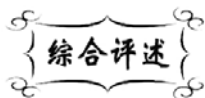


中图分类号: TB35
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 03-0134-14
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.03.002



可变形非晶陶瓷研究进展与发展趋势

许西庆^{1,2}, 刘家臣²

¹ 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710046

² 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072

摘要: 脆性是陶瓷的基本特征也是致密弱点, 是限制陶瓷应用的关键因素, 成为诸多尖端领域发展的重大瓶颈。学者们从陶瓷脆性的结构根源入手, 通过弱化原子间键合、打破复杂的晶格结构、引入新的剪切滑移机制, 为改善陶瓷脆性实现宏观塑性变形提供了新的途径。本文对可变形非晶陶瓷的研究进展进行了综述, 介绍了非晶陶瓷的制备工艺、变形特征及变形机理, 并对可变形非晶陶瓷的发展趋势进行了展望。

关键词: 非晶陶瓷; 塑性变形; 机理

Research Progress and Development Trend of Deformable Amorphous Ceramics

XU Xi-Qing^{1,2}, LIU Jia-Chen²

¹ School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China

² School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: Brittleness is the basic feature and fatal weakness of ceramic materials, and is the key factor limiting the application of ceramics, which becomes the bottleneck of technology development in various advanced fields. Based on the structural nature of brittleness in ceramics, researchers provided new guidance for solving the brittleness and achieving macroscopic deformation in ceramics, through weakening the interatomic bonding, destroying the crystalline structures, and introducing new shear sliding mechanisms in ceramics. In this article, the research progress of deformable amorphous ceramics is reviewed; the preparation process, deformation characteristics and deformation mechanisms of amorphous ceramics are introduced, and the prospects on the development trend are presented.

Keywords: Amorphous ceramics; Plastic deformation; Mechanisms

收稿日期: 2018-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51172156; 51372164)。

第一作者: 许西庆 (1990 -), 男, 山东聊城人, 讲师。E-mail: xiqingxu@chd.edu.cn。

通讯作者: 刘家臣 (1965 -), 男, 河北沧州人, 教授。E-mail: jcliu@tju.edu.cn。

陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、高强度、高硬度、高磨损、低蠕变^[1,2]等优异性能,在航空航天、国防、核工业、石油、化工、冶金等领域发挥着不可替代的作用,是一系列尖端技术发展的关键。但其自身存在着致命弱点——脆性,其直接体现是当材料所受载荷超过一定的临界值就会发生脆性断裂,间接表现则是陶瓷对机械冲击、温度骤变和结构缺陷(如表面伤痕、内部气孔、微裂纹等)的抵抗力极差^[3-5]。由于结构陶瓷几乎不能发生任何塑性变形,弹性变形极限也非常低,断裂之前没有明显的征兆,因而陶瓷的断裂都具有突发性特点,陶瓷材料的断裂在实际应用中很有可能带来灾难性的后果。陶瓷的脆性一直都是限制其自身应用的关键因素,也是诸多尖端领域发展的重大瓶颈。

从根本上来说,陶瓷材料性能取决于自身的结构特征。陶瓷材料脆性的根源在于其内部极强的原子键合、复杂的晶体结构,缺乏独立的位错体系,在应力作用下很难像金属材料那样形成位错滑移机制而发生塑性变形^[6];此外,材料表面和内部的显微结构缺陷也是陶瓷脆性的重要原因,气孔、微裂纹以及晶界的存在很容易形成应力集中,对陶瓷的断裂机制、断裂过程产生重大影响,往往会降低陶瓷材料的断裂强度,进一步加剧陶瓷的脆性^[7]。

针对陶瓷硬而脆的弱点,最常用的解决方式是增韧^[8-13],通过马氏体相变、引入微裂纹、添加纤维/晶须复合等手段,建立能量损耗机制,阻碍裂纹扩展,设计研制出多种增韧陶瓷,在一定程度上实现了陶瓷的强韧化,提高了其应用可靠性。然而,这些方法并没有改变陶瓷脆性的结构本质,主裂纹扩展依然是其主要变形机制,对于陶瓷的宏观塑性变形以及应用中的变形调节并没有做出实质性的改善。

与此形成鲜明对比,近年来一些学者从陶瓷脆性的结构根源入手,意在通过弱化原子间键合、打破复杂的晶格结构、产生新的剪切滑移机制来改善陶瓷脆性,实现塑性变形。基于该思想,学者们通过各种技术制备出了具有非晶无序结构的陶瓷块体,并实现了显著的塑性变形^[14-16]。可中温变形的非晶陶瓷材料如果得以成熟研究,将会在航空航天、石油、冶金等严苛环境的密封部件中发挥巨大优势;此外,由于非晶陶瓷可以通过热处理发生完全析晶而转变为多晶陶瓷,这种塑性变形可以为陶瓷加工提供新的技术途径。然而,目前关于可变形非晶陶瓷的研究非常有限,形变特征、机理及其影响因素尚处于初步阶段。在现有研究基础上,进一步改善非晶陶瓷的制备工艺、明确变形机理、控制和改善塑性变形成为至关重要的工作。

本文将对可变形非晶陶瓷的研究进展进行综述,介绍非晶陶瓷的制备工艺、变形特征及变形机理,并对可变形非晶陶瓷的发展方向进行展望。

1 非晶陶瓷的制备

致密非晶陶瓷块体的制备分为非晶粉体合成和成型致密化两个过程。要保持材料的非晶状态,首先应抑制晶核的形成与生长,制备过程应控制在较低温度或较大降温速率;同时,如何将无定形粉体致密化成为块体而又保持亚稳态的非晶相也是一大难点。下面将对非晶粉体制备和成型致密化的常用方法进行介绍。

1.1 非晶粉体的制备

快速凝固法:以极快的冷却速率(通常大于 10^5 K/s ~ 10^6 K/s)将材料由熔融态凝固成为固相,是一种非平衡过程,通常可以生成非晶、准晶、微晶等亚稳相^[17]。当冷却速率足够大时,难以发生形核与长大,液相中的紊乱原子排列会保留下来,成为非晶固体。目前,快速凝固法是非晶合金制备中最常用的方法^[18,19],也在陶瓷材料中得到了应用^[20,21]。

溅射法: 将材料先研成粉末并压制成型, 预烧后作为溅射靶, 在真空或氩气环境中用特定工艺将靶材中的离子或原子以气态形式解离, 无规则地沉积在冷却底板上以形成非晶态粉体或薄膜^[22,23]。

机械合金法: 利用高能球磨机的高速搅拌、旋转及振动, 使粉末颗粒与球磨介质、颗粒与颗粒之间发生持久的搅拌、挤压、碰撞、研磨, 使粉末颗粒发生严重的破碎和塑性变形, 颗粒内部形成并堆积大量的缺陷, 降低原子扩散激活能, 使材料内部原子在室温下得以在组分之间进行扩散, 形成具有微细组织结构的粉体; 当球磨时间足够长时, 某些体系的粉体就可以转化为非晶态^[24-26]。但是, 高能球磨容易引入较多的杂质, 对后续实验产生不利影响; 而且, 并不是所有氧化物都可以通过机械合金化技术形成非晶相, 非晶相的形成与维持还会受到其他因素 (如扩散系数、化学键) 的影响。

