



冷冻浇注法制备多孔氧化锆陶瓷的 孔隙率调控及抗压强度

邹金住, 熊慧文, 黄玉娟, 周科朝, 张 斗

(中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘 要: 采用冷冻浇注法, 通过调控固相含量和黏结剂浓度, 制备孔隙率范围在 35.3%~75.0%的多孔氧化锆陶瓷。采用旋转流变仪、扫描电子显微镜(SEM)和万能力学性能测试机表征悬浮液的黏度、多孔氧化锆的微观形貌及抗压强度, 研究固相含量和黏结剂浓度的变化对多孔氧化锆孔隙率及抗压强度的影响规律。结果表明, 固相含量从 10%增加至 32%(体积分数), 多孔试样的孔隙率从 75.0%降低至 35.3%; 黏结剂浓度从 1%提高至 8%(质量分数), 试样的烧结收缩率从 25.0%提高至 33.4%, 孔隙率从 75.0%降低至 62.7%。抗压测试显示, 孔隙率的降低使平均抗压强度由 4.5 MPa 提升至 270.1 MPa, 断裂模式从渐进性的屈曲断裂转变为灾难性的脆性断裂。对试样力学性能的分析表明, 陶瓷壁之间桥结构的增多利于多孔氧化锆抗压强度的提高。

关键词: 冷冻浇注法; 多孔氧化锆; 孔隙率; 抗压强度

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2059-10

中图分类号: TB321

文献标志码: A

引文格式: 邹金住, 熊慧文, 黄玉娟, 等. 冷冻浇注法制备多孔氧化锆陶瓷的孔隙率调控及抗压强度[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2059–2068. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41030

ZOU Jin-zhu, XIONG Hui-wen, HUANG Yu-juan, et al. Porosity control and compressive strength of porous zirconia prepared by freeze casting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2059–2068. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41030

多孔氧化锆具备优异的力学性能、低导热性、化学稳定性及生物相容性等, 在生物医学^[1-3]、隔热^[4-6]、固体氧化物燃料电池^[7-8]等领域具有广泛的应用前景。对于上述应用来说, 能在较宽范围内实现孔隙率的调控至关重要。例如, 当多孔氧化锆作为承重骨组织替代材料时, 需要较低的孔隙率以得到较高的强度^[3]; 当多孔氧化锆作为隔热材料时, 需要较高的孔隙率来提升隔热性能^[9]。除孔隙率外, 力学性能对多孔氧化锆的功能应用是另一个重要的影响因素。通常, 孔隙率的降低将导致多孔氧化锆力学性能的提高, 但可能会造成功能性能的降低。当多孔氧化锆用作隔热材料时, 孔隙率的提高增加了对声子的散射作用, 使材料的热导率大幅降

低, 但引入的气孔作为一种缺陷, 将显著降低材料的强度^[10-11]。因此, 如何通过调整孔形态、迂曲度等微观结构特征, 实现多孔氧化锆力学性能的优化, 是多孔氧化锆制备和应用中的关键性问题^[12]。相较于各向同性多孔结构, 各向异性的定向多孔结构可以实现在平行于定向孔的方向上力学性能的显著提升, 但大部分的多孔陶瓷制备工艺, 无法实现这种孔结构特征的制备及调控^[13]。

在众多多孔陶瓷制备工艺中, 冷冻浇注法可制备定向多孔陶瓷, 并具备孔隙率和孔结构易于调控、环境友好性等特点, 近年来受到越来越多的关注^[14-18]。冷冻浇注法制备多孔陶瓷的过程包括: 将陶瓷粉末与溶剂水混合均匀, 置于一个带温度梯度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074365); 湖南创新型省份建设专项(2020GK2062)

收稿日期: 2021-01-29; **修订日期:** 2021-06-30

通信作者: 张 斗, 教授, 博士; 电话: 0731-88877196; E-mail: dzhang@csu.edu.cn

熊慧文, 副教授, 博士; 电话: 15387311652; E-mail: huiwenxiong@csu.edu.cn

的定向温场中实现冰晶的定向凝固,经干燥脱除冰晶并烧结生坯后得到多孔陶瓷^[19]。在这个过程中,可以通过控制冰晶的含量和结构来实现孔隙率和孔形貌的调控,进而实现力学性能的优化。LICHTNER 等^[13]通过注浆料成型和冷冻浇注法分别制备了具备各向同性孔结构和定向多孔结构的氧化锆,结果表明冷冻浇注法所制备的定向多孔氧化锆在平行于定向孔方向有更高的抗压强度。SEUBA 等^[20]通过调整固相含量、烧结温度及冷冻速率制备了不同孔隙率和孔形态的多孔氧化锆,研究了陶瓷壁厚对试样可靠性的影响,结果表明更薄的陶瓷壁利于提高多孔氧化锆的可靠性。但是,使用冷冻浇注法制备多孔氧化锆的研究主要集中在较高孔隙率(>50%)试样的制备上,而多孔氧化锆的某些应用领域需要更低的孔隙率以得到更高的强度,如生物承重骨组织替代材料^[1,3]。因此,使用冷冻浇注法在一个更宽孔隙率范围实现多孔氧化锆孔隙率的调控并研究孔结构与力学性能的关系,对冷冻浇注法制备氧化锆的应用具有重要的意义。

冷冻浇注制备多孔材料的孔隙率主要受固相含量影响。固相含量的增加,将会降低材料的孔隙率^[21]。除此之外,孔的曲率半径对孔隙率也会产生影响。冷冻浇注最常使用的溶剂为水和苤烯。对比两类溶剂所制备多孔材料的孔隙率,发现溶剂将影响孔的曲率半径,进而影响烧结收缩率和所获得材料的孔隙率^[22]。相较于苤烯,水因环境友好性而在冷冻浇注工艺中使用得最多。在水基冷冻浇注中,

