



静电悬浮条件下液态锆的热物理性质与快速枝晶生长

王 磊, 胡 亮, 杨尚京, 魏炳波

(西北工业大学 应用物理系, 西安 710072)

摘 要: 利用静电悬浮实验技术研究 Zr 熔体的深过冷和枝晶生长动力学机制, 并测定了液态 Zr 的密度、黏度和表面张力等热物理性质。结果表明: 液态 Zr 的超过冷临界过冷度为 524 K(0.25 T_m), 平均比热为 41.03 J/(mol·K)。基于热平衡方程测定出液态 Zr 在 1752~2315 K 温度区间内的辐射率随温度升高而增大, 熔点处其值为 0.312。液态 Zr 的密度、黏度和表面张力均随温度降低呈上升趋势。同时, 通过高速 CCD 摄像方法测得纯 Zr 的枝晶生长速度随过冷度以幂函数形式增大, 在最大过冷度 376 K(0.18 T_m)处, 枝晶生长速度达到 48 m/s。此外对其凝固组织的研究发现, 随着过冷度的增大, 纯 Zr 的凝固组织显著细化且趋于均匀, 微观硬度也随之增高。

关键词: 液态锆; 静电悬浮; 深过冷; 热物理性质; 枝晶生长

文章编号: 1004-0609(2018)-09-1816-08

中图分类号: TG 146.4

文献标志码: A

金属材料凝固过程中的枝晶生长特性直接决定了材料的微观组织, 而硬度、强度和塑性等力学性能与凝固组织密切相关, 因此研究枝晶生长机制对制备性能优异的材料具有重要意义^[1-4]。相较于常规凝固手段, 快速凝固技术可使液态金属的枝晶生长速度显著提高, 实现凝固组织的细化, 已成为材料制备的一种新途径^[5]。过冷度作为枝晶生长的驱动力, 研究其与生长速度的关系有助于揭示快速凝固过程中的枝晶生长动力学机制。目前, 可采用电磁悬浮^[6]、声悬浮^[7]、气动悬浮^[8]和静电悬浮^[5]等无容器处理技术使材料获得深过冷状态。其中, 静电悬浮(ESL)具有悬浮稳定性高、没有外场扰动和视野开阔等优点, 适用于快速凝固过程的动力学机制研究^[5, 9-12]以及液态金属热物理性质的精确测定^[13-15]。

在 Zr-Ti、Zr-Nb 等核反应堆材料和 Zr 基非晶合金中, Zr 元素都是其中重要的溶剂组元^[16-18]。因此, 精确测定液态 Zr 的热物理性质以及研究其深过冷快速凝固条件下的枝晶生长机制是十分必要的。本文作者通过静电悬浮实验技术测定了液态 Zr 的辐射率、密度和黏度等热物理性质, 分析凝固组织的演变规律及其力学特性, 并采用高速 CCD 摄像技术和 LKT/BCT 快速枝晶生长模型对深过冷 Zr 熔体的枝晶生长动力学机制进行研究。

1 实验

采用超高真空(10^{-5} Pa)静电悬浮无容器处理技术实现了纯 Zr 的深过冷与快速凝固。不同直径的试样由纯度为 99.95%的金属 Zr 在电弧炉中熔炼而成。实验过程中, 利用波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光结合位置探测器定位样品, 并通过负反馈算法根据样品的位置信息实时调整加载在电极上的电压以保证试样稳定悬浮在上下电极中间^[19]。采用中心波长为 1070 nm 的 SPI SP300 光纤激光器加热熔化试样, 同时利用 CellaTemp PA40 红外测温仪实时测定试样温度, 并通过熔点校准。关闭激光器后, 真空环境中 Zr 熔体自然冷却。冷却过程中, 试样图像由黑白 CCD 相机结合紫外背景技术进行采集, 用于 Zr 熔体的形变分析以及热物理性质的测定。试样再辉凝固过程中, 利用 Redlake HG100K 高速 CCD 相机拍摄固液界面的迁移过程。

实验结束后, 将不同过冷度下凝固的静电悬浮试样镶嵌抛光腐蚀, 腐蚀剂为 1 mL HF+3 mL HNO₃+6 mL C₃H₆O₃(乳酸), 并采用 Phenom Pro 扫描电子显微镜分析微观组织演变规律。此外利用 HXD-2000TMC/LCD 维氏硬度仪测定凝固组织的微观硬度。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51327901, 51401169, 51271150)

收稿日期: 2017-07-24; 修订日期: 2018-04-10

通信作者: 魏炳波, 教授, 博士; 电话: 029-88431669; Email: bbwei@nwpu.edu.cn

2 结果与分析

2.1 液态 Zr 向超过冷状态逼近

静电悬浮条件下纯 Zr 的温度-时间曲线如图 1(a) 所示。加热过程中, 在温度 1136 K 附近发生固态相变, 由 α -Zr 相转变成 β -Zr 相。当温度达到熔点时会出现熔化平台, 试样完全熔化成液态后, 温度进一步升高。

