

# 基于 $T_g$ 复特征温度参数的玻璃形成能力及稳定性判定准则

李晓诚<sup>1</sup>, 寇生中<sup>1,2</sup>, 付小强<sup>1</sup>, 李春玲<sup>3</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(3. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 从降温过程的玻璃形成能力(GFA)和升温过程的玻璃稳定性(GS)出发, 构建出基于玻璃转变温度  $T_g$  衍生的复特征温度参数三角形, 从而推导出判定 GFA&GS 的准则并从二温度参数和三温度参数对准则均衡贡献的角度, 进一步对准则进行了修订:  $G_{T_g} = T_g / T_1 + T_x / T_g + (T_x - T_g) / (T_1 - T_g)$  和  $G_{T_{gm}} = T_g / T_1 + (T_x / T_g) / 2 + [(T_x - T_g) / (T_1 - T_g)]^{0.3}$ 。通过大量金属玻璃、氧化物玻璃和有机化合物玻璃形成物从 GFA 和 GS 两方面验证了准则的可靠性, 并与当前基于特征温度的判定准则进行了对比分析。结果表明, 新提出的准则在评判 GFA&GS 具有广泛应用性, 尤其是修订后的准则在金属玻璃的 GFA 和 GS 判定方面表现最优, 可以作为一个可靠的准则。

**关键词:** 金属玻璃; 非晶形成能力; 热稳定性; 特征温度

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2084-06

非晶合金因其微观结构不同于晶体材料, 没有位错、晶界等缺陷, 从而具有优异的物理、化学及力学性能, 受到人们的青睐<sup>[1-4]</sup>。在其生产制备和应用加工过程中, 玻璃形成能力(GFA)和玻璃稳定性(GS)是人们考虑的关键点。对于不同金属玻璃, 评价 GFA 的 2 个最直观参数为临界冷却速率  $R_c$  和临界尺寸  $Z_c$ , 但在实践中, 由于  $Z_c$  很大程度依赖于制备的工艺条件, 而  $R_c$  难以准确测量, 使得这 2 个参数应用起来变得困难。幸运的是人们发现一些热力学或动力学特征参数与  $R_c$  密切相关, 可用来判定 GFA, 由此, 基于三特征温度(玻璃转变温度  $T_g$ , 晶化开始温度  $T_x$ , 液相温度  $T_l$ )的判定准则被提出并得到广泛应用, 包括:  $\Delta T_x = T_x - T_g$ <sup>[5]</sup>、 $T_{rg} = T_g / T_l$ <sup>[6,7]</sup>、 $H' = (T_x - T_g) / T_g$ <sup>[8]</sup>、 $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ <sup>[9]</sup>、 $\Delta T_l = T_l - T_x$ <sup>[10]</sup>、 $\Delta T_{rg} = (T_x - T_g) / (T_l - T_g)$ <sup>[11,12]</sup>、 $\alpha = T_x / T_l$ <sup>[13]</sup>、 $\beta = T_x / T_g + T_g / T_l$ <sup>[13]</sup>、 $\delta = T_x / (T_l - T_g)$ <sup>[14]</sup>、 $\varphi = T_g / T_l ((T_x - T_g) / T_g)^a$ <sup>[15]</sup>、 $\gamma_m = (2T_x - T_g) / T_l$ <sup>[16]</sup>、 $\beta_Y = T_x T_g / (T_l - T_x)^2$ <sup>[17]</sup>、 $\zeta = T_g / T_l + (T_x - T_g) / T_x$ <sup>[18]</sup>、 $\omega = T_g / T_x - 2T_g / (T_g + T_l)$ <sup>[19]</sup>、 $\theta = (T_x + T_g) / T_l ((T_x - T_g) / T_l)^a$ <sup>[20]</sup>、 $\omega_2 = T_g / (2T_x - T_g) - T_g / T_l$ <sup>[21]</sup>、 $\omega_j = T_l (T_1 + T_x) / (T_x (T_l - T_x))$ <sup>[22]</sup>、 $\gamma_c = (3T_x - 2T_g) / T_l$ <sup>[23]</sup>、 $\beta' = T_g / T_x - T_g / (T_l \eta)$ <sup>[24]</sup>、 $\omega_B = (2T_x - T_g) / (T_l + T_x)$ <sup>[25]</sup>、 $G_p = T_g (T_x - T_g) / (T_l - T_x)^2$ <sup>[26]</sup>、 $\chi = (T_x - T_g) / (T_l - T_x) (T_x / T_l - T_x)^a$ <sup>[27]</sup>、 $\gamma_n = (5T_x - 3T_g) / T_l$ <sup>[28]</sup>、 $\varpi = (T_x - T_g) T_g T_x / (T_l - T_x)^3$ <sup>[29]</sup>、 $k = T_g T_x T_l (T_x - T_g) / (T_l - T_x)^4$ <sup>[30]</sup>

