 并借助一定条件实现聚合交联形成三维网络, 从而使悬浮在浆料之中的粉体被固定在原位并成形。它可成型复杂形状、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, 制造成本相对较低, 特别适合人体骨这种个性化产品的制备。

凝胶注模工艺主要包含浆料制备、注模、固化、干

燥、脱脂及烧结等工序, 每一个工序都对最终产品结构及性能有重要的影响。固化是其中不可或缺的步骤, 它不仅使坯体具有足够的强度, 为后续工序的顺利进行提供保障, 也会影响到最终产品的显微结构及质量。固化速度过快会导致浆料在完全填充模具之前就发生固化反应, 从而导致注模的失败; 固化过慢则不仅增加工艺操作时间, 还会使坯体的组织不均匀性增加, 特别是对于粒度较粗及密度较大的金属粉末, 这种问题尤为突出。合适的固化工艺对于凝胶注模成形极其重要, 关键是要保证浆料在顺利注模及相对均匀条件下尽快完成固化。目前, 对于陶瓷粉末凝胶注模固化工艺的研究报道较多, 如 Zhao 等^[13]通过加入并调节浆料中固化剂用量来控制氧化锆凝胶注模固化时间; Wang 等^[14]研究了 SiC 凝胶注模中温度及引发剂对凝胶固化速度的影响。而对金属粉末凝胶注模的固化工艺研究相对较少, 王亚利等^[15]对 316L 不锈钢粉末的凝胶注模成形中的单体、引发剂及催化剂等因素对凝胶化时间的影响进行了探索。至于凝胶体系中的固化动力学及机理研究方面的报道更是少见。在高分子材料研究中, 常采用非等温 DSC 方法开展固化机理研究, 如崔正丹等^[16]将非等温 DSC 法用于印刷电路板 (printed circuit board, PCB) 塞孔树脂固化动力学过程研究, 获得固化度与时间的关系, 进而调节烘烤参数; 彭新龙等^[17]通过对环氧树脂/玻璃纤维模压预浸料固化反应动力学进行研究, 设置预浸料最优模压固化工艺。

收稿日期: 2022-08-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51874368)

作者简介: 何志强, 男, 1995 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, E-mail: hz226321@csu.edu.cn

本工作拟以 Ti 粉及 Ni 粉为原料, 设计出合适的非水凝胶体系并制备多孔 NiTi 合金, 重点研究引发剂含量、催化剂含量、固化温度及固相体积分数等因素对体系固化时间的影响, 并结合不同升温速率下的 DSC 曲线, 明确凝胶体系的固化反应动力学及机理, 为凝胶注模制备多孔 NiTi 合金提供指导。

1 实验

实验用原料及试剂主要有: 氢化脱氢 Ti 粉 (5~8 μm , 不规则形状, 长沙天久金属材料有限公司, 见图 1a), 雾化 Ni 粉 (<45 μm , 球形, 长沙天久金属材料有限公司, 见图 1b), 溶剂为正辛醇 (CA, AR, 阿拉丁试剂), 有机单体为甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA, AR, 阿拉丁试剂), 交联剂为 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA, >90%, 阿拉丁试剂), 引发剂为过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB, >98%, 阿拉丁试剂), 催化剂为 N,N-二甲基苯胺 (DMA, >99%, 阿拉丁试剂), 分散剂为 Silok-7456F (广州市斯洛柯高分子聚合物有限公司)。