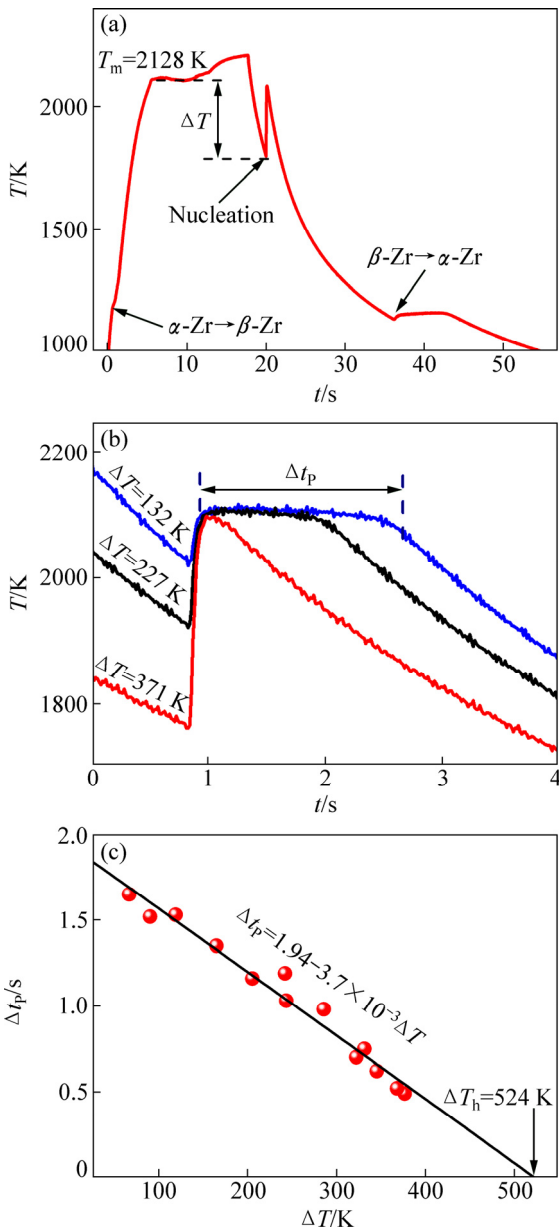


图 1 静电悬浮条件下纯 Zr 的熔凝过程特点
Fig. 1 Melting and solidification characteristics of pure Zr under ESL condition: (a) Temperature-time profile; (b) Cooling curve of solidification process; (c) Solidification plateau time versus undercooling

过热数秒, 关闭激光, 试样通过辐射冷却。当过冷度 ΔT 达到一定程度时, 由晶体形核生长引起的再辉现象发生, 试样温度在极短时间内升高到熔点附近。随后出现由剩余液相结晶产生的热平衡凝固平台。由图 1(b) 可知, 当过冷度 $\Delta T = 60\text{ K}$ 时, 凝固平台时间 $\Delta t_p = 1.73\text{ s}$ 。而当过冷度 ΔT 增大到 376 K ($0.18T_m$) 时, Δt_p 缩短至 0.44 s 。因此, 过冷度越大, 凝固平台越短。若凝固平台消失, 则说明 Zr 熔体在再辉过程中完全凝固, 所获得的过冷度就是超过冷临界过冷度 ΔT_h 。

图 1(c) 给出了凝固平台时间 Δt_p 与过冷度 ΔT 之间的关系, 延长拟合直线至 $\Delta t_p = 0$, 可得超过冷临界过冷度 $\Delta T_h = 524\text{ K}$ ($0.25T_m$)。利用相同方法, RHIM 等^[20] 曾测得 ΔT_h 约为 360 K , 然而其过冷度只在 $230 \sim 330\text{ K}$ 之间分布。本实验的过冷度区间得到进一步拓展, 分布于 $50 \sim 376\text{ K}$, 因此测定的超过冷临界过冷度具有更高精度。 ΔT_h 又与熔化焓 ΔH_m 和液态平均摩尔定压热容 $C_{p,m,L}$ 有以下关系: $\Delta T_h = \Delta H_m / C_{p,m,L}$ 。纯 Zr 的熔化焓 ΔH_m 约为 21.5 kJ/mol ^[21], 可导出其液态平均摩尔定压热容 $C_{p,m,L} = 41.03\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。ARBLASTER^[22] 采用相图计算方法得到纯 Zr 熔点处的液态比热为 $39.92\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, 本实验结果与其相比高了 2.7% 。

2.2 液态 Zr 的热物理性质

静电悬浮条件下, 熔体形状由于重力和电场力的作用并不能维持严格的球形, 如图 2(a) 所示, 这对液态金属热物理性质的测定有显著影响。为了研究实验过程中熔体的形变, 需先对采集到的试样图像进行数值化处理。提取试样边界, 如图 2(b) 所示, 并用六阶勒让德方程拟合出边界 $R(\theta)$:

$$R(\theta) = \sum_{n=0}^6 c_n P_n^0(\cos \theta) \quad (1)$$

式中: $P_n^0(\cos \theta)$ 是 n 阶勒让德多项式, c_n 是拟合系数。熔体的形变由形变指数 Ω 来表征:

$$\Omega = \frac{R_v - R_h}{R_h} \quad (2)$$

式中: R_h 、 R_v 分别是 θ 为 0° 和 90° 时 $R(\theta)$ 的值。

基于以上方法计算得到熔体形变指数 Ω 随温度的变化如图 2(c) 所示。直径 (D) 2 mm 的 Zr 液滴 Ω 值在 $0.39\% \sim 1.02\%$ 区间内分布, 且不随温度变化, 这说明直径 2 mm 液滴保持了很好的球状形态。直径 3 mm 液滴的 Ω 值分布在 $2.71\% \sim 4.20\%$ 之间, 形变程度比直径 2 mm 熔体大。当直径增大到 4 mm 时, Ω 值进一步增大, 分布于 $5.26\% \sim 6.76\%$ 之间。这是由于试样尺