和  $G-FAS = T_x / T_l + (T_x - T_g) / (T_l - T_g)$ <sup>[31]</sup>。另一方面, 对于 GS 而言, 虽然人们的关注热度没有 GFA 高, 但其重要性并不亚于 GFA。如通过加热玻璃制备光纤过程中, 如果玻璃过冷液相区  $\Delta T_x$  宽度太小, 则在控制纤维时保证不被晶化变得很困难。上述准则中的约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  准则只考虑了降温过程的 GFA, 而对升温过程的 GS 却没有涉及, 相反, 玻璃过冷液相区  $\Delta T_x$  准则只考虑了升温过程的 GS, 却没有考虑降温过程的 GFA。尽管 GFA 和 GS 对于部分金属玻璃体系具有相同特征, 但是, 根据 Weinberg 所述<sup>[32]</sup>, 它们是相互独立的 2 个概念, 如对某些合金体系, GFA 随 GS 的减小而增大。从降温过程的 GFA 来看, 试图增大  $T_g$  而增大 GFA, 而从升温过程的 GS 而言, 试图增大  $T_x$  而减小  $T_g$ , 从而增大玻璃过冷液相区宽度以提高其稳定性。理论上, 便产生了 GFA&GS 与  $T_g$  之间的矛盾(即  $T_g$  是越大越好还是越小越好)。基于此, 本研究从升温 and 降温 2 个过程出发, 得到由特征温度  $T_g$  衍生出的 2 个分别反映 GFA 和 GS 的复特征温度参数, 由此推导出评价 GFA&GS 的准则并进行修订, 对其广泛应用性与其他准则进行比较和评估。

## 1 实验

收稿日期: 2021-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(51971103, 51861021); 甘肃省重点研发计划(20YF8GA052)

作者简介: 李晓诚, 男, 1983 年生, 博士生, 讲师, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: lixc@lut.edu.cn

采用文献[33]作者基于 5 种测量或估算  $R_c$  的方法考虑后仔细收集和甄选出的 65 种具有特征温度值和  $R_c$  值的各类金属玻璃（包括大块金属玻璃、传统金属玻璃和边缘金属玻璃， $\text{SiO}_2$  作为最好的玻璃形成体也包括在内）、文献[34]中的 23 种氧化物玻璃和 31 种有机化合物玻璃形成体作为可靠的数据库。分析反映 GFA 的参数  $R_c$  及反映 GS 的参数  $T_{xg}$  与基于特征温度的判定准则  $c$  之间的线性相关性，即：

$$c(T_g, T_x, T_l) = A - B \log_{10} R_c \quad (1)$$

其中， $A$  和  $B$  为常数。

应用 Origin 软件进行线性拟合，得出线性回归方程和决定系数  $R^2$ ，从而计算出：

$$R_c = R_0 \exp[-(\ln R_0 / c_0) c] \quad (2)$$

式中， $R_0$  和  $c_0$  为常数， $R_0$  表示  $c$  值为零时材料的临界冷却速率，即  $R_0 = 10^4 \text{ K/s}$ ，而  $c_0$  为  $R_c = 1 \text{ K/s}$  时材料对应的  $c$  值，即  $c_0 = A/B$ 。

## 2 分析

如前所述 GFA&GS 与  $T_g$  之间产生矛盾，分析其原因可能是  $T_g$  作为三特征温度之一是比较特殊的参数，分别从不同角度定义如下<sup>[35]</sup>：（1）过冷熔体停止保持内平衡状态的温度；（2）当过冷熔体的粘度达到  $10^{13} \sim 10^{15} \text{ Pa s}$  时的温度；（3）把  $10^{-6}$  作为刚能觉察到结晶相的体积分数值，以上定义都是从降温过程描述的，但实际中的  $T_g$  是在加热过程中测量的，所以用  $T_g$  描述 GFA&GS 时应从降温和升温 2 个过程来考虑。又根据 Weinberg 所述<sup>[32]</sup>， $T_g$  单独不能反映玻璃本身形成能力或晶化趋势的任何信息，既然如此，可将  $T_g$  分别与降温相关的  $T_l$  和升温相关的  $T_x$  相结合，从而衍生出 2 个复特征温度参数分别描述 GFA 和 GS（如图 1 所示）：（1）由  $T_g$  与  $T_l$  组合衍生出了高温熔体过冷液相区（ $\Delta T_g = T_l - T_g$ ，或约化玻璃转变温度  $T_{rg}$ ）反映降温过程 GFA， $T_g$  越大越好，如图 1 降温箭头所示；（2）由  $T_g$  与  $T_x$  组合衍生出了玻璃过冷液相区  $\Delta T_x$ （或晶玻比  $T_{xg} = T_x / T_g$ ）反映升温过程 GS， $T_g$  越小越好，如图 1 升温箭头所示。从而，采用三特征温度描述 GFA&GS 时，其中  $T_g$  作为特征参数不单独出现，而是以  $T_l - T_g$ （或  $T_{rg}$ ）和  $T_x - T_g$ （或  $T_{xg}$ ）形式的复特征温度参数同时出现分别反映降温过程 GFA 和升温过程 GS，如图 1 复特征温度参数三角形竖边所示。