喷雾热解法: 将金属盐作为原料溶解在水或其他溶剂中, 形成混合均匀的溶液, 然后将该溶液通过喷雾装置雾化并喷入低压高温气氛中, 金属盐溶液中的溶剂会迅速蒸发, 金属盐也会发生热分解, 随后溶质过饱和导致其固相析出, 从而获得超细陶瓷粉体^[27,28]。在喷雾热解过程中, 将温度控制在适当范围, 可以使所得陶瓷粉体处于非晶态^[29,30]。

溶胶凝胶法: 以金属盐 (无机盐或有机醇盐) 作为前驱体溶解在溶剂中, 配制成金属盐溶液, 溶质与溶剂在溶液中可发生水解 (或醇解)、缩聚反应, 从而生成稳定连续的溶胶网络; 经过干燥、陈化, 溶胶中的胶体粒子逐渐聚合, 形成三维网络结构的凝胶, 随后进一步干燥和热处理即可得到细小的陶瓷纳米粉体或非晶粉体^[31-33]。溶胶凝胶法作为一种湿化学合成法, 广泛应用于陶瓷和玻璃粉体的制备, 其优势在于: (1) 由于原料可以实现分子水平上的均匀混合, 因而形成的凝胶也具有分子水平的均匀性, 最终所制备的粉体组分均匀可控; (2) 制备的粉体具有很高的纯度; (3) 操作简单, 反应条件容易实现进行, 可以在较低温度下进行。

1.2 非晶陶瓷的成型与致密化

为了避免析晶的发生, 非晶陶瓷的成型与致密化过程应在较低温度下进行, 而较低的温度又不利于气孔的排出。为了保证材料非晶并提高致密度, 常用的方法是热压成型; 根据具体的成型机制又可以分为粘性热压烧结和低温高压成型两类。

粘性热压烧结: 粘性热压烧结是传统玻璃粉成型与致密化常用的方法, 主要通过玻璃化转变温度 (T_g) 以上的粘性流动来消除自由表面, 实现粉体间的粘结。为了避免玻璃的析晶, 需要把烧结温度控制在一定区域内, 这一温度区域介于 T_g 与 T_x (初始析晶温度) 之间, 被称为动力学窗口。对于不含 Si、B、P 等网络形成体的材料体系来说, T_g 与 T_x 非常接近, 热压烧结中很难避免析晶的发生, 因而该方法往往需要加入一定的 SiO_2 来增大动力学窗口^[34]。

针对这一难题, Rosenflanz 等人^[35]通过在氧化铝中加入稀土氧化物调节组分, 来控制氧化铝-稀土氧化物体系 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$) 的动力学窗口。如图 1 所示, 当加入稀土氧化物时, T_g 与 T_x 之间存在较大的动力学窗口, 窗口大小与稀土离子的半径大小有关。这是由于离子半径差对离子堆积密度的影响, 其中离子半径大小为 $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ 。当稀土离子半径较大时, 会降低 T_g 温度, 弱化玻璃网络, 这主要是因为离子半径越大, 场强越小, 对网络的弱化作用越明显。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ 体系中动力学窗口的判定调节等研究结果已经应用于 $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ^[36-38]等体系, 通过调节组分来控制体系的动力学窗口, 制备出了一系列致密非晶陶瓷。然而, 某些重要体系 (如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) 由于动力学窗口过小, 仍然无法在致密化的同时避免析晶。

低温热压成型: Gandhi 等人^[39]发现亚稳态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 非晶态粉体可以在中高压 (500 MPa ~ 750 MPa)、低温 (600°C ~ 650°C) 下热压成为致密块体, 样品的气孔率为 5% ~ 8%。团聚粉体经过热压

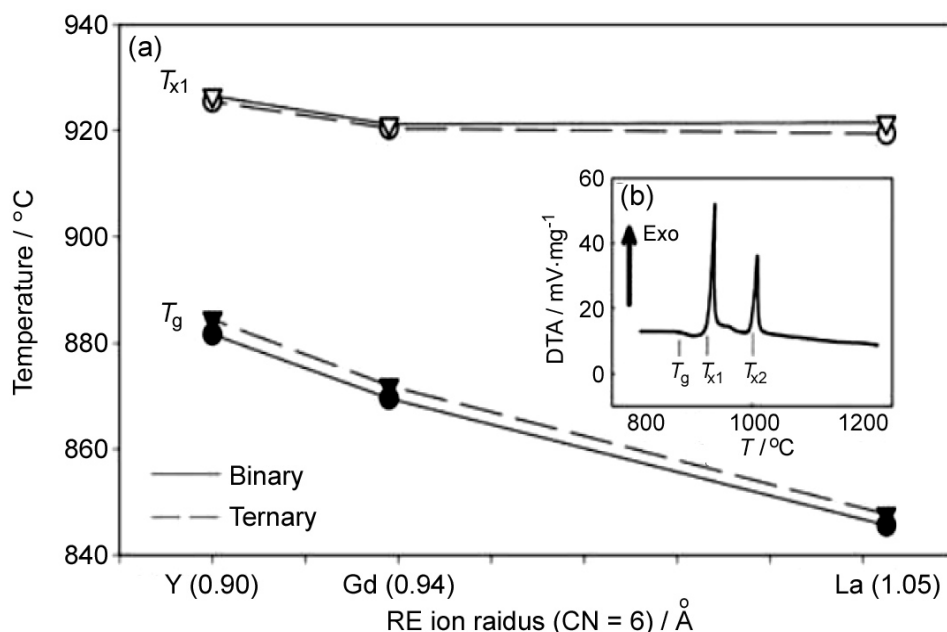


图1 稀土离子对动力学窗口 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 的影响: (a) 玻璃转变温度 (T_g)、析晶温度 (T_x) 与稀土离子半径之间的关系, 其中配位数 CN 为 6; (b) 77Al₂O₃-23Gd₂O₃ (mol%) 玻璃的 DTA 曲线, 只有第一个放热峰 T_{x1} 对应初始析晶过程^[35]

Figure 1 Effect of rare-earth ions on kinetic window ($\Delta T_x = T_x - T_g$): (a) glass transition temperature (T_g) and crystallization temperatures (T_x) as a function of rare-earth (RE) cation radius, and the coordination number CN was 6; (b) DTA curve of 77Al₂O₃-23Gd₂O₃ (mol%) glass, only the first peak exothermic reflects the crystallization temperature^[35].