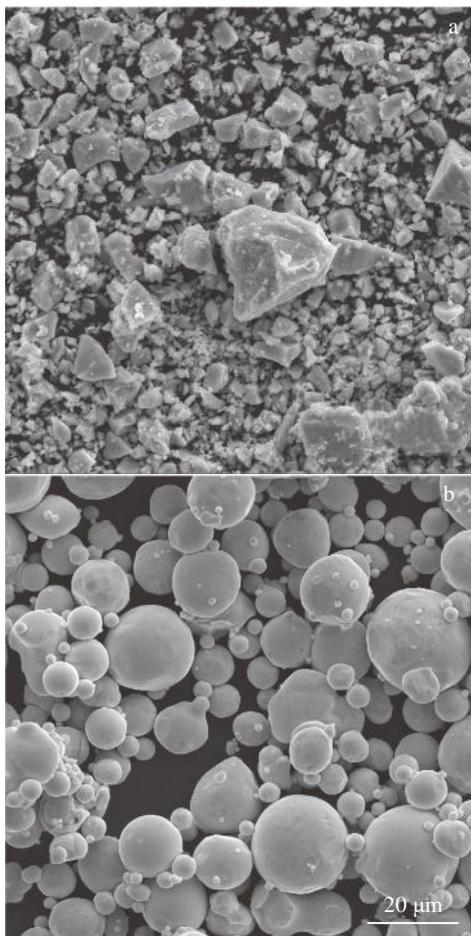


图1 氢化脱氢 Ti 粉和雾化 Ni 粉 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of the original powder: (a) hydrodehydrogenated Ti powder and (b) atomized Ni powder

按摩尔比 1:1 称取适量 Ti 粉及 Ni 粉, 将两者置于球料比为 1:1, 转速为 120 r/min 的行星球磨机中球磨 4 h 得到混合均匀的 NiTi 混合粉末; 同时, 往正辛醇溶剂中添加一定比例的单体及交联剂配制成预混液, 其中单体含量为 30% (质量分数, 下同), 单体及交联剂比例为 10:1; 随后, 向预混液中加入 Ni/Ti 混合粉末和一定量的分散剂, 并置于行星球磨机中以 120 r/min 的转速球磨 10~12 h 制备出具有良好流动性的浆料; 向浆料中注入一定量的引发剂及催化剂, 使用玻璃棒快速搅拌均匀, 并立即置于一定温度的水浴锅中, 将 TES1310 测温仪温度探头没入浆料监测整个过程的温度变化, 定义浆料从温度开始升高到浆料从最高温度开始下降的时间为固化时间^[18-19]。最后, 通过上述实验可得出最佳固化条件, 在最佳固化条件下制备固相体积分数为 45% 的生坯, 置于 OTF-1200X 管式炉中进行干燥、脱脂, 随后, 将脱脂坯置于 HY-SZ4516 微波烧结炉中在氩气保护下以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1050 $^{\circ}\text{C}$, 并保温 30 min 进行烧结, 得到多孔 NiTi 合金。

将加有引发剂及催化剂的浆料搅拌并进行脱泡处理, 后置于差式扫描量热仪 NETZSCH STA 449C 以 6、8、10 及 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 130 $^{\circ}\text{C}$, 采用氩气保护, 研究固化机理。基于阿基米德排水法, 采用 DE-120M 比重仪测量烧结试样的密度, 并计算出孔隙率。采用 TESCAN MIRA3 型扫描电镜观察烧结试样的孔隙结构。使用 DDL 300 材料力学试验机测定烧结试样的抗压强度, 测试试样尺寸为 $\Phi 6 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$, 压头加载速度为 0.5 mm min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 引发剂含量对固化的影响

在固化温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 及催化剂含量为 1.5% 条件下, 研究引发剂含量对固相体积分数为 45% 的浆料固化时间的影响, 结果如图 2。随着引发剂的含量从 0.5% 增加到 2%, 对应的固化时间从 347.5 s 减小到 237.5 s。实验采用的凝胶体系 HEMA-HDDA 属于自由基聚合反应, 反应包括链引发、链增长和链终止 3 个基本步骤^[20]。在一定工艺激活条件下, 引发剂 TBPB 易发生分解并产生自由基, 从而触发导致链引发。引发剂的含量会直接影响产生自由基的数量, 当引发剂含量较低时, 产生的自由基数量较少, 同时也会因为诱导分解及笼蔽效应进一步减少使得链引发反应受阻, 从而使得诱导期较长, 并导致固化时间增加。当引发剂含量增加时, 其产生的自由基数量增加, 促进链引发及链增长, 使得整体固化时间大大缩短。当然固化时间并非越短越好, 需保证固化时间大于浆料转移及浆料填充产品模腔的总时间。