### 2.1 降温过程 GFA 和升温过程 GS

图 2 为 TTT 曲线示意图及本研究提出的  $G_{T_g}$  准则各组成项柱状图。从降温过程的玻璃形成而言，如  $R_c$  所示，特征温度  $T_l$  反映了高温液体本身的稳定性，其值越小，高温液体越稳定，冷却过程形成非晶的  $R_c$  越小，GFA 越强，从而得到单特征温度  $T_l$  与 GFA 之间的

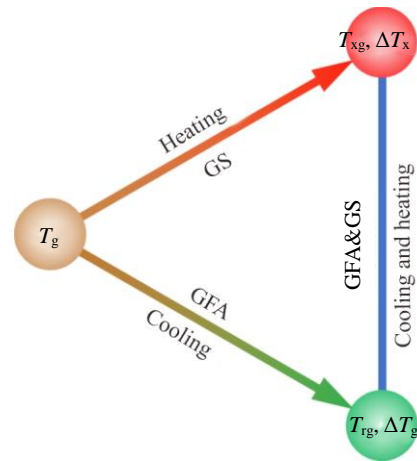


图 1 由  $T_g$  衍生的复特征温度参数三角形

Fig.1 Triangle of GFA&GS composed of complex characteristic temperatures derived from  $T_g$

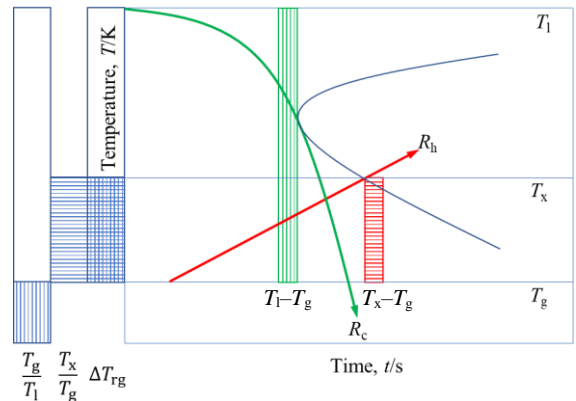


图 2 TTT 曲线示意图及  $G_{T_g}$  准则各组成项柱状图

Fig.2 Schematic TTT diagram showing the correlation between  $R_c$ ,  $R_h$  and characteristic temperatures. The columns on the left side of TTT curve show the components of  $G_{T_g}$  criterion. The proportion of the shaded part in each column reflects the value size of each component item, and the right columns indicate the two supercooled liquid regions, i.e., the supercooled liquid region of glass and the supercooled liquid region of melt

关系，即：

$$GFA(T_l)_{1-TEMP} \propto 1/T_l \quad (3)$$

这里需要说明的是，用  $n$ -TEMP ( $n=1, 2, 3$ ) 表示的 1、2、3 温度参数分别指描述 GFA 和 GS 的参数中包含有 1、2、3 个特征温度。

对  $T_g$  和  $T_l$  结合后的复特征温度参数  $T_l - T_g$ （或  $T_g / T_l$ ），由于  $T_g$  升高使得高温熔体过冷液相区越窄（或  $T_g / T_l$  增大），稳定的高温液体便可以以更低的  $R_c$  穿过较窄的“危

险”区域而形成非晶，GFA 增强，从而得到  $T_g$  和  $T_1$  相结合的复特征温度参数  $T_1-T_g$ (或  $T_g/T_1$ )与 GFA 之间的关系，即：

$$GFA(T_g)_{2-TEMP} \propto T_g/T_1(\text{或 } 1/(T_1-T_g)) \quad (4)$$

从升温过程的 GS 而言，如  $R_h$  所示，特征温度  $T_x$  反映了玻璃本身抑制晶化的能力，其值越大，玻璃越稳定，加热过程中不容易被晶化，从而便有更宽的温度和时间窗口进行实际应用及生产加工，从而得到单特征温度  $T_x$  与 GS 之间的关系，即

$$GS(T_x)_{1-TEMP} \propto T_x \quad (5)$$

由  $T_g$  和  $T_x$  结合后的复特征温度参数  $T_x-T_g$ (或  $T_x/T_g$ )， $T_g$  降低使得玻璃过冷液相区越宽(或  $T_x/T_g$  增大)，大的玻璃过冷液相区意味着玻璃可以在更宽的温度范围内存在而不被晶化，具有强的抑制形核和长大能力，GS 越强，从而得到  $T_g$  和  $T_x$  相结合的复特征温度参数  $T_x-T_g$ (或  $T_x/T_g$ )与 GS 之间的关系，即：