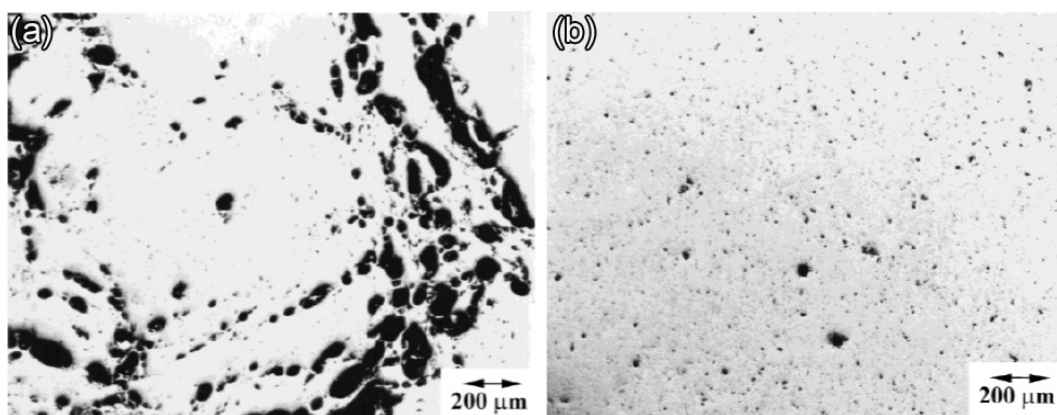
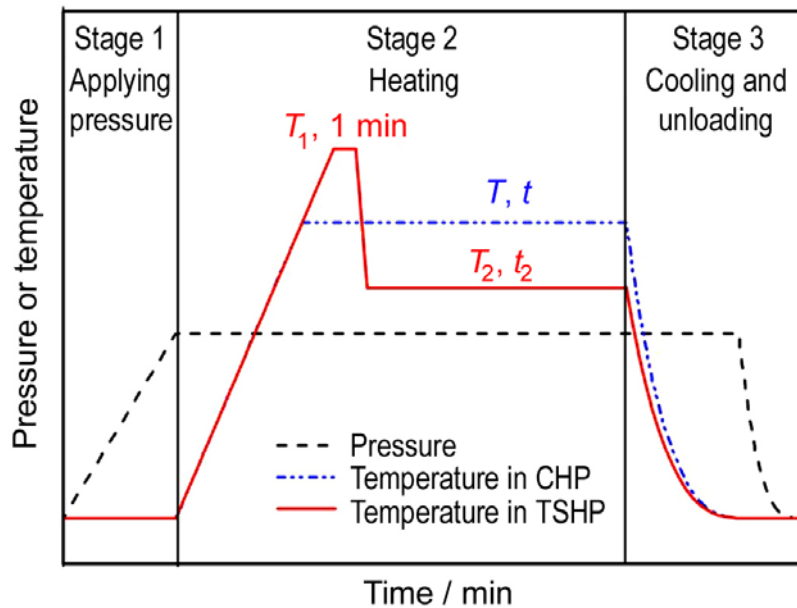


图2 (a) 团聚粉体和 (b) 去团聚粉体低温高压烧结制备的非晶样品光学显微镜图^[39]

Figure 2 Optical micrographs of amorphous sample prepared by low-temperature high-pressure sintering from (a) agglomerated and (b) deagglomerated powders^[39]

成型后, 孔洞彼此相连, 难以排出; 而在均匀去团聚细粉的热压过程中, 气孔很容易排出, 最后只有少量的孔洞彼此孤立、均匀分布于样品内部 (图2)。

之所以 Al₂O₃-ZrO₂ 非晶粉体可以在如此低的温度下实现致密化, 作者认为, 主要是由于非晶相具有更低的密度 (Al₂O₃-ZrO₂ 非晶粉体的真实密度为 3.3 g/cm³, 而根据混合法则, m-ZrO₂ 和 α-Al₂O₃ 混合粉体的密度应该为 5 g/cm³), 低密度必然对应着更弱的原子间键合以及热压条件下更强的原子迁移能力。此外, Al₂O₃-ZrO₂ 非晶块体的硬度约为 4 GPa, 明显低于部分稳定 ZrO₂ (10 GPa) 和 α-Al₂O₃ (18 GPa), 硬度上的差异同样说明非晶材料内部具有更弱的原子间结合。作者将 Al₂O₃-ZrO₂ 非晶粉

图 3 普通热压和两步热压中的压力和温度控制程序^[44]Figure 3 Pressure and temperature schedules in conventional hot pressing and two-step hot pressing^[44]

体热压致密化分别与硼硅酸盐玻璃的粘性烧结曲线和银粉的冷压成型曲线进行了对比, 发现 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 非晶粉体热压致密化更加类似于后者, 表明非晶粉体颗粒在中温压力下的塑性变形与颗粒重排是这种材料实现致密化的主要机制^[14,40,41]。这种方法也被应用于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶体系当中, 通过低温高压成型 ($300^\circ\text{C} \sim 640^\circ\text{C}$ 和 $500 \text{ MPa} \sim 750 \text{ MPa}$) 制备出了致密的、非晶态的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷块体^[15,42,43]。

为进一步提高非晶陶瓷的致密度, Xu 等人^[44]对低温高压成型工艺进行了改进, 调节热压中的温控程序, 提出两步热压成型法。普通热压和两步热压中具体的压力和温度控制程序如图 3 所示, 在普通热压中, 将样品升温至某一温度 T , 然后保温保压一段时间 t ; 在两步热压中, 将样品升温至某一较高温度 T_1 , 保温 1 min 后, 迅速降温至另一较低温度 T_2 , 并保温保压一定时间 t_2 。结果表明, 相比于普通热压, 两步热压成型可以有效解决析晶与致密化之间的竞争, 促进非晶粉体颗粒间的结合。相比于普通热压, 两步热压有利于样品内气孔的进一步排出, 在保持均匀非晶的前提下, 块体相对密度由 93.5% 提高到 97.7%。

低温高压成型对非晶的动力学窗口没有严格的要求, 可适用于更多的非晶体系。该方法的劣势在于对初始粉体状态要求极高, 粉体的团聚、析晶、残余有机物等均会对最终产品产生严重影响。

2 非晶陶瓷的塑性变形

硅酸盐玻璃是最传统、最常见的非晶态陶瓷材料。在常温下, 硅酸盐玻璃脆性极强^[45]; 而在高温 (临近玻璃转化温度 T_g) 下会呈现出均匀粘性流动, 流动应力与应变速率密切相关^[46-48]。另有多玻璃或非晶态陶瓷材料 (如非晶 Si-B-C-N ^[49,50]、非晶 AlPO_4 ^[51]) 也都表现出了类似的变形特征。然而, 近年来学者们在某些特殊的非晶陶瓷中发现了与传统玻璃完全不同的变形, 尤其是在中温范围内 ($500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$) 表现出了独特的宏观变形。

Gandhi 等人^[14]首次报道了非晶陶瓷的中温塑性变形, 非晶 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 的单轴压缩中表现出大于 7% 的塑性变形, 并在压缩变形后的试样侧面检测到大量剪切带 (如图 4 所示)。

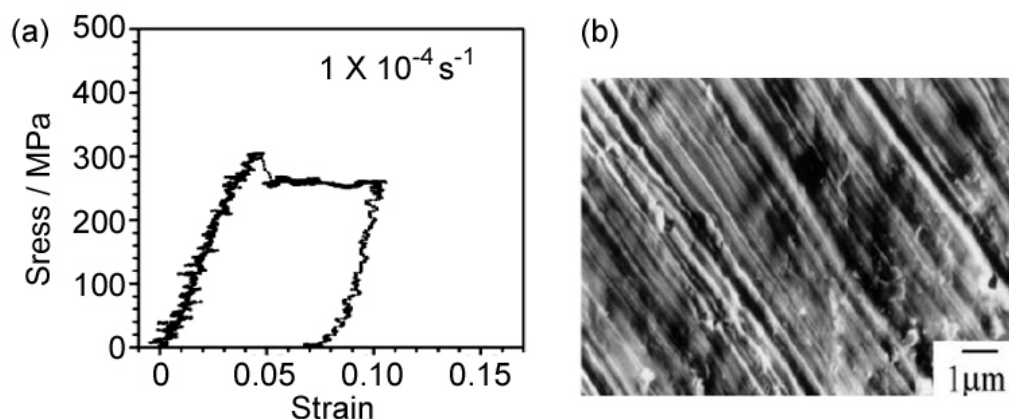


图4 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷 (a) 在 700°C 的压缩应力应变曲线以及 (b) 塑性变形后呈现的剪切带^[14]
Figure 4 (a) Compressive stress strain curve at 700°C and (b) shear bands exhibited after plastic deformation of amorphous $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic^[14]