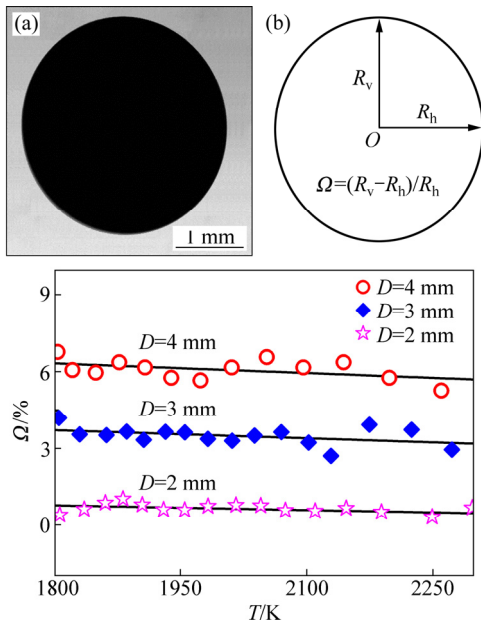


图2 静电悬浮状态下纯 Zr 液滴的形变分析
Fig. 2 Deformation investigation of Zr droplets under ESL condition: (a) Zr droplet with 3 mm diameter; (b) Droplet boundary extracted by numerical algorithm; (c) Deformation index versus temperature of various droplet diameters

寸增大后，表面张力的作用变弱，试样在重力和电场力的拉伸下发生形变。同时由形变引起的受力不均会造成液滴旋转，引起 Ω 值上下浮动。

从以上分析中可知，静电悬浮条件下，直径 2 mm 的 Zr 液滴几乎没有形变，而随着直径的增大，熔体形变逐渐增大。因此，对于液态 Zr 热物理性质的测定，选取直径 2 mm 的试样更适合。通过直径 2 mm 的试样，可对液态 Zr 的密度、辐射率、表面张力和黏度进行精确测定。

图3(a)所示为测定的液态和固态 Zr 密度随温度的变化。由图3可知，纯 Zr 在液态($\rho_L, \text{g/cm}^3$)和固态($\rho_S, \text{g/cm}^3$)的密度都随温度升高线性减小，它们的函数关系分别为

$$\rho_L = 6.14 - 2.82 \times 10^{-4}(T - T_m) \quad (3)$$

$$\rho_S = 6.26 - 2.95 \times 10^{-4}(T - T_m) \quad (4)$$

式中： T 为热力学温度； T_m 是纯 Zr 的熔点，为 2128 K。在熔点处，液态 Zr 的密度为 6.14 g/cm^3 ，温度系数为 $-2.82 \times 10^{-4} \text{ g/(cm}^3 \cdot \text{K)}$ 。测得的固态 Zr 密度比液态的略大，熔点处的值为 6.26 g/cm^3 ，温度系数为 $-2.95 \times 10^{-4} \text{ g/(cm}^3 \cdot \text{K)}$ 。