添加剂的引入将改变冰晶的生长形式并影响孔隙的形貌,这可能对多孔材料的孔隙率产生影响。我们之前的工作表明^[23],定向多孔氧化锆陶瓷随着孔隙率的降低,表现出两种不同的断裂模式,但目前鲜少有关于工艺参数,如添加剂含量、固相含量等对多孔氧化锆陶瓷孔隙率及断裂模式影响的报道,在相近孔隙率下实现力学性能的优化需要进一步的研究。

本文作者通过调控悬浮液中的黏结剂含量与固相含量,控制凝固过程中冰晶的结构与含量,制备不同孔隙率的多孔氧化锆陶瓷,并研究试样结构与抗压强度的关系,提出优化力学性能的方法,以满足冷冻浇注法制备多孔氧化锆广泛功能应用的需求。

1 实验

1.1 实验原料

粉末原料为 3%(摩尔分数)氧化钇稳定氧化锆粉(3YSZ, $d_{50}=0.5\ \mu\text{m}$, 日本东芝公司生产);分散剂为聚丙烯酸铵(纯度 99.0%, 深圳海润化工有限公司生产);黏结剂为聚乙烯醇 PVA-124(中国汕头西陇化工厂有限公司生产);溶剂为去离子水。

1.2 实验过程

如图 1 所示,将不同体积分数的氧化锆粉末与去离子水、黏结剂聚乙烯醇钠(PVA)、分散剂聚丙

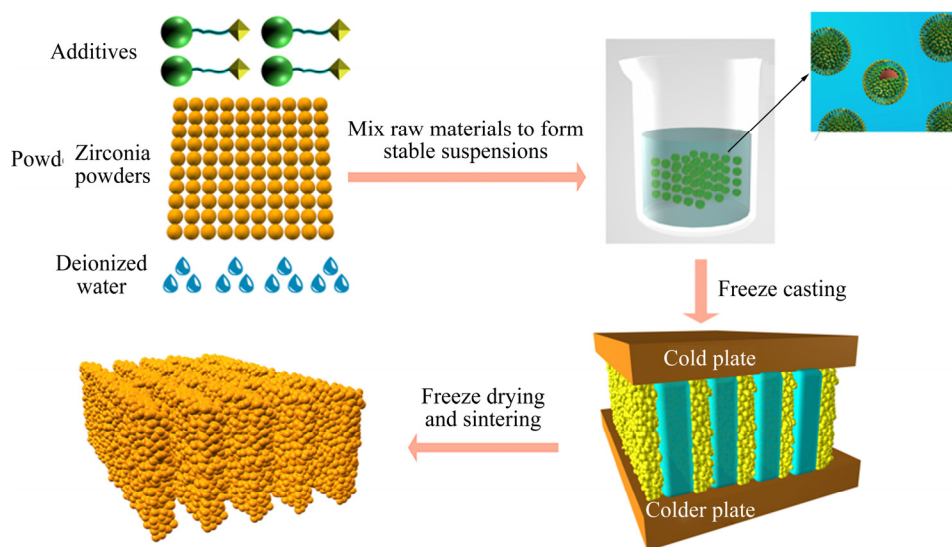


图 1 多孔氧化锆的制备工艺流程图

Fig. 1 Preparation process flow chart of porous zirconia

烯酸铵(1%粉末,质量分数)、适量叔丁醇消泡剂(约0.02%去离子水,质量分数)混合,加入适量锆球,于球磨机中球磨24 h以得到均匀稳定的悬浮液,具体配料如表1所示,其中氧化锆粉末加入量为相对于水的体积分数,PVA加入量为粉末的质量分数。将制备好的浆料倒入聚二甲基硅氧烷模具中后,将放满浆料的模具置于冷冻浇注装置中进行冰晶的定向凝固,冷热两端铜板的冷却速率设置为25 °C/min。凝固结束后将样品放入冷冻干燥机,在-40 °C、1 Pa的条件下干燥48 h,使冰晶升华,得到多孔生坯。最后将多孔生坯放入箱式炉,以1 °C/min的升温速率升至600 °C并保温2 h去除PVA,再以5 °C/min的升温速率升至1500 °C保温2 h,得到定向多孔的氧化锆陶瓷。

表1 悬浮液的组分及冷冻速率

Table 1 Compositions and cooling rate of suspensions

Sample	Volume fraction of solid loading/%	Mass fraction of PVA/%	Cooling rate/(°C·min ⁻¹)
S10-1	10	1	25
S10-4	10	4	25
S10-8	10	8	25
S15-1	15	1	25
S20-1	20	1	25
S32-1	32	1	25

1.3 表征与测试

采用美国TA AR2000ex旋转流变仪测试各悬浮液的黏度。采用Nova Nano SEM 230场发射扫描电镜(SEM)观察多孔氧化锆陶瓷的显微形貌。采用阿基米德排水法(GB/T 3810.3—2006)测试多孔氧化锆支架的孔隙率,具体步骤为:首先将待测试样放入酒精进行超声波清洗,干燥后称量质量 m_1 ,然后将待测试样浸入酒精中,抽真空直至样品表面无气泡产生,测量试样在酒精中的质量 m_2 ,最后取出试样用毛巾擦拭表面的酒精,称量试样在空气中的质量 m_3 。根据所测得的数据,孔隙率 P 的计算公式为

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100\% \quad (1)$$

烧结收缩率计算公式如下:

$$\varphi_r = \frac{d_2 - d_1}{d_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$\varphi_l = \frac{l_2 - l_1}{l_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: d_1 、 l_1 分别为圆柱试样烧结前的直径和高度; d_2 、 l_2 为烧结后的直径和高度。

