

特约专栏

镁合金铸造成形过程宏观/微观模拟

熊守美, 荆涛, 韩志强

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘要: 通过研究镁合金压铸过程中界面热, 采用热传导反算法确定压铸过程的界面换热系数, 研究镁合金压铸过程中工艺参数及凝固过程对铸件界面换热系数的影响规律, 建立镁合金压铸过程界面换热边界条件的处理模型, 以实现镁合金压铸过程中凝固过程的准确预测。通过实验研究镁合金压铸过程中凝固组织, 建立了镁合金压铸过程中形核模型。采用 CA 方法, 建立了镁合金枝晶生长模型, 以实现镁合金凝固组织的预测。采用相场方法研究了镁合金枝晶生长形貌。

关键词: 镁合金; 铸造成形; 宏观/微观模拟

中图分类号: TG244; O242 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)11-0055-08

Macro/Micro Modeling of Casting Process of Magnesium Alloys

XIONG Shoumei, JIN Tao, HAN Zhiqiang

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The interfacial heat transfer behavior in high pressure die casting (HPDC) process of magnesium alloy was firstly studied. The interfacial heat transfer coefficient (IHTC) was determined by the inverse heat transfer estimation method and the influence of the processing parameters and the solidification process on the IHTC of HPDC process was investigated. A thermal boundary condition model for the HPDC process of magnesium alloy was finally developed so that the solidification process of high pressure die cast magnesium alloys could be accurately predicted. Besides, a nucleation model of magnesium alloy for the HPDC process was established by experimentally studying the solidification microstructure of magnesium alloy HPDC process and the cellular automaton (CA) was used to model the crystal growth of magnesium alloys to predict the solidification structure. The three dimensional morphology of the dendrite growth of magnesium alloys was also studied by using phase field method.

Key words: magnesium alloys; casting process; macro/micro modeling

1 前言

镁合金铸造成形方法主要是高压铸造成形, 约 90% 的镁合金成形零件由高压铸造方法成形。高压铸造过程中铸件/铸型的界面传热对铸件凝固过程及模具热平衡过程具有重要影响, 同时也是实现镁合金压铸凝固过程模拟的关键边界条件, 是镁合金凝固组织模拟的重要基础。因此, 为实现镁合金压铸组织性能预测, 课题研究工作首先通过研究镁合金压铸过程中界面热, 建立镁合金压铸过程界面换热边界条件的处理模型, 以实现镁合金压铸过程中凝固过程的准确预测。通过实验研究镁合金压铸过程中凝固组织, 建立镁合金压铸过程中形

核模型。采用改进元胞自动机 (Cellular Automation, CA) 方法, 建立镁合金枝晶生长模型, 以实现镁合金凝固组织的预测。采用相场方法研究镁合金枝晶生长形貌。

2 国内外研究现状及发展趋势

2.1 镁合金压铸过程界面传热

压铸过程与普通铸造过程有着很多不同, 主要表现在: 压铸过程是大规模连续生产过程, 在压铸过程中液态金属首先进入压室, 经过低速压射阶段后, 液体金属以高速通过浇口进入型腔, 并在高压下凝固, 再经过开模、取件、喷涂及合模后, 开始下一循环, 因此, 影响压铸过程界面换热系数的关键因素主要为压铸工艺参数、铸件几何形状和铸件以及铸型材料等参数。

在铸造过程界面换热的研究中, 针对压铸过程的研究非常有限^[1-3], 很少有镁合金压铸过程界面换热系数研究的报道。同时, 对于压铸凝固过程中, 铸件凝固速度快,

收稿日期: 2010-09-30

基金项目: 国家 973 计划项目(2006CB605208); 国家 863 计划项目(2009AA03Z114)

通信作者: 熊守美, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师

用于求解边界条件的反算模型或方法与普通铸造过程有着很大的区别,为了保证反算结果的准确性,采用合理的数学模型以及选择有效的计算参数是非常重要的。

采用热传导反算法求解界面换热系数的准确性,在很大程度上取决于实验中温度测量的准确性,而精确地测量则受到测量仪器本身的制约,同时,精确地求解界面换热系数还受制于测量得到的温度数值是否满足特定条件下反算的要求。研究发现,求解压铸过程界面换热系数要综合考虑各方面的要求,在测量仪器准确性得以保证的前提下,温度采集频率一定要很高,否则会丢失压射之后温度迅速变化的相关信息,使得计算结果不够准确^[4]。同时,一定要有距离模腔表面很近的测温点的温度值,这样才能保证计算结果的稳定性和准确性。