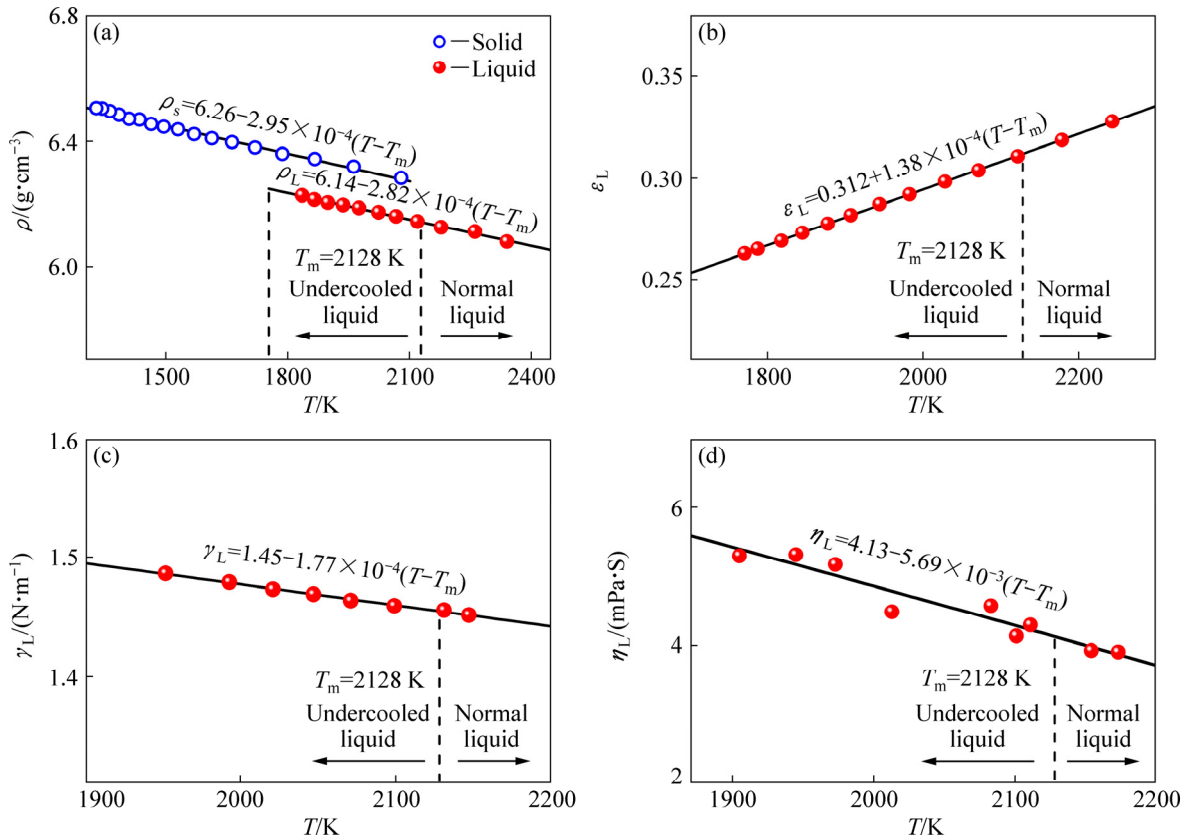


图3 静电悬浮条件下测定的纯 Zr 热物理性质
Fig. 3 Thermophysical properties of pure Zr measured by ESL technique: (a) Density; (b) Hemispherical total emissivity; (c) Surface tension; (d) Viscosity

PARADIS 等^[23]通过静电悬浮方法测得液态 Zr 在熔点处的密度为 6.21 g/cm^3 , 温度系数为 $-2.7 \times 10^{-4} \text{ g/(cm}^3 \cdot \text{K)}$, 本实验结果与其十分接近, 熔点处密度仅相差 1.1%。

关闭加热激光后, 真空环境中悬浮 Zr 液滴只通过辐射散热, 由热平衡方程得出辐射率 ε_L 的表达式为

$$\varepsilon_L = \frac{mC_{p,m}R_c}{MA\sigma(T^4 - T_0^4)} \quad (5)$$

式中: m 为试样质量; $C_{p,m}$ 为摩尔定压热容; $R_c = -dT/dt$ 为冷却速率, 可由温度曲线得出; M 为摩尔质量; A 为试样表面积; σ 为 Stefan-Boltzmann 常数; T_0 为环境温度。对于质量已知的 Zr 液滴, 由式(5)可建立辐射率与比热的关系^[24]。根据超过冷临界过冷度已得到纯 Zr 的液态平均摩尔定压热容 $C_{p,m,L}$ 为 $41.03 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 因此测定出 Zr 液滴的辐射率随温度的变化为

$$\varepsilon_L = 0.312 + 1.38 \times 10^{-4}(T - T_m) \quad (6)$$

由式(6)可知, 液态 Zr 的辐射率随着温度升高线性增大, 温度系数为 $1.38 \times 10^{-4}/\text{K}$ 。在熔点处, 其值为 0.312。ISHIKAWA 等^[23]测得纯 Zr 熔点处辐射率的值为 0.318, 本实验结果与其相符。

静电悬浮实验中, 液态金属的表面张力和黏度可由液滴振荡法测得^[25]。孤立液滴的特征振荡频率与其表面张力相关, 即

$$\omega_n^2 = n(n-1)(n+2) \frac{\gamma_L}{\rho_L r_0^3} \quad (7)$$

式中: ω_n 是液滴的 n 阶特征振荡频率; γ_L 是液滴的表面张力; r_0 是当液滴为理想球形时的半径。在悬浮电压上叠加正弦激励信号, 调节激励信号的振幅和频率, 当其频率与熔融悬浮试样的本征振荡频率接近时会引起试样的共振, 且熔体以二阶轴对称方式振荡。通过光电二极管采集试样振荡过程中的光亮度变化, 对信号进行傅里叶变换, 即得到试样的二阶共振频率, 利用式(7), 计算出试样的表面张力。移除激励信号后, 由于黏度的作用, 悬浮熔体的振荡振幅会衰减, 一定时间后, 振荡消失, 同理用光电二极管记录下试样振荡衰减过程的信号, 可得到衰减时间常数 τ , 而黏度(η)与 τ 的关系为

$$\eta = \frac{5\tau}{\rho_L r_0^2} \quad (8)$$

图 3(c)所示为测定的液态 Zr 的表面张力(γ_L , N/m)随温度的变化, 其函数关系为

$$\gamma_L = 1.45 - 1.77 \times 10^{-4}(T - T_m) \quad (9)$$

由式(9)可知, 熔点处液态 Zr 的表面张力为 1.45 N/m , 温度系数为 $-1.77 \times 10^{-4} \text{ N/(m} \cdot \text{K)}$ 。随着温度的降低, 纯 Zr 的表面张力线性增大。黏度的测定结果如图 3(d)所示, 液态 Zr 的黏度(η_L , mPa·s)随着温度降低而增大, 具体关系为

$$\eta_L = 4.13 - 5.69 \times 10^{-3}(T - T_m) \quad (10)$$

熔点处液态纯 Zr 的黏度为 $4.13 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, ISHIKAWA 等^[23]对液态纯 Zr 的黏度也进行了测量, 熔点处其结果为 $4.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 与之相比, 本实验结果偏小。