$$GS(T_g)_{2-TEMP} \propto T_x/T_g(\text{或 } T_x-T_g) \quad (6)$$

### 2.2 判定准则及修正

作为同时描述 GFA&GS 的判定准则，需将上述 2 个复特征温度参数所反映的 GFA 和 GS 相结合，从而形成由三温度参数所描述的 GFA&GS，即将式 (2) 及式 (4) 两式结合，得

$$G1(T_g)_{3-TEMP} \propto T_g/T_1+T_x/T_g \quad (7)$$

$$G2(T_g)_{3-TEMP} \propto (T_x-T_g)/(T_1-T_g) \quad (8)$$

其中，G1 和 G2 表示含有  $T_g$  的三温度参数同时描述 GFA 和 GS。式 (7) 中的 2 项分别反映 GFA 和 GS，式 (8) 同时反映 GFA&GS，缺少其一而单独描述 GFA&GS 并不全面，必须同时考虑，由此，将  $T_g$  反映 GFA&GS 的三温度参数 G1 和 G2 相结合，共同完整地反映 GFA&GS，即

$$G_{T_g} \propto (G1(T_g)_{3-TEMP}, G2(T_g)_{3-TEMP}) \quad (9)$$

从而得到 GFA&GS 判定准则，

$$G_{T_g} = T_g / T_1 + T_x / T_g + (T_x - T_g) / (T_1 - T_g) \quad (10)$$

在此要说明的是根据三温度参数 G1 和 G2 也可推导出其他形式，如， $(T_g/T_1+T_x/T_g)(T_x-T_g)/(T_1-T_g)$ (线性拟合决定系数  $R^2=0.736$ )，然而，上述的  $G_{T_g}$  表达形式简洁并且实验数据验证最为可靠。

为了更好地理解三特征温度对 GFA&GS 的影响及  $T_g$  衍生的复特征温度参数对  $G_{T_g}$  准则的影响，下面采用图 2 的 TTT 曲线及  $G_{T_g}$  准则各组成项柱状图进一步进行说明。降温过程中， $T_1$  降低和  $T_g$  升高会使  $T_1-T_g$  柱体缩短，从而  $G_{T_g}$  第 1 项  $T_g/T_1$  阴影面积增大，GFA 增强；升温过程中， $T_x$  升高和  $T_g$  降低会使  $T_x-T_g$  柱体伸长，从而  $G_{T_g}$  第 2 项  $T_x/T_g$  阴影面积增大，GS 增强，由于其值大于 1，图中所示即为玻璃过冷液相区宽度  $T_x-T_g$ 。上述描

述降温和升温过程的同时， $T_1-T_g$  柱体缩短和  $T_x-T_g$  柱体伸长使得第 3 项  $\Delta T_{rg}(=(T_x-T_g)/(T_1-T_g))$  阴影面积也随即增大，GFA&GS 增强。

为了进一步提高判定准则评价 GFA&GS 的准确性，从二温度参数和三温度参数对 GFA&GS 贡献均衡的角度对上述准则  $G_{T_g}$  进行修订。通过对 65 种金属玻璃的二温度参数  $T_g/T_1$  和  $T_x/T_g$  值及三温度参数  $\Delta T_{rg}$  值分析发现  $\Delta T_{rg}$  值相较  $T_g/T_1$  值普遍偏小，部分值相差近 1 个数量级，而  $T_x/T_g$  约为  $T_g/T_1$  值的 2 倍，如， $T_{rg}=0.246(\text{Ni})\sim(0.369\sim0.691)\sim0.726(\text{SiO}_2)$ 、 $T_{xg}=1(\text{Ni})\sim(1\sim1.197)\sim1.2(\text{SiO}_2)$  和  $\Delta T_{rg}=0(\text{Ni})\sim(0\sim0.407)\sim0.532(\text{SiO}_2)$ ，其中下限为 Ni 值，上限为  $\text{SiO}_2$  值。为此，试图对  $T_x/T_g$  附加系数及对  $\Delta T_{rg}$  数据进行指数修订以便同  $T_g/T_1$  值相近具有相同数量级，从而使  $G_{T_g}$  的 3 项  $T_g/T_1$ 、 $T_x/T_g$  和  $(T_x-T_g)/(T_1-T_g)$  对 GFA&GS 判定准则贡献均衡，不偏不倚。结果发现， $aT_x/T_g$ (当  $a\approx 0.5\pm 0.05$ )和  $\Delta T_{rg}^b$ (当  $b\approx 0.3\pm 0.03$ )与  $T_g/T_1$  值接近并为同一数量级， $(T_x/T_g)/2=0.5\pm 0.05\sim 0.6\pm 0.06$  和  $\Delta T_{rg}^{0.3}=0.25\pm 0.035\sim 0.83\pm 0.015$ ，从而得到修订后的，

$$G_{T_{gm}} = T_g / T_1 + (T_x / T_g) / 2 + [(T_x - T_g) / (T_1 - T_g)]^{0.3} \quad (11)$$