Nelson^[5], Hong^[6]以及 Papai^[7]等进行了早期的关于压铸过程界面换热行为的研究,在实际的压铸机上进行了相关的实验,他们均采用在模具内部安插热电偶的方式进行测温,同时,根据插值或反算求解了换热系数或界面热流的值。近期, Dour^[8]以及 Hamasaiid 和 Dour^[9]等进行了较为系统的压铸实验,采用热传导反算法分别求解了 Al-12% Si 合金以及 A380 合金薄壁铸件和铸型之间的换热系数。研究发现:压铸过程界面换热系数在数值上要远高于普通铸造情况下对应的值,而且工艺参数对界面换热系数的影响只集中于换热系数的峰值,同时高的高速速度和低的初始铸型温度会导致高的换热系数峰值。Hamasaiid 和 Dour^[10]也进行了压铸实验,研究了合金 AZ91D 下的界面换热系数,他们分析了由于测温位置以及计算过程而引起的误差,同时其研究发现金属液冲击铸型表面所引起的压力以及高速速度等对界面换热系数的影响较大。

到目前为止,针对压铸过程界面换热系数的研究工作是相对较少的,而且关于界面换热系数的认识仅停留在铸件的一个位置上,而实际的铸件则一般都具有较为复杂的形状。文献中的相关工作也没有系统地研究合金成分对于换热系数的影响,同时,针对换热系数的研究也只停留在对实验以及计算结果的直观的理解上,并没有深入分析换热系数和铸件凝固过程之间的深层次关系。因此,设计压铸实验,针对换热系数进行较为系统的研究,深刻地理解换热系数的变化规律就成为了现阶段研究工作的一个重要课题。

2.2 镁合金 CA 方法组织模拟

由于镁合金具有密排六方的晶体结构特征,其枝晶形貌与具有面心立方(fcc)和体心立方(bcc)晶体结构金属的枝晶形貌有较大不同。在自由生长条件下,镁合金等轴晶在与 c 轴垂直的二维平面上的生长形貌,显示了类似雪花状的六重对称性特征,这一特征已经被实验所

证实。

在正方形网格上采用 CA 方法模拟枝晶生长时,会在 0° , 45° 和 90° 方向上引入枝晶生长的“伪动力学”(Artificial Kinetics);在很多 CA 模型中,借助这种“伪动力学”,模拟了具有四重对称特征的枝晶形貌,如具有体心立方和面心立方晶体结构金属的枝晶形貌。然而,在正方形网格下用 CA 方法模拟镁合金的枝晶形貌时,由于正交网格引入的这种“伪动力学”,使具有六重对称形貌的镁合金枝晶在 45° 和 90° 方向上的生长受到干扰,且在 60° 和 120° 方向上的生长受到阻碍。所以,由于在 45° 和 90° 方向上引入了“伪动力学”,使得在正方形网格下采用 CA 方法模拟具有六重对称性特征的镁合金枝晶形貌较为困难。

一些学者已经在采用 CA 方法模拟镁合金凝固过程枝晶形貌方面作出了探索性研究工作。Huo 等人^[11]采用基于形状函数的 CA 方法模拟了镁合金枝晶形貌演化。在该方法中,枝晶的轮廓被假设为某一几何形状并由一组数学函数来描述,即需要在模拟之前事先假定枝晶的形貌;枝晶不断长大的物理过程被转化为代表各个枝晶臂轮廓的几何形状不断扩大的数学描述。该方法避开了正方形网格带来的各向异性,具有模型简单、计算量低的优点;但该模型没有考虑二次以上的高次枝晶臂的生长。付振南等人^[12]通过设置特别的捕获规则,用改进 CA 方法模拟了镁合金枝晶生长。在该模型中,基于界面上的溶质守恒计算出固-液界面沿坐标轴方向上的速度分量,进而得到界面单元的固相率变化;在正方形网格下,通过捕获最近邻的全部 8 个单元和次近邻的 16 个单元中的 6 个单元,来体现镁合金枝晶形貌的六重对称性特征。该方法利用两层邻居单元的特殊捕获规则,在正方形网格下体现出了镁合金枝晶形貌的六重对称性特征,但是,该模型依然受到四方网格各向异性的影响,各枝晶臂之间的夹角仅近似为 $\pi/3^\circ$ 。