2.3 深过冷条件下的快速枝晶生长

深过冷液态纯金属的枝晶生长过程主要由热扩散控制。利用高速 CCD 相机可以拍摄到再辉过程中试样表面的固液界面迁移, 如图 4(a)~(f)所示, 并由此测定出枝晶生长速度。图中暗色部分为过冷液态 Zr, 明亮区域为固态 Zr, 随着时间推移, 固态体积分数逐渐增多。对纯 Zr 而言, 从过冷熔体中生长出的枝晶由具有 BCC 结构的 Zr 相构成, 且生长方向为(1 0 0)。图 4(g)所示为测得的枝晶生长速度(v , m/s)随过冷度的变化, 可见枝晶生长速度随过冷度的升高显著增大。在 $50 \sim 376 \text{ K}$ 的过冷度范围内, 枝晶生长速度从 0.06 m/s 增大到 48 m/s , 其与过冷度之间符合幂函数关系:

$$v = 7.15 \times 10^{-4} \Delta T^{1.88} \quad (11)$$

LIPTON 等^[26]通过求解旋转抛物型枝晶前沿的温度场和浓度场, 并引入固液界面临界稳定性条件建立了 LKT 自由枝晶生长模型。在充分考虑非平衡界面动力学作用后, BOETTINGER 等^[27]将其发展为 LKT/BCT 快速枝晶生长模型, 适用于深过冷熔体的枝晶生长动力学分析。LKT/BCT 模型建立了过冷度 ΔT 、枝晶顶端半径 R 和生长速度 v 之间的关系。对于纯金属, 过冷度由以下 3 个部分组成:

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_k \quad (12)$$

式中: ΔT_t 为热过冷度; ΔT_r 为曲率过冷度; ΔT_k 为动力学过冷度; 要获得给定过冷度下生长速度的唯一解还必须加上顶端半径 R 的限定条件:

$$R = \frac{\Gamma / \sigma^*}{P_t \xi_t \Delta H_m / C_{p,m}} \quad (13)$$

式中: Γ 为 Gibbs-Thomson 系数; σ^* 是稳定性常数; P_t 是热 Peclet 数; ξ_t 为热稳定性函数。计算所用纯 Zr 的物性参数在表 1 中给出。