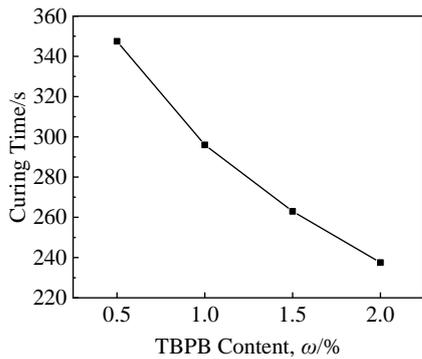


图 2 引发剂含量对固化时间的影响

Fig.2 Effect of initiator TBPB content on curing time

2.2 催化剂含量对固化的影响

设置固化温度为 70 °C、引发剂含量为 2%，将催化剂含量分别设置为 0.5%、1%、1.5% 及 2%，以研究催化剂含量对固相体积分数为 45% 浆料的固化时间的影响，结果如图 3。由图可见，凝胶体系固化时间随催化剂含量增加一开始减小，随后趋于稳定。当催化剂含量从 0.5% 增加至 1.5% 时，浆料的固化时间从 315.5 s 减小到 239.5 s；当催化剂含量大于 1.5% 时，浆料的固化时间不随催化剂含量的变化而变化，基本趋于稳定。在此凝胶体系中，催化剂 DMA 的作用是促进引发剂的分解，在一定含量内，随着催化剂的增加，引发剂的分解速率增大，促进聚合反应的进行，固化时间缩短；当催化剂含量达到一定量时，促进引发剂分解产生的自由基达到上限，此时再增加催化剂对引发剂分解速率的促进作用已无影响，不会将固化时间进一步缩短，所以对于 HEMA-HDDA-TBPB 凝胶体系而言，催化剂 DMA 的最佳添加量为 1.5%。

2.3 固相体积分数对固化的影响

制备固相体积分数分别为 35%、40%、45% 和 50% 的浆料，在引发剂含量为 2%，催化剂含量为 1.5%，固

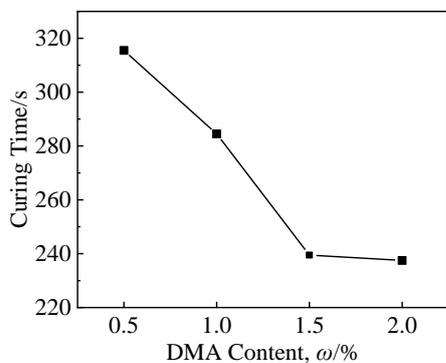


图 3 催化剂 DMA 含量对固化时间的影响

Fig.3 Effect of catalyst DMA content on curing time

化反应温度 70 °C 的条件下，考察不同固相体积分数对固化时间的影响，结果如图 4 所示。随着固相体积分数的提高，固化反应时间明显缩短，35%、40%、45% 和 50% 固相体积分数的浆料对应的固化反应时间分别为 356.5、296.5、256.5 及 168.5 s。一方面，固相体积分数的增加会导致溶剂中的单体、交联剂等间距减小，使得聚合反应中的引发速率加快并促进交联反应；另一方面，随固相体积分数增加，溶剂中的自由溶剂减小，从而使得固化反应中的诱导期及反应期缩短^[21]。

相对于陶瓷粉末而言，金属粉末粒度粗、密度大，易产生沉降现象，从而使得凝胶注模生坯密度及产品组织、性能均匀性较差，所以金属粉末凝胶注模的固化时间必须要考虑浆料的均匀性问题。图 5 为不同固相体积分数的浆料进行沉降后得到的实验结果，通过图 5 可以确定浆料所制备的生坯满足均匀性要求时对应的最大时间。可见随着时间的增加，沉降比例线性增加；静置相同时间，固相体积分数越小的浆料，沉降比例越大，这是因为固相体积分数大，其浆料粘度也增大，根据斯托克斯沉降公式，其沉降速率降低。若将沉降百分比控制在 0.5% 以内，认为制备的生坯密度及成分相对均匀，则 35%、40%、45% 及 50% 的浆料制备生坯满足要求的时间