在此需要说明的是，传统金属玻璃（与大块金属玻璃相对）非晶形成能力较差，同时不易观测到玻璃过冷液相区  $T_x-T_g$ ，即没有明显的玻璃转变过程，致使  $G_{T_g}$  准则中第 3 项  $(T_x-T_g)/(T_1-T_g)$  为零而无意义(即  $T_g$  同时所反映的 GFA&GS 对判定准则无贡献)，与理论不符(观测不到并不代表不存在)，对此，将传统金属玻璃  $(T_x-T_g)/(T_1-T_g)$  值假定为比其他金属玻璃值缩小 1 个数量级（即为 0.01）而进行修订，以保证该项不为零而有意义，尽管其值非常小。

## 3 结果与讨论

### 3.1 判定准则有效性

为了检验本研究提出的  $G_{T_g}$  准则的有效性和广泛应用性，分别对准则从 GFA 和 GS 两方面进行可靠性评估。首先，从 GFA&GS 的第 1 个方面，即 GFA 来看，用  $R_c$  描述是再好不过了，好的准则应与  $R_c$  间的相关性近似线性，即， $c(T_g, T_x, T_1)=A-B\log_{10}R_c$ （其中  $c$  指准则， $A$  和  $B$  为常数），因此，采用线性回归及决定系数  $R^2$  来评价。图 3 为  $R_c$  与  $G_{T_g}$  及修订后的  $G_{T_{gm}}$  准则之间的关系图，线性回归分析结果（粗实线所示）显示准则与  $R_c$  间存在很强的线性相关性，可以分别表示为： $\log_{10}R_c = 23.30 - 11.92G_{T_g}$  和  $\log_{10}R_c = 14.20 - 7.97G_{T_{gm}}$ ，由此得出临界冷却速率表达式为： $R_c=R_0\exp[(-\ln R_0/c_0)c]=2.0\times 10^{23}\exp(-27.45G_{T_g})$ (其中， $R_0=2.0\times 10^2$  K/s， $G_{T_{g0}}=1.95$ )和  $R_c=1.6\times 10^{14}\exp(-18.35G_{T_{gm}})$ (其中， $R_0=1.6\times 10^{14}$  K/s，

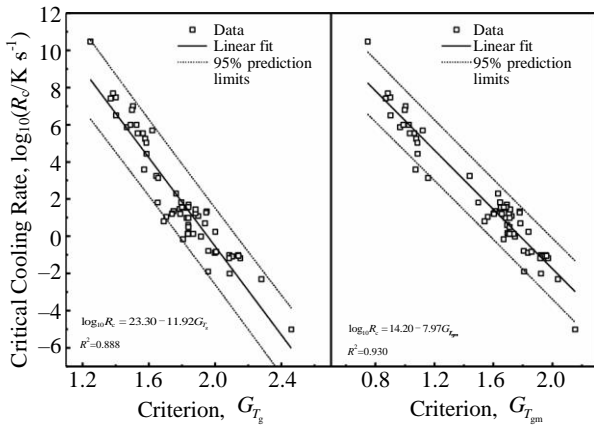


图 3  $G_{T_g}$ 和 $G_{T_{gm}}$ 准则与 GFA 指标  $\log_{10}R_c$  之间的相关性

Fig.3 Correlation between the criterion  $G_{T_g}$ , modified criterion  $G_{T_{gm}}$  and GFA indicator  $\log_{10}R_c$  for a wide range of metallic glasses

$G_{T_{gm0}}=1.78$ ), 决定系数  $R^2$  值可用于说明线性相关程度, 其值分别为 0.888 和 0.930, 为所有对比准则中的最高值, 如表 1 所示。另外, 较窄的 95% 预测带 (细虚线所示) 也说明了这一点。

其次, 本研究所提出的基于  $T_g$  的复特征温度参数准则是同时反映 GFA&GS 2 个方面的准则, 又因 GS 是与 GFA 关联但又相互独立的概念<sup>[32]</sup>, 因此, 进一步研究判定准则与 GS 之间的相关性是有必要的。接下来对现有的参数进行分析发现,  $T_x$  和  $T_x-T_g$  可以作为 GS 参数, 但是对于不同的金属玻璃系统而言没有可比性, 其他各 GS 参数, 如 $(T_x-T_g)/(T_1-T_x)$ <sup>[36]</sup>、 $(T_x-T_g)/T_1$ <sup>[37]</sup>、 $T_x/T_1$ <sup>[13]</sup> 等或多或少都融入了 GFA 的因素而不是单纯的 GS 参数, 综合分析得出单独反映 GS 的抑制晶化能力参数  $T_x$  或玻璃过冷液相稳定性参数  $T_x-T_g$  被  $T_g$  约化后的无量纲参数  $T_x/T_g$  为最直观有效的参数, 从本研究的复特征温度三角形也可以看出,  $T_x/T_g$  单独作为一个顶点来反映 GS。因此, 基于  $T_g$  的复特征温度参数准则作为判定 GFA&GS 的第 2 个方面稳定性的准则, 与描述 GS 的参数  $T_x/T_g$  之间的相关性, 如图 4 所示。同样地, 判定准则与  $T_x/T_g$  之间存在很强的线性相关性, 表示为:  $T_{xg} = 0.65 + 0.24G_{T_g}$  和  $T_{xg} = 0.84 + 0.16G_{T_{gm}}$ , 其  $R^2$  值也较