XRD 测试表明, 这些样品在中温塑性变形中始终保持着非晶态, 没有任何结晶相的生成。改变压缩试验的应变速率, 发现屈服平台应力对应变速率并不敏感, 说明非晶陶瓷的中温塑性变形与粘滞流动或蠕变、晶界滑移无关, 与传统玻璃的粘滞流动^[46-51]或多晶陶瓷的超塑性变形^[52-55]有本质的区别。作者认为非晶陶瓷含有大量的自由体积, 自由体积的流动导致非晶 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 塑性形变的发生。

Paul 等人^[15]研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷块体在不同温度下的单轴压缩行为, 结果表明材料发生了 17%~22% 的塑性变形。在较低温度下 (650°C 与 725°C), 材料的应力-应变曲线与 Gandhi 报道的非晶 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相似, 压缩后样品侧面检测到了大量的剪切带; 在较高温度下 (850°C) 的压缩变形中, 样品在发生屈服以后呈现出了应力硬化, 且压缩后没有产生剪切带。Paul 等人认为, 非晶 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的变形分为两种形式: 在较低温度下以剪切带为主, 而较高温度下以结构致密化为主要变形方式。Wang 等人^[16]研究了部分析晶 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的中温性能, 相比于完全非晶样品, 该材料的压缩塑性有所降低, 而强度得到显著提高。作者认为, 除了剪切带的形成与传播, 材料在中温高压环境下的颗粒重排也是塑性变形的重要原因。

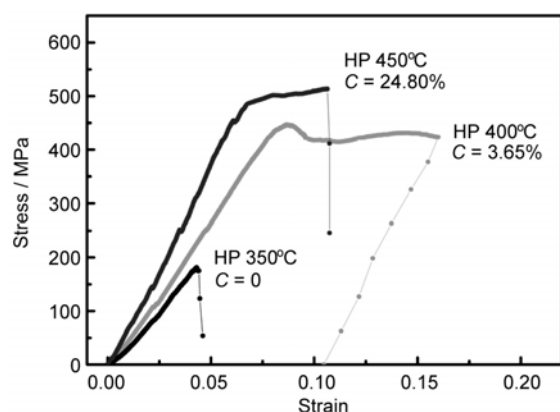


图5 不同结晶度的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷在 500°C 压缩测试中的应力-应变曲线^[56]

Figure 5 Stress-strain curves of amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ with different crystallinity degrees at 500°C ^[56]

Xu 等人^[56]通过调整热压温度制备了晶相含量分别为 0%、3.65% 和 24.8% 的非晶陶瓷复合材料, 发现随着结晶度的提高, 非晶陶瓷在 500°C 表现出脆性-塑性-脆性的转变 (如图 5 所示): 微量的结晶相可显著提高样品的塑性, 而过多的结晶相反而会导致塑性的降低。作者认为这是由于纳米晶/非晶基体间界面处产生应力集中, 界面附近就会形成大量的剪切带以通过局部变形来缓解这一应力集中; 而随着纳米晶相含量的提高, 自由体积总量不断降低, 最终过少的自由体积不利于塑性变形的发生。作者也证实了相分离对非晶陶瓷塑性变形起到了明显的促进作用, 其作用机理与少量纳米晶粒相似^[57]。通过改变非晶粉体煅烧温度, 制备了不同亚稳度的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷, 发现较高的亚稳度

可提供更多的自由体积和更加无序的微观结构, 从而提高了非晶陶瓷的塑性^[58]。相比于晶体材料, 非晶相处于热力学亚稳定状态, 具有密度低、结构无序、自由能高、原子结合弱等特征, 这些特征是非晶相塑性变形的结构基础。调节非晶陶瓷的亚稳度、结晶度、相分离, 改变了不同原子的排列与结合状态, 对自由体积、原子活性进行了调控, 因而改善了非晶陶瓷的塑性变形, 有利于更深层次的理解非晶陶瓷中温变形的本质。

非晶陶瓷样品会存在某一临界温度: 低于这一临界温度时, 原子迁移能力不足, 非晶陶瓷样品只能发生脆性断裂; 高于这一临界温度时, 非晶陶瓷样品就可以发生塑性变形。该临界温度被定义为塑脆转变温度。Xu 等人^[59]研究了不同组

分的非晶 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 塑性转变温度随结晶活化能的变化关系, 结果如图 6 所示。由于析晶和塑性变形都与原子迁移能力密切相关, 塑性转变温度与结晶活化能密切相关。在曲线左上侧, 测试温度高于非晶陶瓷的塑性转变温度, 因而容易发生塑性变形; 而曲线右下侧, 测试温度低于非晶陶瓷的塑性转变温度, 只能发生脆性断裂。可以推断, 对于结晶活化能较高的非晶相 (如 SiO_2 体系等网络形成体), 非晶相极为稳定, 纳米晶相的析出需要克服较大阻力, 自身原子多数处于冻结状态, 迁移能力较低; 那么这些原子需要较高的温度才能迁移而形成塑性变形, 因此塑性转变温度也比较高。对于结晶活化能较低的非晶相 (如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系), 析晶需要克服的阻力较小, 因而原子大部分比较活跃, 在较低温度下就能形成定向运动而发生塑性变形。

3 非晶陶瓷的塑性变形机制

晶体材料的塑性变形可以用经典的位错滑移机制来描述, 但非晶材料具有长程无序结构, 没有晶体材料中传统的晶界、位错等缺陷, 因此非晶陶瓷的塑性变形机制必然与晶体材料不同。非晶陶瓷的塑性变形机制仅仅得到了初步探究, 目前而言, 剪切带和结构致密化被认为是塑性变形的主要机制。

3.1 剪切带的形成与传播

事实上, 在多种非晶合金^[60-62]与非晶聚合物^[63,64]中, 当测试温度明显低于 T_g 时, 剪切带的形成和传播都是一种常见的变形方式; 而氧化物玻璃在常温下通常表现为脆性断裂, 即使某些氧化物体系中有剪切带的形成, 但是由于剪切带数量极少, 所能承载的塑性变形也极其微小。而本文中发生塑性变形后的非晶陶瓷大都呈现了大量剪切带, 并且剪切带的数量与塑性变形量密切相关, 表明剪切带在塑性变形中发挥着关键作用。这些剪切带在随后继续扩展从而承载塑性变形。剪切带的进一步传播在宏观上表现为裂纹, 而裂纹继续扩展最终导致材料断裂, 因此剪切带的形成与传播是塑性变形的一种重要机制。