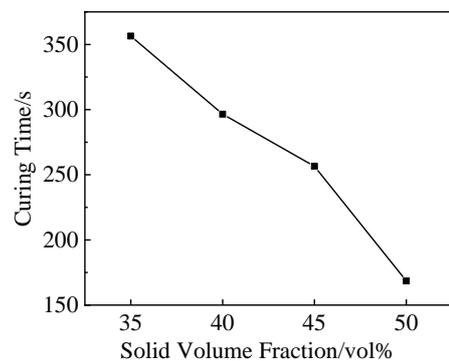


图 4 固相体积分数对固化时间的影响

Fig.4 Effect of solid volume fraction on curing time

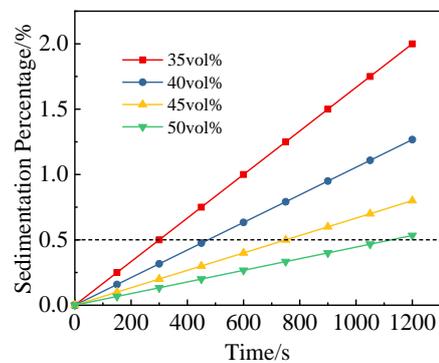


图 5 固相体积分数对沉降比例的影响

Fig.5 Effect of solid volume fraction on sedimentation percentage

间分别为 300、473.7、750 及 1125 s, 意味着注模、模具转移及固化的总时间应该对应小于上述时间, 因注模及模具转移所需时间大概为 60 s, 而 35%、40%、45% 及 50% 固相体积分数的浆料对应的固化反应时间分别为 356.5、296.5、256.5 及 168.5 s, 显然, 当固相体积分数低至 35% 时, 注模、转移及固化总时间大于浆料沉降 0.5% 时的时间, 固化完成时, 浆料发生了较大的沉降现象, 使得生坯均匀性及质量变差; 而当固相体积分数 $\geq 40\%$ 时, 注模、转移及固化总时间小于浆料沉降 0.5% 时的时间, 此时得到的生坯均匀性较好, 因此为保证生坯质量, 设置的固相体积分数 $\geq 40\%$ 。

2.4 固化温度对固化的影响

在固相体积分数为 40%、45% 及 50%, 引发剂含量为 2%, 催化剂含量为 1.5% 的条件下, 研究固化温度对固化时间的影响, 结果见图 6。由图 6 可知, 随着固化温度的提高, 固化反应时间明显下降, 45% 固相体积分数的浆料在 50、60、70 及 80 °C 固化反应温度下对应的固化反应时间分别为 438.5、350.5、256.5 及 194 s, 其他固相体积分数的浆料固化反应时间随温度的变化趋势与 45% 固相体积分数的浆料相同。聚合反应速率强烈依赖于激活热或温度, 当温度较低时, 反应激活能高, 致使诱导期及反应期均较长, 甚至不发生固化反应, 所以相同浆料在低固化温度下进行固化比在高固化温度下所需的固化时间更长, 粉末沉降更严重, 试样的均匀性下降。随固化温度的增加, 其反应激活能降低, 反应速率加快。但当温度超过一定值时, 会导致“暴聚”现象。这种“暴聚”现象是由引发剂在高温下快速分解造成自由基浓度过高导致, 从而使得固化时间过短, 无法顺利完成完全的充模。初步观察, 45% 固相体积分数的浆料并未出现明显的“暴聚”现象, 40% 及 50% 固相体积分数的浆料在 70 °C 固化时的现象与 45% 固相体积分数的浆料相同, 因此选择 70 °C 作为固化温度, 减少沉降的同时也能保证注模成功。

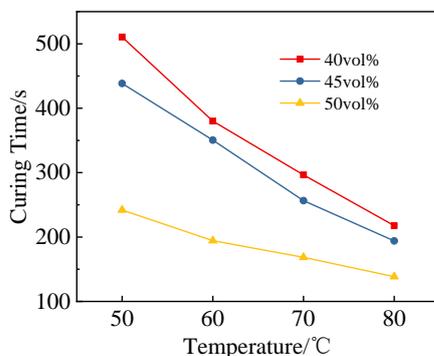


图 6 温度对固化时间的影响

Fig.6 Effect of temperature on curing time

2.5 固化动力学

图 7 为 HEMA-HDDA 体系在不同升温速率下的 DSC 曲线。随着升温速率的提高, 曲线所对应的最大放热峰向右移动, 最大放热峰所对应的温度增大。以 6 °C/min 的升温速率进行升温时, 最大放热峰所对应的温度为 82.2 °C。当升温速率提高至 8、10 及 12 °C/min, 峰值对应温度分别为 85.6、88.0 及 93.5 °C。这与 dH/dt 随升温速率的增大而增大相关, 热惯性的增大使得温差增大, 使得最大放热峰发生右移, 峰值对应温度增大。