利用 LKT/BCT 枝晶生长模型计算出的生长速度随过冷度的变化如图 4(g)中虚线所示。当过冷度小于

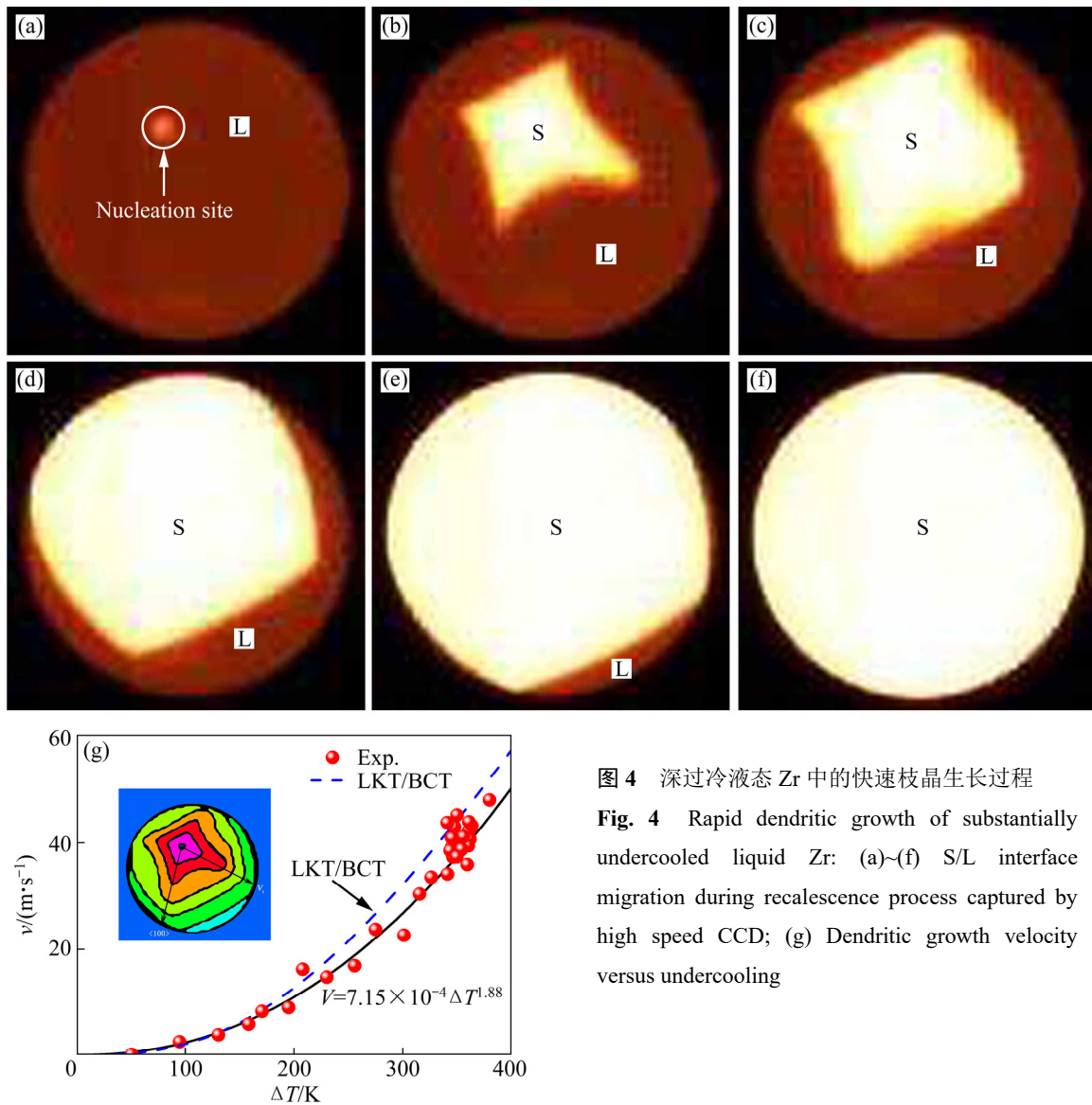


图4 深过冷液态 Zr 中的快速枝晶生长过程

Fig. 4 Rapid dendritic growth of substantially undercooled liquid Zr: (a)~(f) S/L interface migration during recalescence process captured by high speed CCD; (g) Dendritic growth velocity versus undercooling

表1 计算所用纯 Zr 的物性参数

Table 1 Physical parameters of pure Zr used in calculations

Parameter	Value	Source
T_m/K	2128	Ref. [22]
$\Delta H_m/(J \cdot mol)$	21500	Ref. [21]
$C_{p,m,L}/(J \cdot mol \cdot K^{-1})$	41.03	This work
$\Gamma/(10^{-7} K \cdot m)$	4.66	Ref. [28]
$\alpha/(10^{-6} m^2 \cdot s^{-1})$	9.89	Ref. [28]
$v_0/(m \cdot s^{-1})$	2000	Ref. [28]

210 K 时, 计算结果与实验结果一致。随着过冷度进一步增大, 计算的枝晶生长速度高于实验测定的结果, 且偏离程度越来越大。这是由于在计算过程中, 采用的是极限碰撞模型来分析过冷度对生长速度的影响。当过冷度大于 210 K 后, 熔体粘度指数型增大, 原子

扩散速度显著降低, 从而引起实际枝晶生长速度的增长趋势减缓, 而极限碰撞模型忽略了黏度的影响, 因此二者偏离程度越来越大。

2.4 凝固组织的演变规律与硬度分析

静电悬浮条件下金属的凝固过程属于深过冷快速凝固, 微观组织可得到显著细化, 从而改善材料的硬度、强度和耐磨等性能。图 5(a)和(b)所示分别为静电悬浮条件下过冷度 50 K 和 376 K 时的纯 Zr 试样的凝固组织。对比图 5(a)和(b)的凝固组织可以发现, 小过冷纯 Zr 的微观组织由生长方向不同的若干晶粒构成, 具有明显晶界, 而大过冷的凝固组织十分均匀且细密。这是因为小过冷条件下再辉后的凝固平台时间很长, 剩余液相凝固过程中释放的大量潜热会熔断初生 β -Zr 枝晶, 形成多个较大晶粒。而大过冷情况下, 熔体的

形核率显著提高, 且凝固过程中枝晶的快速生长易形成细密的高次分枝, 因此组织得以细化。凝固组织的微观硬度测定结果如图 5(c)所示, 静电悬浮条件下纯 Zr 凝固组织的微观硬度(H_V)随过冷度的增大而升高, 具体函数关系为

$$H_V = 94 + 0.07\Delta T \quad (14)$$

由上式可知, 静电悬浮条件下近平衡凝固的 Zr 样品的显微硬度为 94 HV。当过冷度达到 376 K 时, 凝固组织微观硬度增大为 121 HV, 因此, 静电悬浮条件下, 增大过冷度可提高纯 Zr 的微观硬度。