自由体积理论和剪切转变区模型是解释剪切带形成常用的理论。Spaepen^[65]认为, 当自由体积提供的开放空间足够大时, 原子进出这些空间所需要的能量就会明显降低, 使原子发生扩散和流动; 应力会导致新的自由体积产生, 自由体积产生与湮灭建立动态平衡的过程就是非晶合金发生非均匀

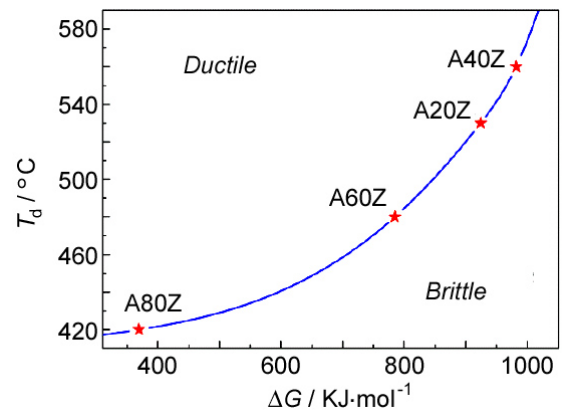


图 6 非晶 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的塑性转变温度随结晶活化能的变化关系^[59]

Figure 6 Plots of ductile transformation temperature versus crystallization activation energy in amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ^[59]

塑性变形的过程。基于自由体积理论, Argon 等人^[66]提出了“剪切转变区 (Shear Transformation Zone, STZ) 模型”, 该模型认为非晶材料的剪切扭曲是以局部的原子团簇为单位, 剪切过程本质上就是原子团簇从一种无序状态向另一种无序状态的转变。此外, 确实有很多研究证明了剪切带和自由体积之间的关系: Chen 等人^[67]证实剪切带是由自由体积、动量、能量协同作用的结果; Kanungo 等人^[68]利用正电子湮灭光谱证明了在非晶材料塑性变形初期自由体积会出现明显的增加; Fornell 等人^[69]利用连续刚度法证明在塑性变形中剪切带内部自由体积浓度增加了约 10%。尽管非晶陶瓷的结构与非晶合金、非晶聚合物存在较大差异, 但是它们都具有长程无序性并存在大量的自由体积, 这些都是剪切带形成的关键。因此, 非晶合金、非晶聚合物的局部塑性变形可以为非晶陶瓷的变形研究提供一定的思路和导向。

Xu 等人^[70]对塑性变形后的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷进行透射电镜 (TEM) 测试, 对剪切带区域以及非晶基体分别进行选区电子衍射 (SAED), 并对 SAED 谱图中的衍射强度进行了定量分析, 如图 7 所示。尽管两种区域的 SAED 图中弥散环之间没有显著差异, 事实上两个弥散环具有不同的半径。Deng 等人^[71]通过傅里叶变换和径向分布函数研究了电子衍射中弥散环尺寸与邻近原子间距的关系, 证明了较小的弥散环对应非晶相中较大的原子间距, 也就意味着更多的自由体积。根据衍射强度分布, 可以得知剪切带区域的衍射环半径略小于非晶基体, 那么剪切带内部具有较大的原子间距, 该区域的非晶相具有更多的自由体积。

剪切带的形成过程可以借助于图 8 加以描述。在非晶陶瓷中, 由于自由体积为原子运动提供了一定的空间, 单个原子在剪切应力的作用下被挤入毗邻的一个较小空间, 此时在原子原来的位置就会形成更大的自由体积 [图 8 (a)]。更大的新自由体积会促使周围的原子进一步发生定向运动, 也会在该区域产生更多的自由体积, 这样在一定区域内大量原子的协同运动就形成了剪切转变区域, 这些区域随着剪切应力而发生扭曲变形 [图 8 (b)]。剪切转变区域的扭曲是沿着剪切应力方向进行的, 大量剪切团簇的堆积就形成了剪切带。相比于其他区域, 剪切带所在区域容易优先发生屈服并容纳塑性应变, 这样大量剪切带的形成和传播就在宏观上表现出显著的塑性变形。

相比于非晶聚合物或非晶合金, 非晶氧化物一般由较强的离子键或共价键组成, 往往具有较高的硬度, 原子和自由体积的跃迁比较困难, 因而剪切带经常出现在非晶聚合物或非晶合金中, 却很

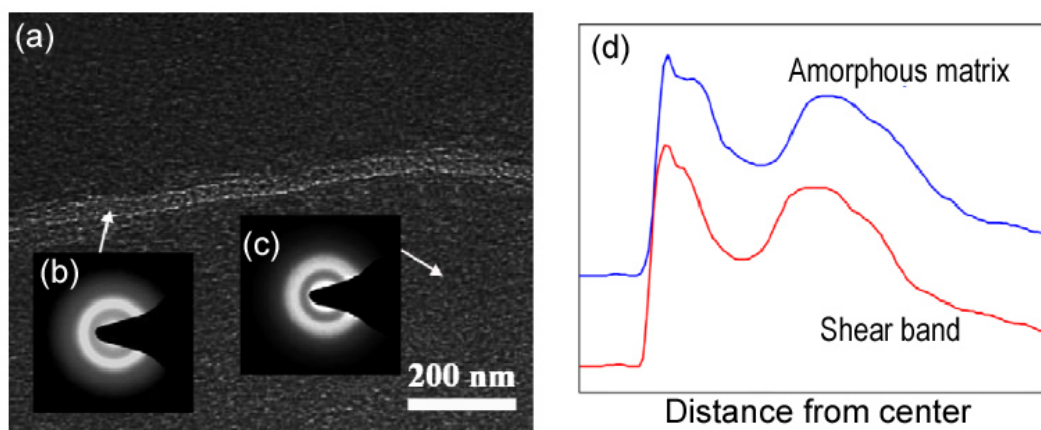


图 7 (a) 非晶 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 在 600°C 塑性变形后的 TEM 图, 显示剪切带的存在; (b) 剪切带区域的选区电子衍射谱图; (c) 非晶基体的选区电子衍射谱图; (d) 选区电子衍射谱图的衍射强度分布^[70]

Figure 7 (a) TEM image of amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ after plastic deformation at 600°C , exhibiting the presence of shear band; (b) SAED patterns taken from shear band region; (c) SAED patterns from amorphous matrix; (d) the intensity profiles of the SAED patterns^[70]