表观活化能常用于表征化学反应的难易程度, 可通过式 (1) 的 Kissinger 方程^[22]求得; 反应级数则可表征反应的复杂程度, 可由式 (2) 或式 (3) 的 Crane 方程^[23]获得。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p\right) \quad (2)$$

一般 $E_a/nR \gg 2T_p$, Crane 方程可写成:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (3)$$

其中, β 为升温速率 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$); T_p 为固化反应放热峰值对应温度 (K); E_a 为固化反应表观活化能 (kJ mol^{-1}); A 为频率因子; n 为反应级数; R 为气体常数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。

根据图 7 不同升温速率下的峰值对应温度, 计算出 $1/T_p$ 、 $\ln(\beta/T_p^2)$ 、 $\ln\beta$ 等值。由 Kissinger 方程对 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 进行线性拟合, 由 Crane 方程对 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 进行线性拟合, 拟合结果分别如图 8 及图 9 所示。根据拟合结果可求得 HEMA-HDDA-TBPB-DMA 凝胶体系固化反应的表观活化能 E_a 为 $60.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, 频率因子 A 为 2.52×10^8 , 其固化反应级数 n 为 0.91。

n 级动力学模型^[24]是固化反应动力学研究唯象模型中常用的一种, n 级动力学方程可表示为式 (4):

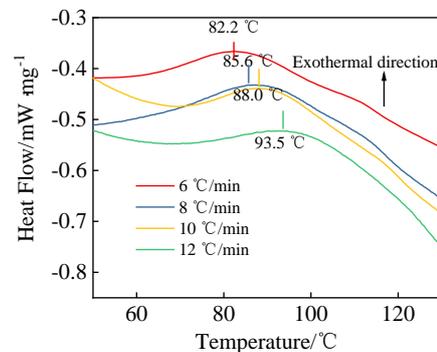


图 7 HEMA-HDDA 不同升温速率下 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of HEMA-HDDA at different heating rates

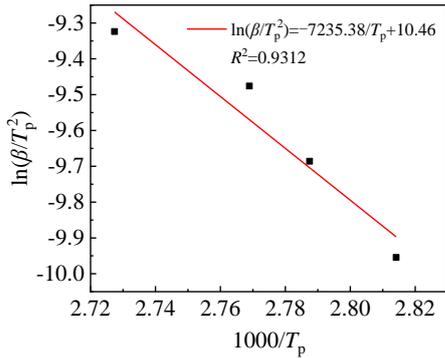


图 8 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1000/T_p$ 的线性拟合曲线

Fig.8 Linear fitting curve between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1000/T_p$

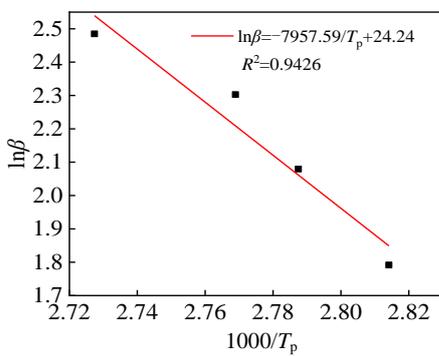


图 9 $\ln\beta$ 与 $1000/T_p$ 的线性拟合曲线

Fig.9 Linear fitting curve between $\ln\beta$ and $1000/T_p$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (4)$$

其中, α 为固化度, t 为固化时间。

对式 (4) 积分可以得到式 (5), 式 (5) 表示固化度与固化时间及固化温度的关系。

$$\alpha(t) = 1 - \left[A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (n-1)t + 1 \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (5)$$

将 E_a 、 n 和 A 代入公式 (5), 即可得到 HEMA-HDDA-TBPB-DMA 凝胶体系的固化反应动力学方程:

$$\alpha(t) = 1 - \left[1 - 2.27 \times 10^7 \exp\left(\frac{-7235}{T}\right) t \right]^{11.11} \quad (6)$$