采用微机控制电子万能测试机KDII-2(深圳凯强力科技有限公司生产)对多孔氧化锆的抗压强度进行测试,其中抗压强度的尺寸为 d (7~7.5) mm×14 mm,每类试样个数15个,测试的加载速度均为0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PVA浓度对孔隙率的影响

图2所示为由不同固相含量与PVA含量所制备悬浮液的黏度-剪切速率图。从图2可见,陶瓷浆料的黏度范围均位于适合冷冻浇注法的区间^[24],而随PVA浓度的提高,悬浮液的黏度显著提高。因为大部分物质在冰中的溶解度都很低,所以在凝固过程中,原本溶于水中的PVA将会被冰晶排斥而富集在固-液界面处,从而提高局部区域的过冷度,促进冰晶生长形式由层状向树枝状的转变^[25]。

图3(a)和(b)所示为不同PVA浓度对多孔形貌影响的示意图。如图3(a)所示,当PVA加入量较低时(1%),冰晶生长形式为片层状,在干燥脱除冰晶后,所得结构为相互平行的陶瓷壁,因为陶瓷壁光滑,因此烧结收缩主要发生在陶瓷壁内部;如图3(b)所示,当PVA含量提高,冰晶生长形式向树枝状转变,使得陶瓷壁上的凸起增多。这种凸起结构对多

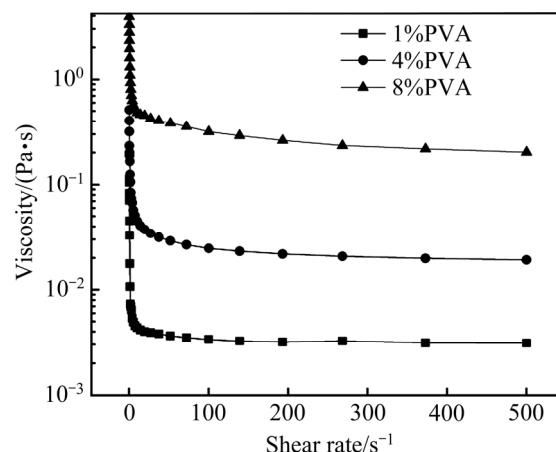


图2 PVA浓度对悬浮液黏度的影响

Fig. 2 Effect of PVA concentration on viscosity of suspension

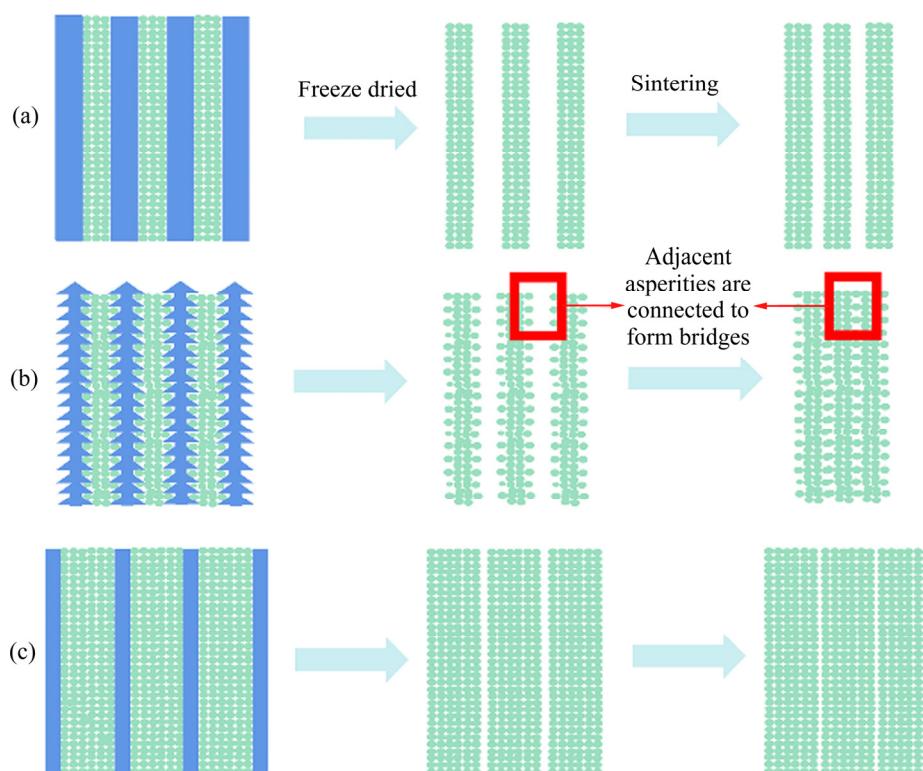


图3 PVA和固相含量对多孔结构的影响机制示意图(蓝色为冰, 绿色为氧化锆)

Fig. 3 Schematic diagram of influence mechanism of amount of PVA and solid loading on porous structure (blue is ice, green is zirconia)

孔试样的孔隙率的影响有两方面: 一是促进烧结收缩过程中陶瓷壁之间的凸起连接到一起, 进而提升试样的收缩率(见图 3(b)); 二是陶瓷粉末晶粒的致密化驱动力(界面处的压力差 p_D)由固-气界面的曲率主导, 可由如下式子表示^[22]:

$$p_D = \frac{2\gamma}{R} \quad (4)$$

式中: γ 为表面张力; R 是界面处的曲率半径。随 PVA 浓度的增加, 孔曲率半径增加, 导致试样的烧结收缩率增加。

图 4(a)、(c)、(e)所示为不同 PVA 浓度所制备的多孔氧化锆在 1250 °C 下烧结后的微观形貌图, 在这个温度下陶瓷粉末颗粒的致密化过程没有完全进行。从图可见, 当 PVA 浓度较低时(1%), 陶瓷壁表面平滑, 无明显凸起(见图 4(a)插图); 当 PVA 浓度增加至 8%, 陶瓷壁表面出现大量凸起(见图 4(e)插图), 孔径曲率半径提高。图 4(b)、(d)、(f)所示为 1500 °C 下烧结的试样, 此时陶瓷粉末颗粒的致密化过程已经完成。对比图 4(e)和图 4(f)可见,