2.3 镁合金凝固微观组织相场模拟

在相场模拟的研究过程中,第一次把各向异性用于相场模型并且获得纯物质树枝状凝固模拟结果的是 Kobayashi^[13-14],随后该模型被扩展到三维尺度并且获得了较为真实的模拟结果,如图 1 所示。其后 Wheeler^[15]等在 Allen-Cahn 和 Cahn-Hilliard 热力学模型基础上将相场模型扩展到二元合金,Warren^[16]在 WBM 模型基础之上第一次模拟了 Al-Cu 合金的树枝晶,同时为了模拟三维的合金树枝晶开展了并行算法,第一次获得了真实的合金三维树枝晶模拟结果。由于相场参数是在尖锐界面下通过渐进分析获得的,Gibbs-Thomson 效应限制了相场的计算效率,后来 Karma 和 Rappel^[17]对相场模型进行薄

界面下(Thin Interface Limit)渐进分析表明,相场模型在扩散界面厚度大于毛细长度的条件下也是适用的,显著的提升了计算效率。在相场模型用于树枝晶的模拟过程中各向异性的引入对式样形貌的形成起到了重要的作用,

直到最近几年,研究者认为一个各向异性参数并不能很好的反映固-液界面的各向异性的真实生长情况,相场模拟^[18](如图 1 所示)和原子模拟的结果也说明了在立方晶系的合金中至少两个各向异性参数是需要的。

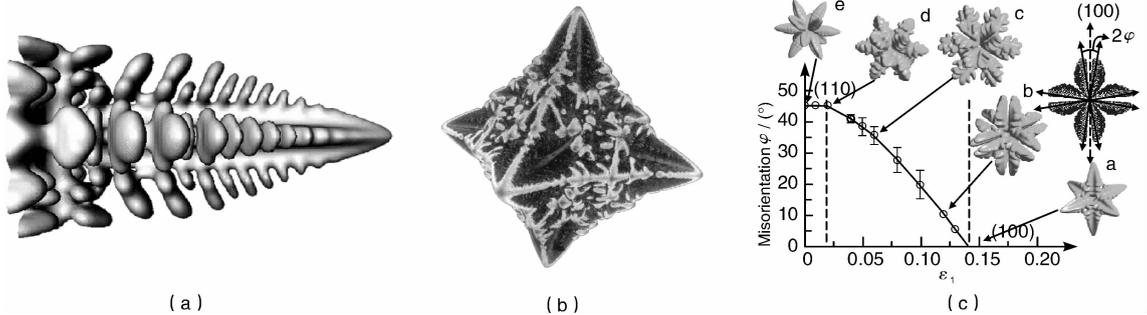


图 1 Kobayashi 模型 3D 定向树枝晶相场模拟结果(a), Warren 合金模型自由生长枝晶(b), 两个异性参数控制的相场模型模拟结果(c)

Fig. 1 Phase field simulation result of 3D directional dendrite morphology by Kobayashi model (a), free growth dendrite morphology by Warren alloy model (b), and phase field simulation result controlled by two anisotropic parameters(c)

因为相场法是在固-液界面尺度的模拟,使得计算网格步长非常小,并且在控制方程中涉及多个变量场,然而像温度场这样的变量场是不需要如此小的空间和时间步长的,而且相场的计算在远离固-液界面的区域是没有意义的,基于此 Provatas^[19]提出了自适应网格算法, Warren^[14]提出了通用的并行算法,以上的工作都扩展了相场模型的使用范围。由于大多数工程上使用的材料为多相、多晶组织,所以模拟各种复杂的相变过程及热力学现象更有意义,然后,对取向差或者说晶界问题的处理是一个较为复杂的问题。这方面的研究工作开始于 Kobayashi 和 Warren,他们在控制方程中添加了取向场方