把图 6 中的固相体积分数为 45% 的浆料的数据, 代入公式 (6) 中, 得到其相应的固化度, 见表 1。从表 1 可以看出, 随着固化温度的提高, 固化时间缩短的同时, 生坯的固化度也在提高, 当温度为 50 °C 时, 固化度为 0.898, 而当温度增加至 80 °C 时, 固化度已经达到 1, 说明此时固化反应已进行完全。固化度越高, 无疑其凝胶注模生坯的强度也越高, 为后续生坯的加工及搬运提供

表 1 固相体积分数为 45% 的浆料在不同固化温度下相应固化时间的固化度

Table 1 Curing degree of corresponding curing time at different curing temperatures for the slurry with solid volume fraction of 45%

Curing temperature, $T/^\circ\text{C}$	Curing time, t/s	Curing degree
50	438.5	0.898
60	350.5	0.978
70	256.5	0.997
80	234.5	1

了条件。综合考虑固化温度对固化时间及固化度的影响, 认为 70~80 °C 为合适的固化温度。

对固相体积分数为 45% 的浆料, 在合适的固化工艺条件下, 即引发剂含量为 2%、催化剂含量为 1.5%、固化温度 70 °C, 进行固化, 经干燥、脱脂及 1050 °C 微波烧结 30 min 后制备了多孔 NiTi 合金, 孔隙率为 43.87%, 抗压强度为 104 MPa, 其微观组织如图 10 所示。可见其

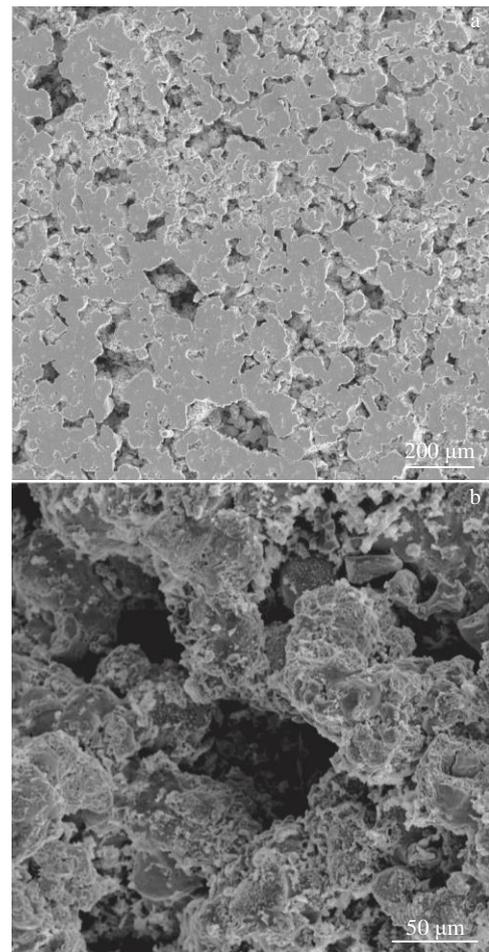


图 10 凝胶注模制备的多孔 NiTi 合金 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphology of gel casted and sintered porous NiTi alloy

孔隙分布均匀, 孔壁结合完整度较高, 孔隙之间相互连通, 主要由大孔及小孔组成。大孔主要来源于浆料中有机载体的占位, 而小孔则主要来源于 Ni、Ti 之间高温下不均匀扩散而引起的 Kirkendall 效应、烧结时少量液相凝固收缩及合金化效应。这种孔结构也有利于充当移植骨, 其大孔有利于营养的输送, 小孔可以为纤维组织的长入提供通道。

3 结论

1) 随着引发剂及催化剂加入量的增加, HEMA-HDDA-TBPB-DMA 凝胶体系的固化时间降低, 最佳的催化剂用量(质量分数)为 1.5%, 引发剂用量(质量分数)为 2%。

2) 随着固相体积分数的增加, 其固化时间减小, 但固相体积分数低于 40% 时, 生坯均匀性降低。

3) 固化时间随着固化温度的提高而降低。对于 HEMA-HDDA-TBPB-DMA 凝胶体系而言, 固化反应表观活化能为 $60.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反应级数为 0.91, 固化反应动力学方程为:

$$\alpha(t) = 1 - \left[1 - 2.27 \times 10^7 \exp\left(\frac{-7235}{T}\right)t \right]^{11.11}$$