高, 分别为 0.786 和 0.826, 从后续研究可知, 也是所有对比准则中最高的, 说明以  $T_x/T_g$  作为 GS 指标时, 相较于其他准则, 该准则能可靠地描述 GS, 但其  $R^2$  值较 GFA 的  $R^2$  值低, 分析原因可能与 GS 指标的选取有关。

### 3.2 判定准则比较及在其他玻璃形成体中的应用

采用线性回归和决定系数  $R^2$  值的大小对所提出的准则在金属玻璃中的可靠性进行了评估。但是更进一步分析,  $R^2$  值没有给出边界条件的任何信息<sup>[33]</sup>, 因此, 评价一个好的准则, 评价标准不单单是  $R^2$  值, 还需要包含 Guo 等<sup>[33]</sup>所提出的 4 个条件: 无量纲、准则与  $R_c$  反相关、物理意义明确和满足边界条件。通过对现存的 27 个基于特征温度的准则进行分析, 最终得出: 对于无量纲情况,  $\Delta T_x$  和  $\Delta T_1$  被排除; 对于判定准则与  $R_c$  间反相关情况,  $\Delta T_1$ 、 $\omega$ 、 $\omega_2$  和  $\beta'$  被排除; 物理意义是否明确, 排除了  $\phi$ 、 $\theta$  和  $\chi$ ; 是否满足边界条件,  $\Delta T_x$ 、 $H'$ 、 $\Delta T_1$ 、 $\Delta T_{Tg}$ 、 $\delta$ 、 $\phi$ 、 $\beta_Y$ 、 $\omega$ 、 $\theta$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_1$ 、 $\beta'$ 、 $G_p$ 、 $\chi$ 、 $\varpi$  和  $k$  被排除。接下来, 对排除不满足上述 4 条件的 16 个准则之后剩余的 13 个准则 (包括本研究提出的  $G_{T_g}$  和  $G_{T_{gm}}$ ) 进行对比分析, 同时对判定准则在其他类玻璃形成物中的广泛应用性进行讨论。表 1 为不同准则对 65 种金属玻璃、23 种氧化物玻璃和 31 种有机化合物玻璃形成液 GFA 和 GS 决定系数  $R^2$  之间的对比, 这里要说明的是  $\gamma_n$ <sup>[28]</sup> 并没有给出其具体推导过程, 只是依照  $\gamma_m$  和  $\gamma_c$  准则而赋予  $\gamma_n=(AT_x-BT_g)/T_1$  中的常数  $A$  和  $B$  的值为 5 和 3, 其物理意义并不明确, 有待进一步商榷, 尽管  $R^2$  值大于 0.9 为 0.908。

从表 1 中可以看出, 对 65 种金属玻璃统计而言, 不论 GFA 还是 GS, 修订后的  $G_{T_{gm}}$  准则最优,  $R^2$  值均为最高, 对于 GFA,  $R^2$  值大于 0.9 的参数还有  $\beta$ 、 $\gamma_m$ 、 $\gamma_c$ 、 $\omega_B$ 、 $\gamma_n$  和  $G-FAS_m$ , 说明其线性相关性也较强仅次于修订后的  $G_{T_{gm}}$  准则。对于 GS, 相关性较 GFA 普遍降低,  $R^2$  值大于 0.8 的准则除修订后的  $G_{T_{gm}}$  外,  $G-FAS_m$  也较高为 0.807, 说明该准则用来描述以  $T_x/T_g$  指标作为 GS 时与修订后的  $G_{T_{gm}}$  准则相当, 也较为可靠, 其余  $R^2$  值均小于 0.8, 尤其是  $T_{Tg}$  最小为 0.224, 也可以认为其与 GS 无线性相关性, 这也表明由于  $T_{Tg}$  为单独描述 GFA 而非 GS 的参数, 故与作为 GS 指标的  $T_x/T_g$  相关性极差。

对 31 种有机化合物非晶形成体, 修订后的  $G_{T_{gm}}$  准则

表 1 基于特征温度且满足 4 条件的 13 种判定准则与 GFA 和 GS 相关性比较

Table 1 Comparison of determination coefficient  $R^2$  between 13 characteristic temperature-based criteria satisfied 4 conditions and GFA & GS for 65 metallic glasses, 31 cryoprotective solutions and 23 glassy oxides