程, Gránásy 的研究^[20]在国际上广受关注,他的多晶处理思路 and Kobayashi, Warren 的思想是一致的。在多元合金系的凝固微观组织模拟中,德国的 MIRESS 研究组的多晶、多相的相场变量思想及算法处理使得相场模型向工程应用迈进了大大的一步。然而,相场模型在密排结构的合金系中研究还不充分。目前, MIRESS 研究组^[21]在镁合金方面开展了相当多的相场模拟和实验研究,该模型在模拟三维晶粒的凝固过程方面(图 2)获得了较为真实的结果。然而其相场模型中对式样选择起到关键作用的各向异性函数模型有待验证,同时三维的多晶等轴凝固生长还没有获得很好的结果。

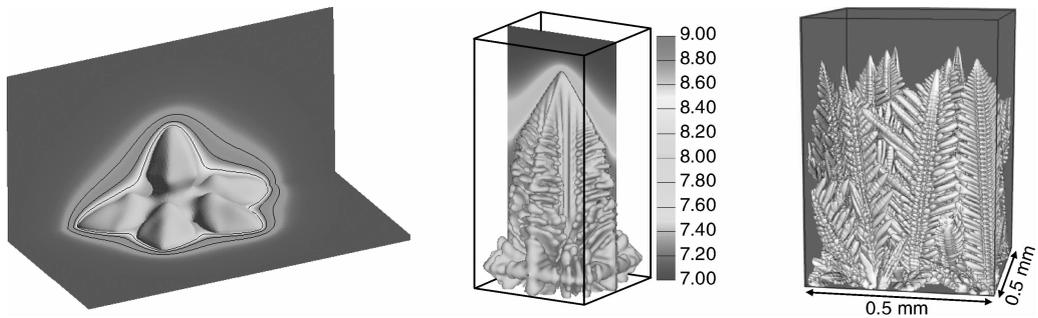


图 2 反映 cph 结构的三维 α -Mg 单晶及多晶相场模拟结果

Fig. 2 3D phase field simulation result of single crystal and polycrystal of α -Mg with cph structure

3 研究进展

3.1 镁合金压铸过程界面传热及凝固模拟

基于热传导反算法,建立了求解压铸过程界面热流

的反算模型,研究了计算参数及测温点位置对反算求解精度的影响,确定了最优反算计算参数及测温点位置的要求。图 3 为压铸过程界面传热的一维传热模型,图 4 为基于反算误差分析得到的测温点位置及反算时间步长

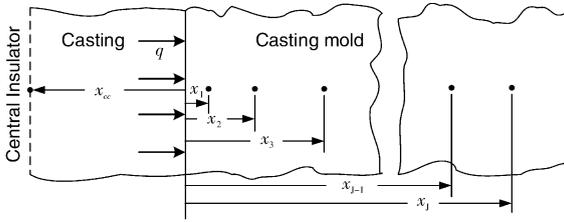


图3 一维传热模型

Fig. 3 One dimensional heat transfer model

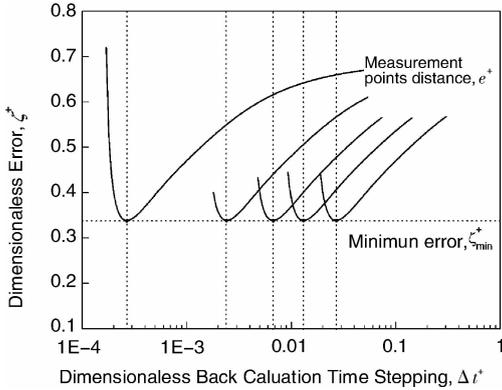


图4 不同测温点位置的反算法求解的误差分析

Fig. 4 Error analyses of inverse thermal estimation method of different temperature measurement locations

对热传导反算误差的影响。

设计了用于压铸过程铸件-铸型界面换热系数研究的“阶梯”铸件(如图5所示)和测温单元,系统地进行了压铸实验,准确地测量了不同合金及不同工艺条件下铸型内部的温度曲线。采用所建立的热传导反算模型,求解了不同合金及压铸工艺参数条件下的界面换热系数,图6为AM50合金典型测温曲线及热传导反算结果。