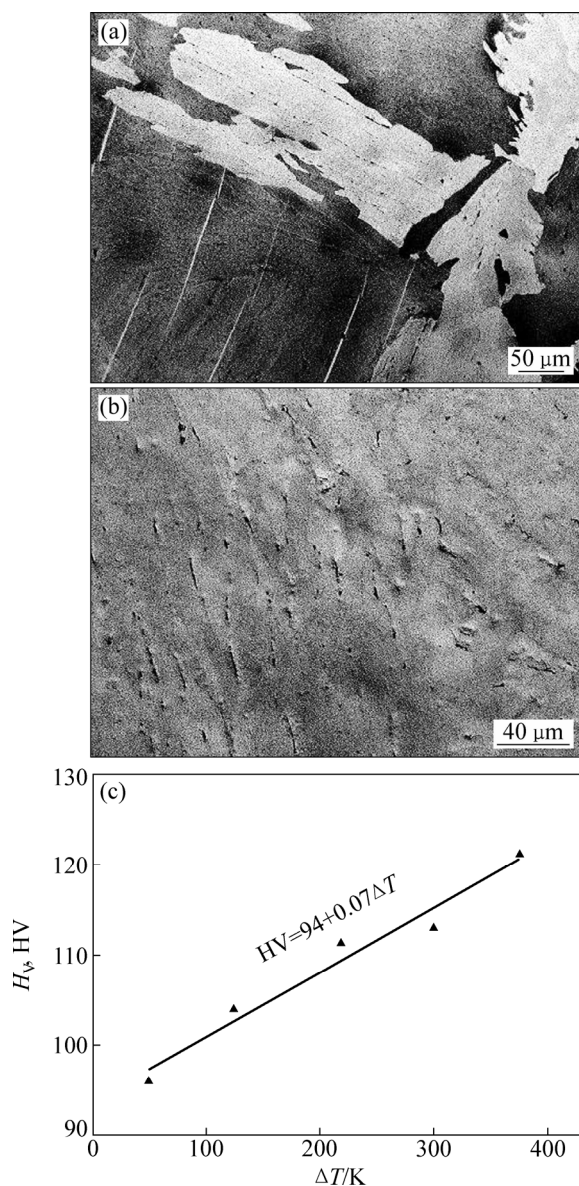


图 5 静电悬浮条件下纯 Zr 的凝固组织与显微硬度分析
Fig. 5 Microstructures characteristics and microhardness variation of pure Zr under ESL condition: (a) Microstructure at $\Delta T=50$ K; (b) Microstructure at $\Delta T=376$ K; (c) Microhardness versus undercooling

3 结论

1) 基于凝固平台时间与过冷度的关系, 测定出纯 Zr 的超过冷临界过冷度为 524 K ($0.25T_m$), 并导出其液态平均比热为 41.03 J/(mol·K)。

2) 实验测定了液态 Zr 的密度、黏度和表面张力。根据热平衡方程, 得出辐射率与温度的关系。液态 Zr 在 1752~2315 K 温度区间内的辐射率随着温度的升高而增大, 熔点处其值为 0.312。

3) 利用高速 CCD 相机拍摄再辉过程中试样表面的固液界面迁移, 测得深过冷液态 Zr 的枝晶生长速度随过冷度以幂函数形式增大, 在最大过冷度 376 K ($0.18T_m$)处, 枝晶生长速度达到 48 m/s。

4) 静电悬浮条件下, 随着过冷度的增大, 纯 Zr 的凝固组织显著细化且趋于均匀, 微观硬度也随之增大。

致谢

实验和分析过程中得到耿德路、吴宇昊和秦修培等同事的有益帮助, 在此一并致谢。

REFERENCES

- [1] AKAMATSU S, BOTTIN-ROUSSEAU S, FAIVRE G, BRENER E A. Scaling theory of two-phase dendritic growth in undercooled ternary melts[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(10): 105502.
- [2] 皮锦红, 潘冶, 吴继礼, 张露, 贺显聪. 新型铜基块体非晶合金 $\text{Cu}_{55-x}\text{Zr}_{37}\text{Ti}_8\text{In}_x$ 的制备及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(10): 2989–2993.
 PI Jin-hong, PAN Ye, WU Ji-li, ZHANG Lu, HE Xian-cong. Preparation and properties of novel Cu-based bulk metallic glasses $\text{Cu}_{55-x}\text{Zr}_{37}\text{Ti}_8\text{In}_x$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(10): 2989–2993.
- [3] BOGNO A, NGUYEN-THI H, REINHART G, BILLIA B, BARUCHEL J. Growth and interaction of dendritic equiaxed grains: In situ characterization by synchrotron X-ray radiography[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(4): 1303–1315.
- [4] 夏瑱超, 王伟丽, 翟翟, 李志强, 魏炳波. 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的快速凝固组织演变机制[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 711–719.
 XIA Zhen-chao, WANG Wei-li, ZHAI Wei, LI Zhi-qiang, WEI Bing-bo. Microstructural evolution mechanism of rapidly solidified ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 711–719.
- [5] HU Liang, WANG Wei-li, YANG Shang-jing, LI Liu-hui, GENG