	Items	$T_{Tg}$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma_m$	$\zeta$	$\gamma_c$	$\omega_B$	$\gamma_n$	G-FAS	G-FAS <sub>m</sub>	$G_{T_g}$	$G_{T_{gm}}$
$R^2$ (GFA)	65 metallic glasses	0.646	0.882	0.846	0.900	0.901	0.896	0.908	0.912	0.908	0.878	0.925	0.888	0.930
	31 cryoprotective solutions	0.547	0.879	0.854	0.886	0.868	0.885	0.858	0.875	0.864	0.830	0.876	0.835	0.878
$R^2$ (GS)	23 glassy oxides	0.809	0.787	0.889	0.763	0.771	0.863	0.575	0.586	0.673	0.772	0.567	0.641	0.798
	65 metallic glasses	0.224	0.596	0.504	0.668	0.669	0.622	0.761	0.713	0.722	0.717	0.807	0.786	0.826

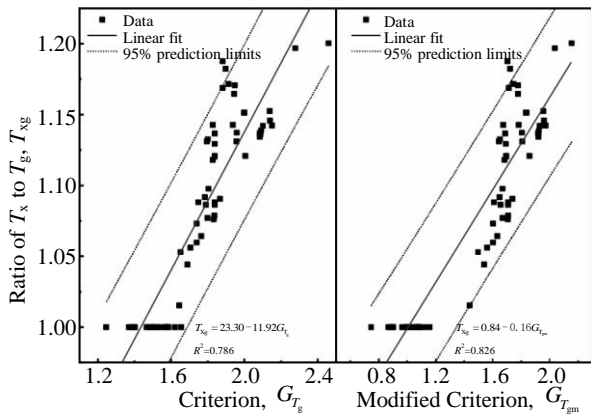


图 4  $G_{T_g}$ 和 $G_{T_{gm}}$ 准则与GS指标 $T_{xg}$ 之间的相关性

Fig.4 Correlation between the criteria $G_{T_g}$ , modified criteria  $G_{T_{gm}}$  and GS indicator  $T_{xg}$  for a wide range of metallic glasses

与GFA相关性也较高,  $R^2$ 值为0.878, 低于 $\beta$ 、 $\zeta$ , 与 $\gamma$ 系列准则水平相当, 其线性拟合方程为,  $\log_{10}R_c = 8.39 - 3.58G_{T_{gm}}$  ( $R^2 = 0.878$ ) 发现方程表达式与上述金属玻璃的不相同, 分析其原因可能与不同种类非晶物质其特征温度的定义不尽相同或DSC分析时采用不同加热速度有关。

对23种氧化物玻璃, 修订后的 $G_{T_{gm}}$ 准则与GFA相关性虽不如上述金属玻璃强, 但相比于其他准则( $\alpha$ 、 $\zeta$ 和 $T_{rg}$ 的 $R^2$ 值较 $G_{T_{gm}}$ 大),  $R^2$ 值也较高, 为0.798, 分析原因可能仍与不同种类非晶物质其特征温度的定义不尽相同有关, 另外, 所采用的数据量有限, 相对金属玻璃而言较少, 从而引起其统计偏差较大。

综上, 通过线性回归分析, 结果显示高的 $R^2$ 值意味着准则与GFA&GS相关性较强, 说明本研究所提出的基于 $T_g$ 衍生的复特征温度参数准则以及进一步从二温度参数和三温度参数对判定准则的均衡贡献角度修订的准则在同时满足可靠的判定准则的4个条件下, 不仅可以判定金属玻璃的GFA, 而且也适用于不同种类的其他非晶形成物, 同时, 对于采用 $T_x/T_g$ 指标衡量GS时,  $G_{T_g}$ 准则同样适用, 因此, 此准则在评判GFA&GS具有广泛应用性。

## 4 结论

1) 从降温过程GFA和升温过程GS出发, 基于 $T_g$ 衍生出的2个复特征温度参数 $T_1-T_g$ (或 $T_g/T_1$ )和 $T_x-T_g$ (或 $T_x/T_g$ ), 构建出同时反应GFA和GS的复特征温度参数三角形。

2) 提出同时反应GFA和GS的判定准则 $G_{T_g} = T_g/T_1 + T_x/T_g + (T_x - T_g)/(T_1 - T_g)$ , 并从二温度参数和三温度参数对准则贡献均衡的角度进行了修订:

$$G_{T_{gm}} = T_g/T_1 + (T_x/T_g)/2 + [(T_x - T_g)/(T_1 - T_g)]^{0.3}$$

3) 通过对不同玻璃体系(金属玻璃、氧化物玻璃和有机化合物玻璃形成体)的应用和不同准则间的对比, 得出基于复特征温度参数准则具有广泛的应用性, 特别是修订后的 $G_{T_{gm}}$ 准则对于金属玻璃的GFA和GS判定上, 表现最优。