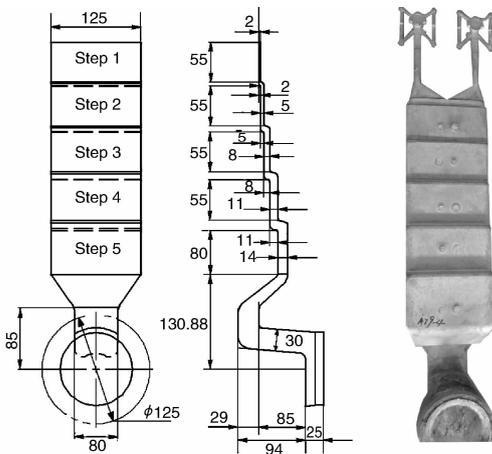


图5 用于压铸实验研究的阶梯铸件

Fig. 5 The step-shape casting used for die casting experiment

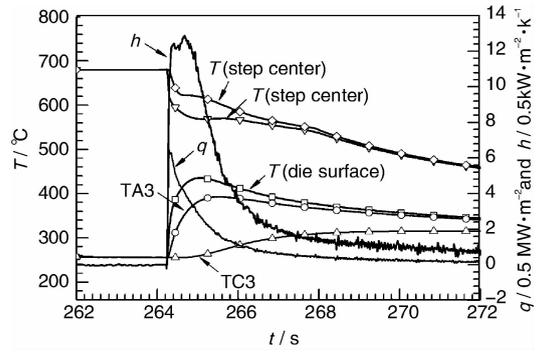


图6 AM50合金典型测温结果及热传导反算结果

Fig. 6 Typical temperature measurement results and inverse calculation results of AM50 alloy

系统研究了铸件壁厚、合金以及压铸工艺参数对换热系数的影响,建立了界面换热系数和铸件凝固分数(如图7所示),换热系数峰值和铸型初始表面温度(如图8所示)的函数关系。

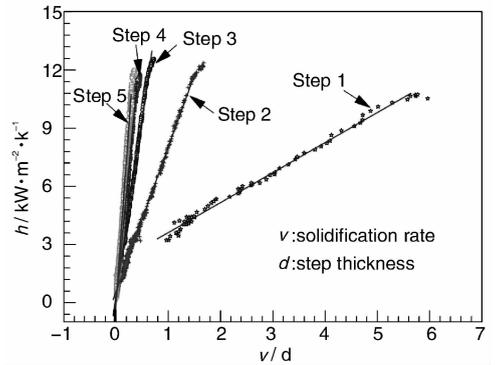


图7 AM50不同铸件厚度条件下凝固速率与界面换热系数的关系

Fig. 7 The relationship between the solidification rate and the interfacial heat transfer coefficient of different casting thicknesses of AM50

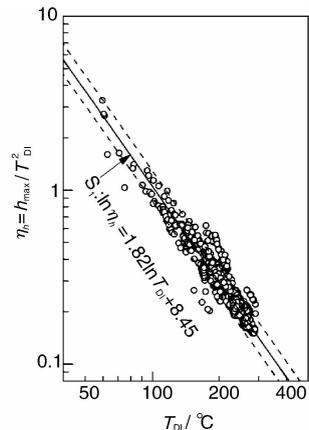


图8 AM50合金界面换热系数峰值与模具初始表面温度的关系

Fig. 8 The relationship between the peak value of interfacial heat transfer coefficient of AM50 and the initial die surface temperature

将界面换热系数分为初始升高、峰值维持、快速下降以及低值保持 4 个阶段，建立了压铸过程铸件 - 铸型边界条件设定模型(如图 9 所示)，并用于实际压铸件凝固过程模拟及模具热平衡分析。采用所开发的边界条件处理模型及热平衡分析软件对一汽铸造公司汽车方向盘压铸件(AM50 合金)在实际压铸生产过程中铸件凝固模具热平衡进行了模拟。图 10 显示了铸件第 1 个循环周期中铸件凝固过程温度变化。