当 PVA 浓度提高至 8% 时, 陶瓷壁之间原有的凸起连接而形成桥结构, 试样的烧结收缩率由 25.0% 提高至 33.4%, 孔隙率由 75.0% 降低至 62.7%。

2.2 固相含量对孔隙率的影响

图 5 所示为由不同固相含量制备多孔氧化锆陶瓷的微观形貌图。从图 5 可见, 随固相含量的提高, 多孔试样均呈现层状多孔结构, 试样的平均孔径尺寸从 16 μm 减小至 4 μm 而陶瓷壁厚度从 2.7 μm 提高至 11.4 μm 。如图 3(c)所示, 这主要是因为固相含量的提高, 减少了悬浮液中作为孔模板的冰的含量, 增大了相邻冰晶间粉末颗粒的数量, 从而使多孔材料的孔隙率减小、陶瓷壁增厚。

表 2 所示为试样的烧结收缩率和孔隙率。从表 2 可见, PVA 含量从 1% 增加至 4% 时, 试样孔隙率并无明显变化。当 PVA 含量增加至 8% 时, 孔隙率骤降至 62.7%, 这种孔隙率骤降的特点不利于多孔氧化锆孔隙率的精确控制。相反, 本工作中固相含量每提高 10%(体积分数), 试样孔隙率下降约 20%,

呈现线性变化的特点, 这表明通过调控固相含量可实现冷冻浇注法多孔氧化锆孔隙率的精确控制。但使用黏结剂调控孔隙率利于减少粉末原料用量, 降低经济成本。

2.3 抗压强度对孔隙率的影响

对陶瓷材料来说, 孔、微裂纹等缺陷会造成强度的降低, 因此孔隙率的降低利于多孔氧化锆抗压强度的提高。从表 2 可见, 随试样的孔隙率从约 75%

降低至约 35%, 平均抗压强度从 4.5 MPa 增加至 270.1 MPa。SEUBA 等^[12]的研究表明, 对冷冻浇注法制备的定向多孔陶瓷, 其抗压强度 σ 与孔隙率 P 之间服从如式(5)所示:

$$\sigma = 6E_s \left(\frac{\rho^*}{\rho} \right) = 6E_s (1 - P)^3 \quad (5)$$

式中: E_s 是致密陶瓷的弹性模量; ρ^* 和 ρ 分别是多孔陶瓷和致密陶瓷的密度。仅考虑孔隙率对抗压强

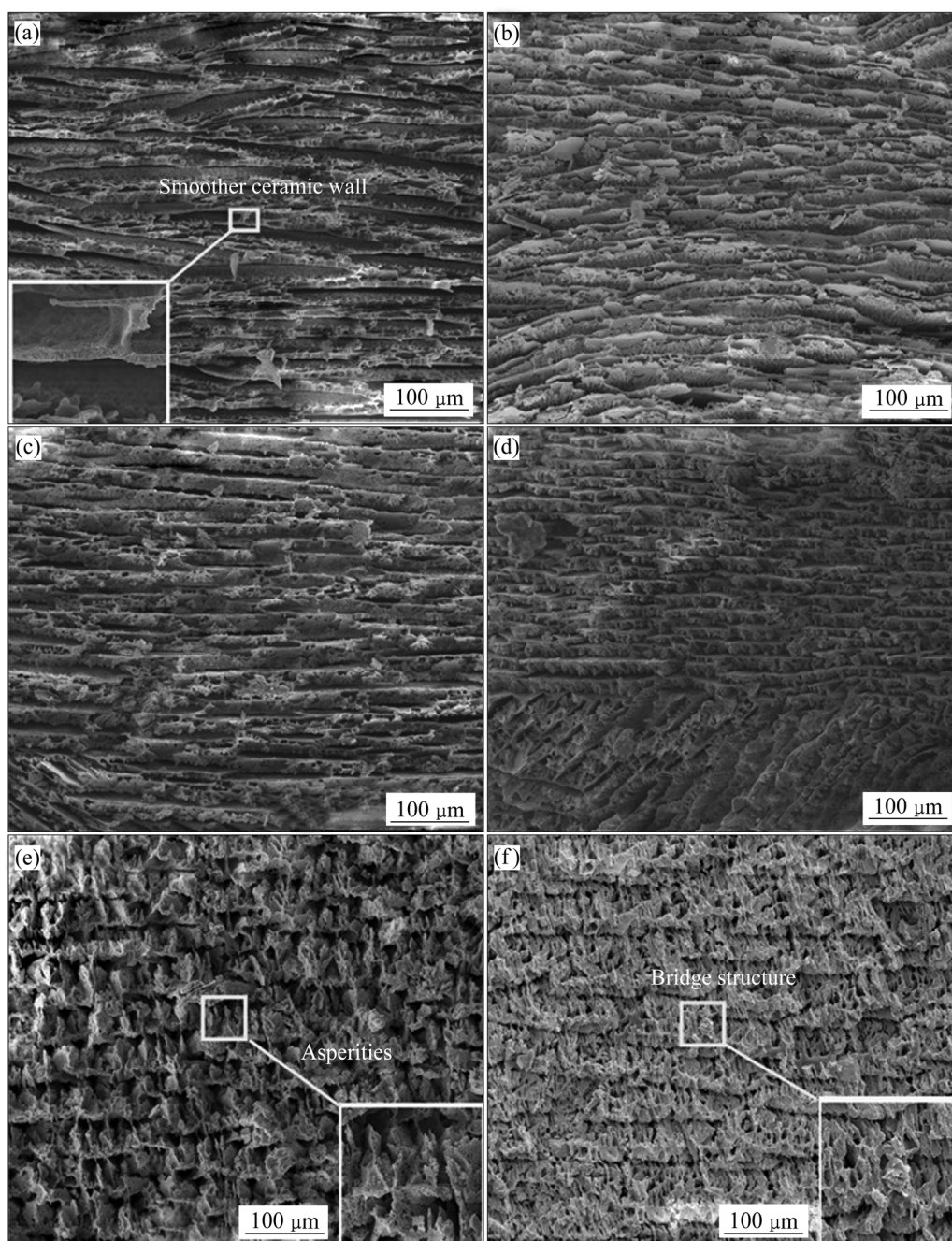


图 4 不同 PVA 浓度制备多孔氧化锆分别在 1250 °C 和 1500 °C 烧结后的显微组织

Fig. 4 Microstructures of porous zirconia prepared with different PVA concentrations after sintering at 1250 °C((a), (c), (e)) and 1500 °C((b), (d), (f)): (a), (b) 1%PVA; (c), (d) 4%PVA; (e), (f) 8%PVA

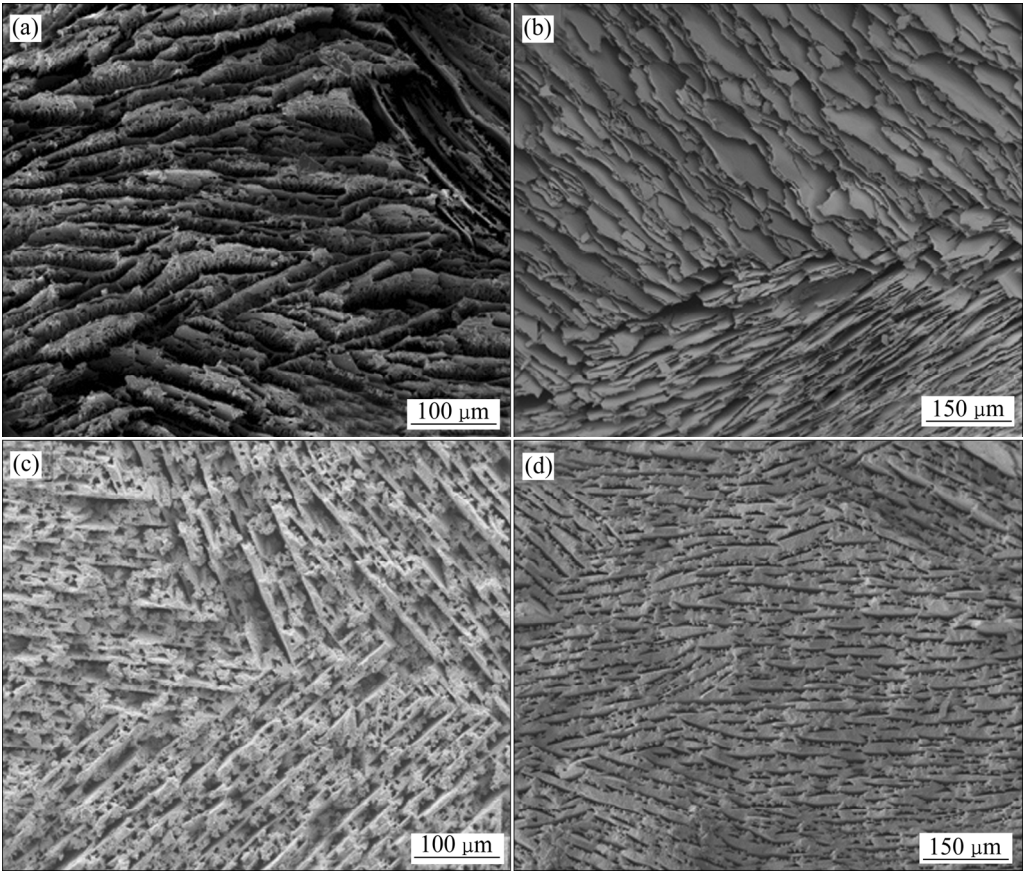


图 5 不同固相含量制备多孔氧化锆陶瓷的显微组织

Fig. 5 Microstructures of porous zirconia prepared with different solid loading: (a) 10%; (b) 15%; (c) 20%; (d) 32%

表 2 试样的烧结收缩率、孔隙率及抗压强度

Table 2 Sintering shrinkage, porosity and compressive strength of samples

Sample	Sintering Shrinkage/ %	Porosity fraction/ %	Mean compressive strength/ MPa	Fracture mode
S10-1	25.0±0.2	75.0±0.3	4.5±0.5	Buckling
S10-4	27.7±0.2	72.9±0.1	14.8±2.1	Buckling
S10-8	33.4±0.8	62.7±0.7	58.9±13.1	Brittle
S15-1	25.0±0.2	65.1±0.4	25.3±1.7	Buckling
S20-1	25.1±0.2	54.7±0.9	75.1±10.3	Brittle
S32-1	25.1±0.2	35.3±1.2	270.1±93.1	Brittle

度的影响，则试样之间的强度比值应服从如式(6)所示：

$$\frac{\sigma^i}{\sigma^j} = \frac{(1 - P^i)^3}{(1 - P^j)^3}$$

(6)

式中： σ^i 与 σ^j 、 P^i 与 P^j 分别为不同试样*i*和*j*的抗压强度与孔隙率。当使用这个式子去拟合本工作

中试样的强度时，结果将发生较大的偏差。比如，在孔隙率相近的条件下，S10-8 较 S15-1 表现出更高的抗压强度和不同的断裂模式，S10-4 试样的抗压强度明显高于 S10-1 试样等。