- De-lu, WANG Lei, WEI Bing-bo. Dendrite growth within supercooled liquid tungsten and tungsten-tantalum isomorphous alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(8): 085901.
- [6] OKRESS E, WROUGHTON D, COMENETZ G, BRACE P, KELLY J. Electromagnetic levitation of solid and molten metals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1952, 23(5): 545–552.
- [7] XIE Wen-jun, CAO Cong-de, LÜ Yong-jun, WEI Bing-bo. Levitation of iridium and liquid mercury by ultrasound[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(10): 104304.
- [8] WEBER J R, HAMPTON D S, MERKLEY D R, REY C A, ZATARSKI M M, NORDINE P C. Aero-acoustic levitation: A method for containerless liquid-phase processing at high temperatures[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1994, 65(2): 456–465.
- [9] QUIRINALE D G, RUSTAN G E, KREYSSIG A, GOLDMAN A I. Synergistic stabilization of metastable Fe₂₃B₆ and γ -Fe in undercooled Fe₈₃B₁₇[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(24): 241906.
- [10] LEE S, WI H S, JO W, CHO Y C, LEE H H, JEONG S Y, KIM Y I, LEE G W. Multiple pathways of crystal nucleation in an extremely supersaturated aqueous potassium dihydrogen phosphate (KDP) solution droplet[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(48): 13618–13623.
- [11] KUMAR M V, KURIBAYASHI K, NAGASHIO K, ISHIKAWA T, OKADA J, YU J, YODA S, KATAYAMA Y. Real-time X-ray diffraction of metastable phases during solidification from the undercooled LuFeO₃ melt by two-dimensional detector at 1 kHz[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(19): 191905.
- [12] HU Liang, YANG Shang-jing, WANG Lei, ZHAI Wei, WEI Bing-bo. Dendrite growth kinetics of β Zr phase within highly undercooled liquid Zr-Si hypoeutectic alloys under electrostatic levitation condition[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(16): 164101.
- [13] GANGOPADHYAY A K, BLODGETT M E, JOHNSON M L, VOGT A J, MAURO N A, KELTON K F. Thermal expansion measurements by X-ray scattering and breakdown of Ehrenfest's relation in alloy liquids[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(19): 191907.
- [14] MAURO N A, BLODGETT M, JOHNSON M L, VOGT A J, KELTON K F. A structural signature of liquid fragility[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5616.
- [15] LI Liu-hui, HU Liang, YANG Shang-jing, WANG Wei-li, WEI Bing-bo. Thermodynamic properties and solidification kinetics of intermetallic Ni₇Zr₂ alloy investigated by electrostatic levitation technique and theoretical calculations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(3): 035902.
- [16] STOLPE M, KRUZIC J, BUSCH R. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass[J]. *Acta Materialia*, 2014, 64: 231–240.
- [17] HSU H C, WU S C, SUNG Y C, HO W F. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488(1): 279–283.
- [18] 孙琳琳, 王军, 寇宏超, 唐 斌, 李金山, 张平祥. Ni 在过冷液态 Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ 非晶合金中的扩散行为[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(5): 1171–1175.
- SUN Lin-lin, WANG Jun, KOU Hong-chao, TANG Bin, LI Jin-shan, ZHANG Ping-xiang. Diffusion behavior of Ni in Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ bulk metallic glass within supercooled liquid region[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(5): 1171–1175.
- [19] HU Liang, WANG Hai-peng, LI Liu-hui, WEI Bing-bo. Electrostatic levitation of plant seeds and flower buds[J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, 29(6): 064101.
- [20] RULISON A J, RHIM W K. A noncontact measurement technique for the specific heat and total hemispherical emissivity of undercooled refractory materials[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1994, 65(3): 695–700.
- [21] MARTYNYUK M, TSAPKOV V. Resistivity, enthalpy and phase-transitions of titanium, zirconium and hafnium during pulse heating[J]. *Russian Metallurgy*, 1974(2): 108–112.
- [22] ARBLASTER J. Thermodynamic properties of zirconium[J]. *Calphad*, 2013, 43: 32–39.
- [23] ISHIKAWA T, PARADIS P-F, ITAMI T, YODA S. Thermophysical properties of liquid refractory metals: comparison between hard sphere model calculation and electrostatic levitation measurements[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(17): 7912–7920.
- [24] HU Liang, LI Liu-hui, YANG Shang-jing, WEI Bing-bo. Thermophysical properties and eutectic growth of electrostatically levitated and substantially undercooled liquid Zr_{91.2}Si_{8.8} alloy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 621: 91–95.
- [25] SANSOUCIE M, ROGERS J, KUMAR V, RODRIGUEZ J, XIAO X, MATSON D. Effects of environmental oxygen content and dissolved oxygen on the surface tension and viscosity of liquid nickel[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2016, 37(7): 1–11.
- [26] LIPTON J, KURZ W, TRIVEDI R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1987, 35(4): 957–964.
- [27] BOETTINGER W, CORIELL S, TRIVEDI R. Rapid solidification processing: Principles and technologies IV[C]//MEHRABIAN R, PARRISH P A. Claitor's, Baton Rouge, LA, 1988: 13–53.
- [28] GALE W F, TOTEMEIER T C. *Smithells metals reference book (Eighth Edition)*[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004: 14-9–14-16.

Thermophysical properties and rapid dendritic growth of liquid zirconium under electrostatic levitation condition

WANG Lei, HU Liang, YANG Shang-jing, WEI Bing-bo

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The thermophysical properties and dendritic growth kinetics of undercooled liquid zirconium were investigated by electrostatic levitation method. The results show that the hypercooling limit and specific heat of liquid zirconium are determined to be 524 K($0.25T_m$) and 41.03 J/(mol·K), respectively, according to the relationship between undercooling and solidification plateau time. Meanwhile, the measured density, viscosity and surface tension of molten zirconium display a linear increase with the decrease of temperature. The hemispherical total emissivity of liquid zirconium is derived from the thermal equilibrium equation, which exhibits an increase tendency within the temperature range of 1752–2315 K. Besides, the dendritic growth velocity is experimentally measured by using a high speed camera according to the in-situ observation of S/L interface migration during recalescence, which agrees well with the theoretical prediction of LKT/BCT rapid dendritic growth model. The dendritic growth velocity shows a power increase relationship with undercooling, which reaches 48 m/s at the maximum undercooling of 376 K($0.18T_m$). In addition, the Vickers microhardness of rapidly solidified pure zirconium is derived as an increase tendency with enhanced undercooling.

Key words: liquid zirconium; electrostatic levitation; liquid undercooling; thermophysical property; dendritic growth

Foundation item: Projects(51327901, 51401169, 51271150) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-07-24; **Accepted date:** 2018-04-10

Corresponding author: WEI Bing-bo; Tel: +86-29-88431669; E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

(编辑 何学锋)