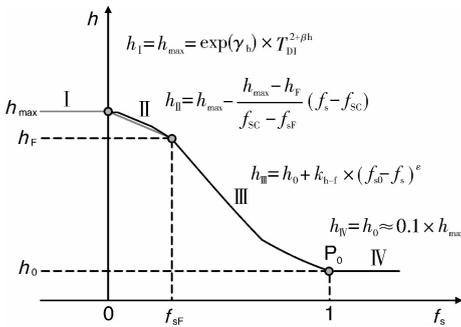


图 9 压铸过程界面换热系数边界条件设定模型

Fig. 9 The boundary-condition model of the interfacial heat transfer coefficient in die casting process

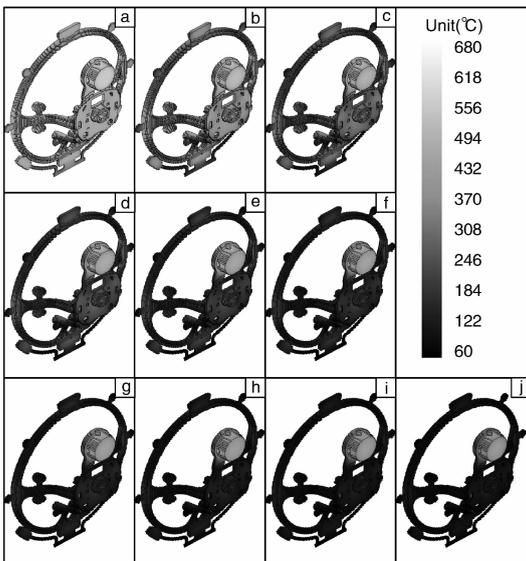


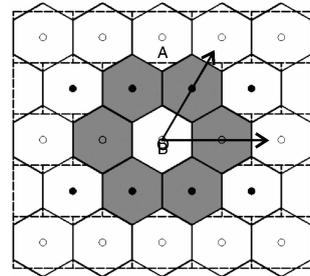
图 10 方向盘铸件第一个循环中温度随时间的变化，(a) ~ (j) 时间间隔为 0.9 s

Fig. 10 Temperature of the steering wheel casting at different time in the first cycle with the time interval of 0.9 sec from (a) to (j)

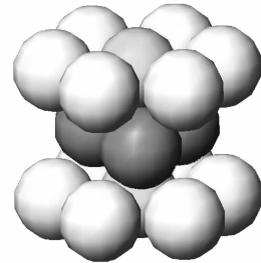
3.2 镁合金 CA 方法组织模拟

针对镁合金枝晶形貌的特点，本研究采用基于 2 套网格的 CA 方法，建立了模拟镁合金凝固过程枝晶形貌演化的二维和三维模型。在二维模型中，采用正六边形网格进行 CA 过程计算，采用四边形正交网格进行溶质

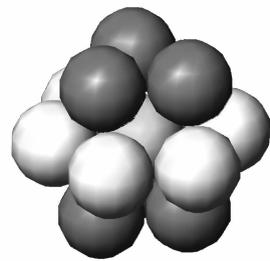
场计算；在三维模型中，CA 计算是在类似于密排六方空间点阵结构的三维空间单元布局上实现的，而溶质扩散方程计算在正六面体网格上进行。图 11 为二维和三维 CA 单元捕获规则的示意图。



(a)



(b)



(c)

图 11 二维(a)和三维(b)、(c) CA 单元的捕获规则示意图，(b)为相邻三层 CA 单元示意图，(c)为 CA 单元在三维空间捕获邻居单元的示意图

Fig. 11 Schematic diagram of capture rules of CA cells of two dimensional model (a) and three dimensional adjacent layers of CA cells (b) and three dimensional captured adjacent cells (c)

采用上述模型模拟计算了二维和三维条件下镁合金凝固过程中微观组织的演化。二维条件下 AZ91D 镁合金单个和多个等轴晶生长模拟，以及和实验金相照片的对比见图 12。从图 12a, c 中可以看到，随着一次枝晶臂的长大，镁合金枝晶形成具有规则六重对称特征的雪花状形貌；二次枝晶臂及高次枝晶臂生长的细节得到了良好的表现，且二次臂与一次臂间呈 60° 夹角；图 12 中模拟结果和实验结果的对比显示，两者的形貌吻合较好。二维条件下定向凝固多个柱状枝晶生长的模拟结果见图 13。