图 6 所示为多孔氧化锆抗压测试中两种典型的断裂模式及对应的应力-应变曲线^[23]。如图 6(a)所示，随试样孔隙率的降低，试样的断裂模式将发生转变。S10-1 和 S10-4 试样孔隙率大于 70%，断裂模式表现为渐进性的屈曲断裂，其载荷位移曲线表现出渐进性的破坏(见图 6(b))；而 S10-8、S20-1 和 S32-1 试样的断裂模式为脆性断裂，其载荷位移曲线与致密陶瓷类似，试样的断裂为主裂纹沿外加载荷方向的扩展(见图 6(c))。因此，应考虑断裂模式的变化对抗压强度的影响。

屈曲断裂模式下，S10-1 和 S10-4 两组试样具有相近的孔隙率(见表 1)和相同的断裂模式(屈曲断裂)，但平均抗压强度表现出明显的不同，分别为 4.5 MPa 和 14.8 MPa。这与它们不同的微观结构有关。图 7(a)和(b)所示分别为两类试样平行温度梯度

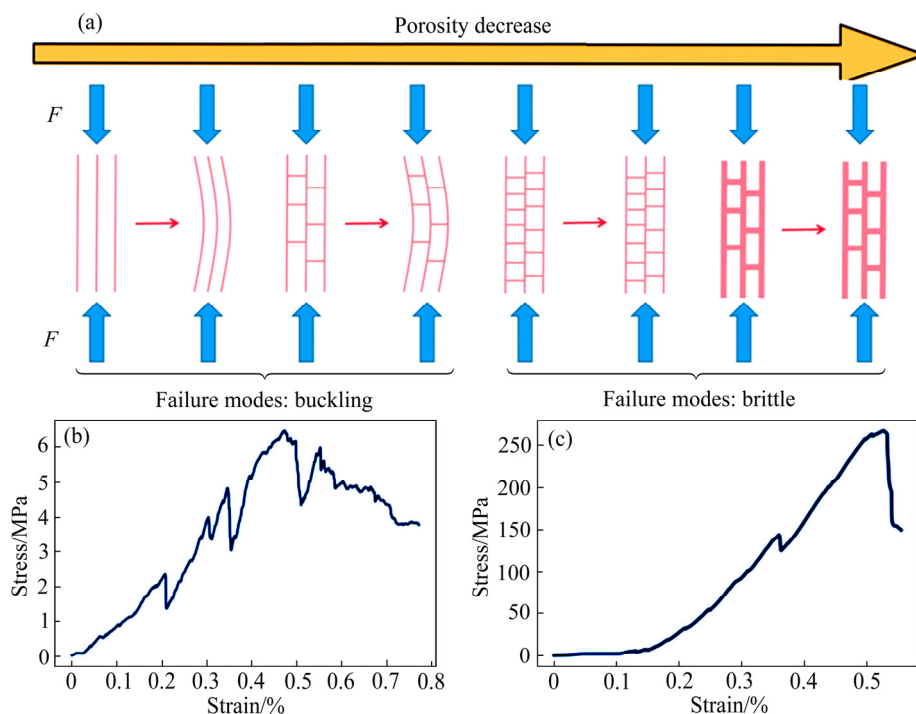


图 6 试样的两种断裂模式示意图及对应的载荷-位移曲线

Fig. 6 Schematic diagram of two fracture modes and corresponding stress-strain curves of samples: (a) Schematic diagram of porosity and fracture mode; (b) Stress-strain curve for buckling fracture; (c) Stress-strain curve of brittle fracture