## 参考文献 References

[1] Wang W H. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(45): 4524  
 [2] Li C Y, Zhu F P, Ding J Q *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(10): 3353  
 [3] Zhao Yanchun(赵燕春), Mao Ruipeng(毛瑞鹏), Xu Congyu(许丛郁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1841  
 [4] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(3): 487  
 [5] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1993, 156-158: 473  
 [6] Turnbull D. *Contemporary Physics*[J], 1969, 10(5): 473  
 [7] Lu Z P, Tan H, Ng S C *et al. Scripta Materialia*[J], 2000, 42(7): 667  
 [8] Saad M, Poulain M. *Materials Science Forum*[J], 1987, 19-20: 11  
 [9] Lu Z P, Liu C T. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(13): 3501  
 [10] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X *et al. Materials Science and Technology*[J], 2003, 19(7): 973  
 [11] Xiao X S, Fang S S, Wang G M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 376(1-2): 145  
 [12] Zhang Haifeng(张海峰), Ding Bingzhe(丁炳哲), Hu Zhuangqi(胡壮麒). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(11): 1131  
 [13] Mondal K, Murty B S. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2005, 351(16-17): 1366  
 [14] Chen Q J, Shen J, Zhang D L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 433(1-2): 155  
 [15] Fan G J, Choo H, Liaw P K. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2007, 353(1): 102  
 [16] Du X H, Huang J C, Liu C T *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2007, 101(8): 086 108  
 [17] Yuan Z Z, Bao S L, Lu Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 459(1-2): 251  
 [18] Du X H, Huang J C. *Chinese Physics B*[J], 2008, 17(1): 249  
 [19] Long Z L, Wei H Q, Ding Y H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 475(1-2): 207  
 [20] Zhang G H, Chou K C. *Journal of Applied Physics*[J], 2009, 106(9): 094 902  
 [21] Zhang P, Wei H Q, Wei X L *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355(43-44): 2183

- [22] Ji X L, Pan Y. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(5): 1271
- [23] Guo S, Liu C T. *Intermetallics*[J], 2010, 18(11): 2065
- [24] Dong B S, Zhou S X, Li D R *et al.* *Progress in Natural Science-Materials International*[J], 2011, 21(2): 164
- [25] Błyskun P, Maj P, Kowalczyk M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 625: 13
- [26] Tripathi M K, Ganguly S, Dey P *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2016, 118: 56
- [27] Long Z L, Liu W, Zhong M *et al.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2018, 132(3): 1645
- [28] Xiong J, Zhang T Y, Shi S Q. *MRS Communications*[J], 2019, 9(2): 576
- [29] Deng R J, Long Z L, Peng L *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 533: 119 829
- [30] Ren B Y, Long Z L, Deng R J. *Computational Materials Science*[J], 2021, 189: 110 259
- [31] Li X C, Kou S Z, Li C Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2021, 134: 107 201
- [32] Weinberg M C. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1994, 167(1-2): 81
- [33] Guo S, Lu Z P, Liu C T. *Intermetallics*[J], 2010, 18(5): 883
- [34] Lu Z P, Liu C T. *Intermetallics*[J], 2004, 12(10-11): 1035
- [35] Hui Xidong(惠希东), Chen Guoliang(陈国良). *Bulk Metallic Glasses(块体非晶合金)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 40
- [36] Hrubý A. *Czechoslovak Journal of Physics B*[J], 1972, 22(11): 1187
- [37] Ouchetto M, Elouadi B, Parke S. *Physics and Chemistry of Glasses*[J], 1991, 32(1): 22

## Glass-Forming Ability and Stability Criterion Based on Complex Characteristic Temperature Parameters Derived from $T_g$

Li Xiaocheng<sup>1</sup>, Kou Shengzhong<sup>1,2</sup>, Fu Xiaoqiang<sup>1</sup>, Li Chunling<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** A triangle of complex characteristic temperature parameters derived from glass transition temperature  $T_g$  was constructed from two perspectives of the glass-forming ability (GFA) in cooling process and glass stability (GS) in heating process. According to two complex characteristic temperature parameters, a GFA & GS criterion was derived and modified from the perspective of balanced contribution of two temperature parameters  $T_g/T_1$  and  $T_x/T_g$ , and the three temperature parameter  $(T_x-T_g)/(T_1-T_g)$  to the evaluation criterion:  $G_{T_g} = T_g/T_1 + T_x/T_g + (T_x-T_g)/(T_1-T_g)$  and  $G_{T_{gm}} = T_g/T_1 + (T_x/T_g)/2 + [(T_x-T_g)/(T_1-T_g)]^{0.3}$ . Through a large number of metallic glasses, oxide glasses and cryoprotectants, the reliability and efficiency of the criteria were verified and elaborated from GFA and GS in comparison with the current criteria based on characteristic temperatures. The results show that the new criteria have wide application in the evaluation of GFA & GS, especially the modified criterion has the best performance in the evaluation of GFA & GS of metallic glasses, and can be used as a reliable criterion.

**Key words:** metallic glasses; glass-forming ability; thermal stability; characteristic temperature

Corresponding author: Kou Shengzhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: kousz@lut.cn