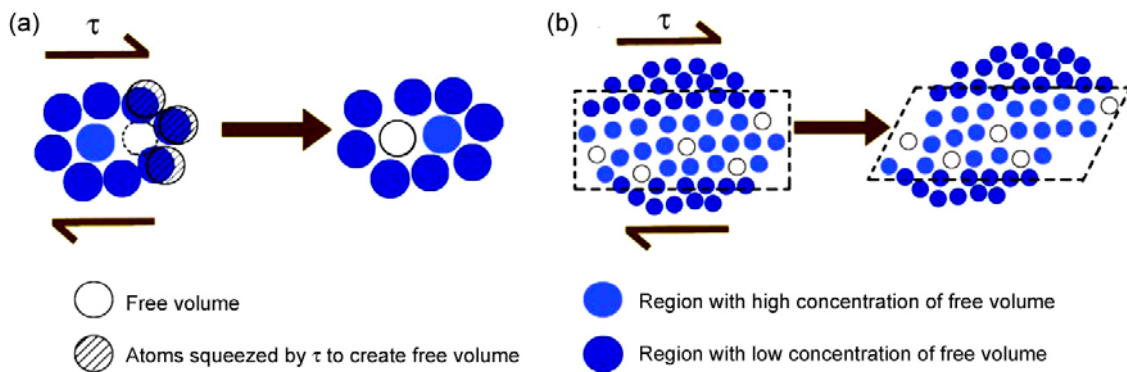


图 8 自由体积引发剪切变形的微观示意图: (a) 通过将原子挤入到邻近的较小空间实现原子跃迁并产生新的自由体积 (b) 大量原子的协同运动形成剪切转变区^[70]

Figure 8 Microscopical schematics of shear deformation by free volume: (a) atomic migration by squeezing an atom into a neighboring hole with smaller volume and (b) formation of shear transformation zone^[70]

少在非晶氧化物中被检测到。要在非晶氧化物中形成大量的剪切带并发生塑性变形, 就需要更多的自由体积以及更充足的能量。在传统氧化物玻璃体系 (如石英玻璃) 中, 非晶相十分稳定, 即使在较高温度下也很难发生析晶, 表明其自身原子多数处于冻结状态, 迁移能力较差; 虽然这些体系中也有关于剪切带的报道^[72], 但是剪切带数量非常少, 少量的剪切带在过载时很快发展成为裂纹, 因而在传统氧化物玻璃中, 很少发生类似的塑性变形。而本文提到的可变形非晶相十分活泼, 容易发生析晶。从这方面来讲, 可变形非晶相可以被认为是更加不稳定的状态, 这种状态必然对应着更多的自由体积和更强的原子跃迁能力, 因而形成了更多的剪切带。尽管剪切带所容纳的塑性应变较小, 只能局限于特定区域, 但随着剪切带数量的增多, 这种方式承载的变形量也会逐渐增大, 相比于传统陶瓷的主裂纹扩展具有明显的优势。

3.2 结构致密化

除了剪切带所承载的局部变形, 非晶陶瓷的中温塑性变形还存在另一种机制: 结构致密化。由于中温压缩测试中, 压力和温度的共存提供了类似热压的环境, 容易导致非晶结构的进一步致密化, 使样品发生永久变形。事实上, 剪切带和结构致密化两种机制的塑性变形具有很大的差异: 剪切带承载的变形是剪切模式的, 样品只会发生形状的改变而没有体积改变, 然而, 结构致密化导致的变形会引起块状样品体积变小。根据压缩变形过程中的体积变化, 可以将非晶陶瓷的塑性变形分解为致密化应变 ε_d 和剪切应变 ε_s , 用以下公式来表达^[73]:

$$\varepsilon_d = -\frac{\Delta\rho}{\rho} = \varepsilon_z + 2\varepsilon_r \quad (1)$$

$$\varepsilon_s = \frac{1}{3} \left| 3\varepsilon_z + \frac{\Delta\rho}{\rho} \right| \quad (2)$$

其中, $\Delta\rho/\rho$ 代表压缩变形过程中体积的减小或密度的增加, ε_z 表示样品的轴向应变, ε_r 表示样品的横向应变。本文所涉及到的情况下, $\Delta\rho/\rho$ 为正值, ε_z 、 ε_d 和 ε_s 均为负值, 因为压缩导致轴向尺寸的减小。

表 1 总结了文献报到的一些非晶陶瓷中致密化应变和剪切应变分别对塑性变形的贡献。可以看出, 非晶陶瓷中温压缩中不可避免地会发生结构致密化, 并伴随样品的轴向收缩。当 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷在 850°C 进行压缩测试时, 致密化引起的变形高达 12%, 而总的变形量只有 17.5%^[15]; 这

是由于非晶 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 以低密度相和高密度相两种形式存在^[74,75], 在特定条件下两者之间可发生转变, Paul 通过拉曼光谱测试了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷变形前后的短程有序结构, 证实了这种非晶相变是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 非晶陶瓷发生明显致密化变形的重要原因。而在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系中, 由于没有类似相变的发生, 因而致密化应变较小, 此时剪切带的形成和传播在塑性变形中起着绝对主导作用。

表1 非晶陶瓷致密化应变和剪切应变对中温塑性应变的贡献^[14,15,56,57]
Table 1 The contributions of densification and share stain to the moderate temperature plastic strain for some amorphous ceramics^[14,15,56,57]

Materials	Deformation temperature / °C	Plastic strain / %	Densification strain / %	Shear strain / %
Amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	600	-10.3	-1.10	-9.7
Amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	700	-14.3	-1.55	-13.8
Amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	650	-22	-2	-25.5
Amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	725	-17.5	-8	-14.5
Amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	850	-17.5	-12	-16.3
Crystallized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Crystallinity: 3.65%)	500	-10.5	-2.26	-9.75
Crystallized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Crystallinity: 24.8%)	500	-4.1	-0.91	-3.80
Amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Phase separation)	500	-5.5	-0.66	-5.28

4 总结与展望

脆性是陶瓷的基本特征也是致密弱点, 是限制其自身应用的关键因素, 成为诸多尖端领域发展的重大瓶颈。学者们从陶瓷脆性的结构根源入手, 通过弱化原子间键合、打破复杂的晶格结构、引入新的剪切滑移机制, 为改善陶瓷脆性实现宏观塑性变形提供了新的途径。在现有技术和理论的基础上, 如何进一步调节组成、控制结构、改善塑性, 是可变形非晶陶瓷能否在高科技发展中发挥作用的关键。笔者认为, 该领域的研究与发展将呈现以下趋势:

(1) 非晶陶瓷复合材料: 由于微量的结晶相可显著提高非晶陶瓷的塑性, 因此非晶陶瓷/纳米晶粒复合材料将是今后的一个发展方向; 该方法在改善非晶陶瓷的塑性中简单可靠, 具有很强的可操作性。除了晶相含量, 纳米晶粒的形态、分布及其与非晶基体的界面状态将是影响非晶陶瓷塑性关键。

(2) 非晶陶瓷的塑性转变温度及其控制因素: 塑脆转变温度是可变形非晶陶瓷的一项重要参数, 也是根据不同应用环境选择材料的必要考虑因素。探究塑脆转变温度与非晶材料的自由体积浓度、结晶度、玻璃化转变温度、结晶温度、结晶活化能、初始粉体粒度等参数之间的联系, 进而通过调节材料体系组成、微观结构来控制塑脆转变温度将是今后研究的重点。

(3) 计算模拟: 通过实验测定和表征非晶陶瓷的塑性变形无疑是最准确的, 但是对于日益增多的材料体系、结构而言, 这将是一项耗时多、花费高的工作。而且, 现有技术无法满足很多表征测试的需要, 因此在明确材料组成、微观结构的情况下, 通过计算机模拟来获得材料的变形特征、探究

变形机理在未来的研究中将发挥重要优势。

(4) 可变形非晶陶瓷的其他性能: 作为一种新型的陶瓷材料, 由于其独特的结构特征, 此类非晶陶瓷必然也会表现出不同于多晶陶瓷、传统玻璃的特殊性能, 如介电性、导热性、催化性、生物相容性等, 以满足更多的工程需求。