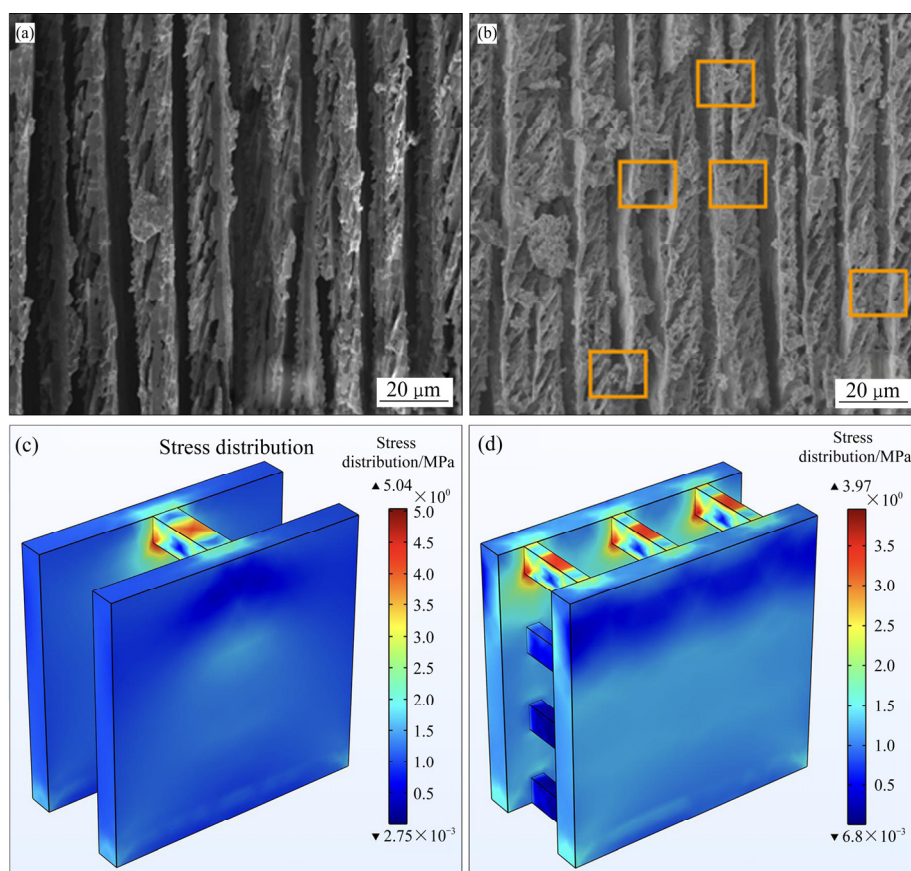


图 7 压力载荷下桥结构(橙框)对应力分布的影响

Fig. 7 Influence of bridge structure (orange frame) on stress distribution under pressure load: (a) Sample S10-1: reduced bridge structure between ceramic walls; (b) Sample S10-4: more bridge structure between ceramic walls (orange frame); (c)-(d) Finite element analysis of influence of number of bridge structures on stress distribution (compressive load is 1 MPa)

的 SEM 像,可见 S10-4 试样的陶瓷壁间有更多的桥结构。图 7(c)和(d)所示为桥结构对应力分布的有限元分析结果。从图 7 可见,在相同的外加压力下,陶瓷壁之间的桥结构利于应力更为均匀地分布在整个试样表面上并阻碍陶瓷壁的屈曲,利于试样抗压强度的提高。因此,在相近的孔隙率下,试样 S10-4 表现出更高的抗压强度。

试样 S10-8、S20-1 和 S32-1 的断裂模式为脆性断裂,试样的破坏通过主裂纹的扩展来进行^[26-27]。在多孔陶瓷材料抗压脆性破坏过程中,裂纹在最大的孔附近产生,并沿着外加载荷方向稳定扩展直至失稳^[23]。在这个过程中,试样强度与裂纹形成所需的应力与扩展的阻力有关。孔隙率的提升降低了裂纹扩展所需克服的表面能,因此在所有样品中,S32-1 表现出最高的抗压强度(270.1 MPa)。

此外,如表 2 所示,在相近的孔隙率下,试样 S10-8 和 S15-1 的断裂模式表现出明显的不同。这可能是因为试样 S10-8 陶瓷壁间存在大量的桥结构,这些桥结构是抵抗陶瓷壁屈曲的阻力,陶瓷壁屈曲所需的应力大于主裂纹扩展所需的应力,因此,试样表现出脆性断裂的特征^[23]。桥结构是陶瓷壁屈曲和主裂纹扩展的阻力,因此在相近的孔隙率下(约 63%),S10-8 的抗压强度显著高于 S15-1,平均值分别为 58.9 MPa 和 25.3 MPa。

3 结论

1) 随 PVA 浓度从 1%提高至 8%,冰晶生长形式由片层结构到树枝结构过渡,在陶瓷壁上产生更多的凸起,使试样的烧结收缩从 25.0%增加至 33.4%、孔隙率从 75.0%降低至 62.7%;随固相含量从 10%提高至 32%,试样孔隙率从 75.0%降低至 35.3%;

2) 随孔隙率的降低,试样的断裂模式由屈曲断裂转变为脆性断裂。分析表明,除孔隙率的影响外,陶瓷壁之间桥结构数量的增多有利于试样抗压强度的提升。在屈曲断裂模式下,桥结构数量的增多使得在相近的孔隙率下试样(S10-1 和 S10-4)的强度由 4.5 MPa 提升至 14.8 MPa;而在相近的孔隙率下(约 63%),桥结构数量的增多使试样断裂模式从屈

曲断裂转变为脆性断裂,抗压强度从 25.3 MPa 增加至 58.9 MPa。

3) 在冷冻浇注法制备工艺中,相较于调控黏结剂浓度,通过改变固相含量能更有效地实现多孔氧化锆陶瓷孔隙率的调控;而黏结剂加入量的提高可促进陶瓷壁间桥结构的增多,利于提升多孔氧化锆陶瓷的抗压强度。

REFERENCES

- [1] 王 阳,金 磊,史小蕾,等. 三维连通多孔氧化锆骨组织工程支架制备研究[J]. 医学研究生学报, 2012, 25(6): 82-87.
WANG Yang, JIN Lei, SHI Xiao-lei, et al. Fabrication of porous ZrO₂ scaffold with interconnected pores for bone tissue engineering[J]. Journal of Medical Postgraduates, 2012, 25(6): 82-87.
- [2] KIM H W, LEE S Y, BAE C J, et al. Porous ZrO₂ bone scaffold coated with hydroxyapatite with fluorapatite intermediate layer[J]. Biomaterials, 2003, 24(19): 3277-3284.
- [3] HADJICHARALAMBOUS C, BUYAKOV A, BUYAKOVA S, et al. Porous alumina, zirconia and alumina/zirconia for bone repair: fabrication, mechanical and in vitro biological response[J]. Biomedical Materials, 2015, 10(2): 025012.
- [4] DENG Z Y, FERREIRA J M F, TANAKA Y, et al. Microstructure and thermal conductivity of porous ZrO₂ ceramics[J]. Acta Materialia, 2007, 55(11): 3663-3669.
- [5] 艾建平,胡丽玲,苏开禹,等. 轻质,高强,隔热的多孔 ZrO₂ 陶瓷制备工艺研究进展[J]. 江西科技师范大学学报, 2019, 000(6): 17-25.
AI Jian-ping, HU Li-ling, SU Kai-yu, et al. Research progress on the processing methods for lightweight and high strength heat-insulating ZrO₂ porous ceramics[J]. Journal of Jiangxi Science & Technology Normal University, 2019, 000(6): 17-25.
- [6] 江 峰,江伟辉,冯 果,等. SiO₂ 气凝胶添加量对 YSZ 多孔隔热材料制备与性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(2): 14-19.
JIANG Feng, JIANG Wei-hui, FENG Guo, et al. Effects of SiO₂ aerogel amount on preparation and performance of YSZ porous thermal insulation materials[J]. China Ceramics, 2020, 56(2): 14-19.