参考文献 References

- [1] Li Wenjiao(李文娇), Ma Chunbao(马春宝), Zhao Binghui(赵丙辉) et al. *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study*(生物骨科材料与临床研究)[J], 2022, 19(1): 89
- [2] Bewerse C, Brinson L C, Dunand D C. *Acta Materialia*[J], 2016, 115: 83
- [3] Zhang Yupeng(张宇鹏), Zhong Zhiyuan(钟志源), Zhang Xinping(张新平). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2007, 25(6): 938
- [4] Zhang Lin(张林), Chen Xiujuan(陈秀娟), Zhang Tao(张涛). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2009, 33(11): 58
- [5] Theisen W, Schuermann A. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*[J], 2004, 35(5): 342
- [6] Gilissen R, Erauw J P, Smolders A et al. *Materials & Design*[J], 2000, 21(4): 251
- [7] Yu Qinxian(余琴仙), Bao Zhenhong(包镇红), Miao Lifeng(苗立峰). *China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2009, 45(8): 27
- [8] Liu Hailin(刘海林), Chen Yufeng(陈玉峰), Tang Jie(唐婕) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 126
- [9] Wang Yuhua(王宇华), Gao Limin(高利敏), Zhang Fuqiang(张富强). *Journal of Clinical Stomatology*(临床口腔医学杂志)[J], 2012, 28(9): 527
- [10] Shao Yanru(邵艳茹), Yang Fang(杨芳), Chen Cunguang(陈存广) et al. *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2021, 13(2): 7
- [11] Kennedy A R, Lin X. *Powder Metallurgy*[J], 2011, 54(3): 376
- [12] Duan B H, Qi C K, Wang D Z et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(3): 766
- [13] Zhao H P, Ye C S, Fan Z T. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(5): 1457
- [14] Wang Y L, Cheng Y H, Chen Y X et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(5): 6488
- [15] Wang Yali(王亚利), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2007(3): 19
- [16] Cui Zhengdan(崔正丹), Hu Junhui(胡军辉). *Printed Circuit Information*(印制电路信息)[J], 2021, 29(S2): 31
- [17] Peng Xinlong(彭新龙), Zeng Yuqing(曾宇清), Liang Zhuo'en(梁卓恩) et al. *China Plastics*(中国塑料)[J], 2021, 35(12): 81
- [18] 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
- [19] 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
- [20] Liu Weihua(刘卫华), Jia Chengchang(贾成厂), Guo Zhimeng(郭志猛). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2006, 20(1): 19
- [21] Duan Bohua(段柏华), Shen Ting(沈廷), Wang Dezhi(王德志). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2647
- [22] Kissinger H E. *Analytical Chemistry*[J], 1957, 29(11): 1702
- [23] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*[J], 1973, 11(8): 533
- [24] Roşu D, Caşcaval C N, Mustăţă F et al. *Thermochimica Acta*[J], 2002, 383(1-2): 119

Research on Curing Process and Kinetics of Gel Casting of Porous NiTi Alloy

He Zhiqiang, Wang Ze, Duan Bohua

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Porous NiTi alloy was prepared by the gel casting method using titanium powder and atomized nickel powder as the original powders and hydroxyethyl methacrylate (HEMA)-1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) as the gel system. The effects of initiator, catalyst, curing temperature and solid volume fraction on the curing process were investigated. The results show that the curing time decreases with the increasing of initiator and catalyst addition, and the best dosage of catalyst N,N-dimethylaniline (DMA) is 1.5wt%, and the best dosage of initiator tert-butyl peroxybenzoate (TBPB) is 2wt%. The curing reaction is accelerated with the increasing of curing temperature and solid phase volume fraction. Based on the DSC test results, the apparent activation energy of the curing reaction of the HEMA-HDDA-TBPB-DMA gel system is obtained as $60.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, and the reaction order is 0.91. Porous NiTi alloy with porosity of 43.87%, compressive strength of 104 MPa and three-dimensional connected two-stage pore structure is prepared using 45vol% NiTi slurry under the optimal curing process condition.

Key words: gel casting; porous NiTi alloy; curing kinetics; curing process

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