参考文献

- [1] CARTER CB, NORTON MG. Ceramic Materials: Science and Engineering [M]. USA, New York: Springer, 2007.
- [2] 黄勇, 张立明, 汪长安, 等. 先进结构陶瓷研究进展评述[J]. 硅酸盐通报, 2005, (5): 91–101.
- [3] HERTZBERG RW. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials [M]. USA, New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [4] HASSELMAN DPH. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics [J]. Journal of the American Ceramics Society, 1969, 52: 600–604.
- [5] 郭景坤. 陶瓷的脆性与增韧[J]. 硅酸盐学报, 1987, 15: 385–393.
- [6] EVANS AG, LANGDON TG. Structural ceramics [J]. Progress in Materials Science, 1976, 21: 171–441.
- [7] 王吉会, 郑俊萍, 刘家臣, 等. 材料力学性能[M]. 天津: 天津大学出版社, 2006.
- [8] GARVIE RC, HANNINK RH, PASCOE RT. Ceramic steel [J]. Nature, 1975, 258: 703–704.
- [9] CHEVALIER J, GREMILLARD L, VIRKAR AV, et al. The tetragonal- monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends [J]. Journal of the American Ceramics Society, 2009, 92: 1901–1920.
- [10] ZOU C, LI B, WANG S. Fabrication and high-temperature mechanical properties of 2.5D Si₃N₄/BN fiber-reinforced ceramic matrix composite [J]. Materials & Design, 2016, 92: 335–344.
- [11] BENGISU M, INAL OT, TOSYALI O. On whisker toughening in ceramic materials [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39 (11): 2509–2517.
- [12] WU Y, ZHANG Y, HUANG X, et al. Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2001, 21: 581–587.
- [13] OHYA Y, YAMAMOTO S, BAN T, et al. Thermal expansion and mechanical properties of self-reinforced aluminum titanate ceramics with elongated grains [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2017, 37: 1673–1680.
- [14] GANDHI A S, JAYARAM V. Plastically deforming amorphous ZrO₂-Al₂O₃ [J]. Acta Materialia, 2003, 51: 1641–1649.
- [15] PAUL A, JAYARAM V. Deformation and structural densification in Al₂O₃-Y₂O₃ glass [J]. Acta Materialia, 2011, 59: 82–92.
- [16] WANG Y, LIU J, GUO A. Moderate temperature compression incorporating plastic deformation and rearrangement in Al₂O₃-ZrO₂ ceramics [J]. Ceramics International, 2013, 39, 883–886.
- [17] 蔡志勇, 王日初, 张纯, 等. 快速凝固过共晶 Al-Si 合金的显微组织及其热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 3: 618–625.
- [18] LI Z, WANG J, SHENG H, et al. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching [J]. Nature, 2014, 512: 177–180.
- [19] ZHANG Y, LIN X, WANG L, et al. Microstructural analysis of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glasses by laser surface remelting and laser solid forming [J]. Intermetallics, 2015, 66: 22–30.
- [20] HARADA Y, UEKAWA N, KOJIMA T. Formation of Y₃Al₅O₁₂-Al₂O₃ eutectic microstructure with off-eutectic composition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 1973–1978.
- [21] OLIETE PB, PEÑA JI, LARREA A, et al. Ultra-high-strength nanofibrillar Al₂O₃-YAG-YSZ eutectics [J]. Advanced Materials, 2007, 19: 2313–2318.
- [22] JUNG YS, SEO JY, LEE DW, et al. Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of

- amorphous indium zinc oxide thin film [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 445: 63–71.
- [23] BRODSKY MH, CARDONA M, CUOMO JJ. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering [J]. *Physical Review B*, 1977, 16: 3556–3571.
- [24] SURYANARAYANA C, IVANOV E, BOLDYREV VV. The science and technology of mechanical alloying [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 304: 151–158
- [25] ALKEBRO J, BEGIN-COLIN, S, MOCELLIN A, et al. Mechanical alloying of alumina-yttria powder mixtures [J]. *Journal of the European Ceramic Society* 2000, 20: 2169–2174.
- [26] MAURYA RS, SAHU A, LAHA T. Effect of consolidation pressure on phase evolution during sintering of mechanically alloyed $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$ amorphous powders via spark plasma sintering [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 649: 48–56.
- [27] LEE S J, KIM H J, HWANG T H, et al. Delicate structural control of Si-SiO_x-C composite via high-speed spray pyrolysis for Li-Ion battery anodes [J]. *Nano Letters*, 2017, 17: 1870–1876.
- [28] TANTIS I, DOZZI M, BETTNI LG, et al. Highly functional titania nanoparticles produced by flame spray pyrolysis. Photoelectrochemical and solar cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 369–374.
- [29] MESSING GL, ZHANG SC, JAYANTHI GV. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis [J]. *Journal of the American Ceramics Society*, 1993, 76: 2707–2726.
- [30] PUSPHARAJAH P, RADHAKRISHNA S, AROF AK. Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique [J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32, 3001–3006.
- [31] HENCH LL, WEST JK. The sol-gel process [J]. *Chemical Reviews*, 1990, 90: 33–72.
- [32] MESSOUS MY, AFIAZ E, HADDOU N. Rare earth Er³⁺/Yb³⁺ codoped-sol gel SnO₂ For up converter solar cell [J]. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017, 8, 2322–2326.
- [33] WANG Y, LIU JC. Synthesis of amorphous Al₂O₃-ZrO₂ powders prepared by citric acid gel process [J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 512: 73–76.
- [34] PRNOVÁ A, DOMANICKÁ A, KLEMENT R, et al. Er- and Nd-doped yttrium aluminosilicate glasses: preparation and characterization [J]. *Optical Materials*, 2011, 33: 1872–1878.
- [35] ROSENFLANZ A, FREY M, ENDRES B, et al. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides [J]. *Nature*, 2004, 430: 761–764.
- [36] MEI L, HE G, WANG LL, et al. Fabrication of transparent LaAlO₃/t-ZrO₂ nanoceramics through controlled amorphous crystallization [J]. *Journal of the European Ceramics Society*, 2011, 31: 1603–1609.
- [37] SUGIYAMA A, ARAKI S, SAKAMOTO N, et al. Fabrication of amorphous bulk and multi-phase ceramics by melting method in the HfO₂-Al₂O₃-Gd₂O₃-Eu₂O₃ system [J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 17: 71–74.
- [38] WANG LL, MEI L, HE G, et al. Optical and mechanical properties of amorphous bulk and eutectic ceramics in the HfO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ system [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 233–238.
- [39] GANDHI AS, JAYARAM V, CHOKSHI AH. Dense amorphous zirconia-alumina by low-temperature consolidation of spray-pyrolyzed powders [J]. *Journal of the American Ceramics Society*, 1999, 82: 2613–2618.
- [40] GANDHI AS, JAYARAM V, CHOKSHI AH. Low temperature densification behaviour of metastable phases in ZrO₂-Al₂O₃ powders produced by spray pyrolysis [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 304: 785–789.
- [41] GANDHI AS, JAYARAM V. Pressure consolidation of amorphous ZrO₂-Al₂O₃ by plastic deformation of powder particles [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 2137–2149.
- [42] THANGAMANI N, GANDHI AS, JAYARAM V, et al. Low-temperature high-pressure consolidation of amorphous Al₂O₃-15 mol% Y₂O₃ [J]. *Journal of the American Ceramics Society*, 2005, 88: 2696–2701.
- [43] CHOUDHURY S, GANDHI AS, JAYARAM V. Bulk, dense, nanocrystalline yttrium aluminum garnet by consolidation of amorphous powders at low temperatures and high pressures [J]. *Journal of the American Ceramics Society*, 2003, 86: 247–251.