- [7] SHEN H, YI E, HEYWOOD S, et al. Scalable freeze-tape-casting fabrication and pore structure analysis of 3D LLZO solid-state electrolytes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 3494–3501.
- [8] CABLE T L, SETLOCK J A, FARMER S C, et al. Regenerative performance of the NASA symmetrical solid oxide fuel cell design[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 8(1): 1–12.
- [9] HU L, WANG C A, HUANG Y. Porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned pore channel structure: Lowering thermal conductivity by silica aerogels impregnation[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(15): 2915–2922.
- [10] 郎莹. 纤维增强多孔 YSZ 陶瓷材料的制备和性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2014: 1–3.
LANG Ying. Preparation and properties of fiber-reinforced porous YSZ ceramics[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014: 1–3.
- [11] 李翠伟, 邓娜娜, 武令豪, 等. 泡沫注凝法制备孔结构可调的氧化锆多孔陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(9): 1214–1221.
LI Cui-wei, DENG Na-na, WU Ling-hao, et al. Fabrication of porous ZrO₂ ceramics with tailorable pore structure by foam-gelcasting[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(9): 1214–1221.
- [12] SEUBA J, DEVILLE S, GUIZARD C, et al. Mechanical properties and failure behavior of unidirectional porous ceramics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24326.
- [13] AARON, LICHTNER, DENIS, et al. Effect of macropore anisotropy on the mechanical response of hierarchically porous ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(3): 979–987.
- [14] SCOTTI K L, DUNAND D C. Freeze casting—A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 94: 243–305.
- [15] DEVILLE S. The lure of ice-templating: Recent trends and opportunities for porous materials[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 147: 119–124.
- [16] ZHANG Y, XIE M, ROSCOW J, et al. Enhanced pyroelectric and piezoelectric properties of PZT with aligned porosity for energy harvesting applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6569–6580.
- [17] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(32): 5480–5489.
- [18] 贾建刚, 井勇智, 高昌琦, 等. 骨移植多孔钛材料制备方法与发展概况[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 1187–1197.
JIA Jian-gang, JING Yong-zhi, GAO Chang-qi, et al. Preparation and development of porous titanium material for bone transplanting[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(6): 1187–1197.
- [19] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Ice-templated porous alumina structures[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(6): 1965–1974.
- [20] SEUBA J, DEVILLE S, GUIZARD C, et al. The effect of wall thickness distribution on mechanical reliability and strength in unidirectional porous ceramics[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, 17(1): 128–135.
- [21] LU Zhong-liang, XU Wen-liang, CAO Ji-wei, et al. Microstructures and properties of porous TiAl-based intermetallics prepared by freeze-casting[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(2): 382–391.
- [22] DEVILLE S, BERNARD-GRANGER G. Influence of surface tension, osmotic pressure and pores morphology on the densification of ice-templated ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(6): 983–987.
- [23] ZOU Jin-zhu, XIONG Hui-wen, HUANG Yu-juan, et al. Fracture mode and compressive strength of ice-templated porous zirconia[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 17373–17382.
- [24] HUANG Y, XIONG H, ZOU J, et al. Ultralight porous SiC with attracting strength: Freeze casting of polycarbosilane/SiC_p/camphene-based suspensions[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9582–9589.
- [25] PEKOR C, GROTH B, NETTLESHIP I. The effect of polyvinyl alcohol on the microstructure and permeability of freeze-cast alumina[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(1): 115–120.
- [26] ASHBY M F, HALLAM S D. The failure of brittle solids small cracks under compressive containing stress states[J]. *Acta Metallurgica*, 1986, 34(3): 497–510.
- [27] SAMMIS C G, ASHBY M F. The failure of brittle porous solids under compressive stress states[J]. *Acta Metallurgica*, 1986, 34(3): 511–515.

Porosity control and compressive strength of porous zirconia prepared by freeze casting

ZOU Jin-zhu, XIONG Hui-wen, HUANG Yu-juan, ZHOU Ke-chao, ZHANG Dou

(Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The porous zirconia prepared by freeze casting with a porosity fraction ranging from 35.3% to 75.0% were prepared by changing the solid loading and binder concentration. The rotational rheometer, scanning electron microscope (SEM) and universal testing machine were used to characterize the viscosity of the suspensions, and the microstructure and compressive strength of porous zirconia. The results show that the solid loading increases from 10% to 32% (volume fraction), the porosity samples decreases from 75.0% to 35.3%. The binder concentration increases from 1% to 8% (mass fraction), the sintering shrinkage of the samples increases from 25.0% to 33.4%, thus decreasing the porosity from 75.0% to 62.7%. The compressive strength test results show that the decrease of porosity increases the average compressive strength from 4.5 MPa to 270.1 MPa and makes the fracture mode change from progressive buckling fracture to catastrophic brittle fracture. The analysis of the compressive strength shows that the increase of the bridge structure between the ceramic walls contributes to the improvement of the compressive strength of porous zirconia.

Key words: freeze casting; porous zirconia; porosity fraction; compressive strength

Foundation item: Project(52074365) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2020GK2062) supported by the Special Funding Support for the Construction of Innovative Provinces in Hunan Province, China

Received date: 2021-01-29; **Accepted date:** 2021-06-30

Corresponding authors: ZHANG Dou; Tel: +86-731-88877196; E-mail: dzhang@csu.edu.cn

XIONG Hui-wen; Tel: +86-15387311652; E-mail: huiwenxiong@csu.edu.cn

(编辑 王 超)