- [44] XU XQ, LIU JC, WANG Y, et al. Preparation of dense amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ by two-step hot pressing [J]. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 3755–3759.
- [45] BRÜCKNER R. *Mechanical Properties of Glasses*, Materials Science and Technology [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [46] URBAIN G, BOTTINGA Y, RICHET P. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 1061–1072.
- [47] DONNADIEU P, JAOU L, KLÉMAN M. Plastic behavior of silica glass near glass-transition [J]. *Philosophical Magazine*, 1985, 52: 5–17.
- [48] SIMMONS JH, OCHOA R, SIMMONS D, et al. Non-Newtonian viscous flow in soda-lime-silica glass at forming and annealing temperatures [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 105: 313–322.
- [49] CHRIST M, ZIMMERMANN A, ZERN A, et al. High temperature deformation behavior of crystallized precursor-derived Si-B-C-N ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 5767–5772.
- [50] BAUFELD B, GU H, BILL J, et al. High temperature deformation of precursor-derived amorphous Si-B-C-N ceramics [J]. *Journal of the European Ceramics Society*, 1999, 19: 2797–2814.
- [51] GUTIÉRREZ-MORA F, GORETTA K C, SINGH D, et al. High-temperature deformation of amorphous AlPO_4 -based nano-composites [J]. *Journal of the European Ceramics Society*, 2006, 26: 1179–1183.
- [52] WAKAI F. Superplasticity of ceramics [J]. *Ceramics International*, 1991, 17: 153–163.
- [53] CHARIT I, CHOKSHI AH. Experimental evidence for diffusion creep in the superplastic 3mol% yttria stabilized zirconia [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 2239–2249.
- [54] JIMÉNEZ-MELENDO M, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A. High temperature mechanical characteristics of superplastic yttria stabilized zirconia [J]. *Acta Materialia*, 2000; 48: 3201–3210.
- [55] MORITA K, HIRAGA K. Critical assessment of high-temperature deformation and deformed microstructure in high purity tetragonal zirconia containing 3mol% yttria [J]. *Acta Materialia*, 2002; 50(5): 1075–1085.
- [56] XU XQ, WANG Y, GUO AR, et al. Enhanced plasticity by nanocrystallite in bulk amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [J]. *International Journal of Plasticity*, 2016, 79: 314–327.
- [57] XU XQ, WANG MC, GUO AR, et al. Plastic deformation promoted by phases separation in bulk amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [J]. *Materials Letters*, 2016, 170: 15–17.
- [58] XU XQ, GUO AR, GONG Z, et al. Evaluation of metastable degree in amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and its effect on plastic deformation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 701: 645–651.
- [59] XU XQ, ZHAI CX, REN HT, et al. Enhanced plasticity by deformation-induced nanocrystallization in bulk amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 3453–3456.
- [60] LEE SW, HUH MY, FLEURY E. Crystallization-induced plasticity of Cu-Zr containing bulk amorphous alloys [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 349–355.
- [61] GREER AL, CHENG YQ, MA E. Shear bands in metallic glasses [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2013, 74: 71–132.
- [62] WU FF, ZHENG W, WU SD, et al. Shear stability of metallic glasses [J]. *International Journal of Plasticity*, 2011, 27: 560–575.
- [63] ARCHER JS, LESSER AJ. Shear band formation and mode II fracture of polymeric glasses [J]. *Journal of Polymer Science B*, 2011, 49: 103–114.
- [64] WELLINGHOFF ST, BAER E. Microstructure and its relationship to deformation processes in amorphous polymer glasses [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, 22: 2025–2045.
- [65] SPAEPEN F. A Microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses [J]. *Acta Metallurgica*, 1977, 25: 407–415.
- [66] ARGON AS, KUO HY. Plastic flow in a disordered bubble raft (an analog of a metallic glass [J]. *Materials Science and Engineering*, 1979, 39: 101–109.
- [67] CHEN Y, JIANG MQ, DAI LH. Collective evolution dynamics of multiple shear bands in bulk metallic glasses [J]. *International Journal of Plasticity*, 2013, 50: 18–36.
- [68] KANUNGO BP, GLADE SC, ASOKA-KUMMAR P, et al. Characterization of free volume changes

- associated with shear band formation in Zr- and Cu-based bulk metallic glasses [J]. *Intermetallics*, 2004, 12: 1073–1080.
- [69] FORNELL J, CONCUSTELL A, SURINACH S, et al. Yielding and intrinsic plasticity of Ti–Zr–Ni–Cu–Be bulk metallic glass [J]. *International Journal of Plasticity*, 2009, 25: 1540–1559.
- [70] 许西庆. Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ 非晶陶瓷制备及中温弹塑性变形研究[D]. 天津: 天津大学博士学位论文, 2017.
- [71] DENG Y F, HE LL, ZHANG QS, et al. HRTEM analysis of nanocrystallization during uniaxial compression of a bulk metallic glass at room temperature [J]. *Ultramicroscopy*, 2004, 98: 201–208.
- [72] BOURHIS E L. *Glass: Mechanics and Technology* [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2014.
- [73] RAJ R. Separation of cavitation-strain and creep-strain during deformation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1982, 65: 46–46.
- [74] WILDING MC, MCMILLAN PF. Polyamorphic transitions in yttria-alumina liquids [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 293: 357–365.
- [75] WILDING MC, BENMORE CJ, MCMILLAN PF. A neutron diffraction study of yttrium- and lanthanum-aluminate glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 297: 143–155.

※ ※



许西庆, 男, 博士, 长安大学讲师。2018 年 1 月于天津大学获得博士学位, 师从刘家臣教授, 主要开展结构陶瓷及其复合材料的高温力学性能与塑性变形研究, 先后获得博士生国家奖学金、天津大学优秀博士毕业生、中国硅酸盐

学会特陶分会优秀博士学位论文奖。目前主要从事结构陶瓷、复合材料、高温合金材料的制备与高温性能研究, 以及装甲材料、陶瓷型芯材料的设计与开发。主持和参与多项国家级、省部级项目, 相关成果在国内权威期刊发表 SCI 论文 10 余篇。



刘家臣, 男, 天津大学材料学院教授, 一直从事先进结构陶瓷和陶瓷基复合材料方面的研究。承担相关高温密封领域的各类项目 10 余项; 在高温胶粘剂、高温密封腻子、耐 1500°C 高发射涂层、柔性隔热材料、Ames/Pad 型缝隙

密封、编织弹簧管基线密封、P-型密封、栅板密封用陶瓷弹簧等方面发表学术论文 60 余篇。