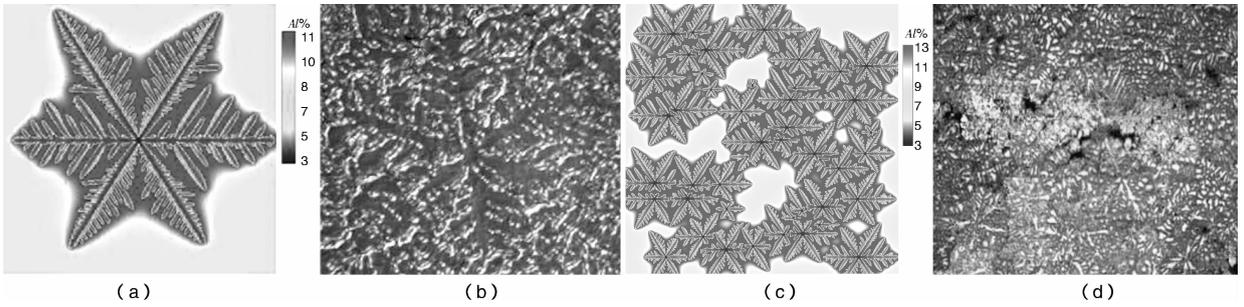


图 12 (a)和(b)AZ91D 镁合金单个等轴晶生长模拟结果和金相照片, (c)和(d)多个等轴晶生长模拟结果和金相照片

Fig. 12 Simulation results and metallographic photos of a single equiaxed crystal growth (a) (b) and poly-equiaxed crystals growth (c) (d) of AZ91D magnesium alloy

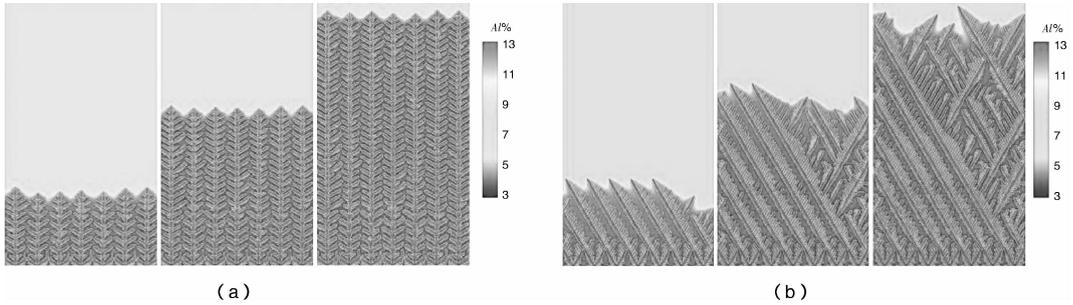


图 13 模拟得到的 AZ91D 镁合金定向凝固条件下柱状枝晶的生长, 枝晶生长方向与温度梯度方向夹角分别为(a)0 和(b) $\pi/3$

Fig. 13 Simulation results of the columnar dendritic growth of directionally solidified AZ91D magnesium alloy, the angle between the direction of the dendrite crystal growth and the direction of the temperature gradient is 0 (a) and $\pi/3$ (b)

三维条件下单个镁合金等轴晶的形貌演化如图 14 所示。从图 14a 可以看到, 在凝固初始阶段, 枝晶在与 c 轴垂直的生长基面上及沿 c 轴方向上的生长基面上都生长出一次枝晶臂, 各一次臂之间都呈 60° 夹角; 由于处于凝固早期, 二次枝晶臂还没有形成, 但一次枝晶臂上已经出现了二次枝晶臂的凸起。从图 14b 可以看到, 充分发展的等轴晶三维形貌中的一次枝晶臂上生长出了发达

的二次枝晶臂, 并且在二次枝晶臂上还出现了高次枝晶臂的凸起; 在与 c 轴垂直的生长基面上, 枝晶表现出了雪花状的六重对称性特征。在过一次臂轴线且与生长基面垂直的平面上也生长出二次臂, 并且所有的二次臂与一次臂都呈 60° 夹角。图 14c 为该枝晶溶质场的二维截面图。将此结果与图 14d 实验金相照片比较, 二者的吻合情况良好。

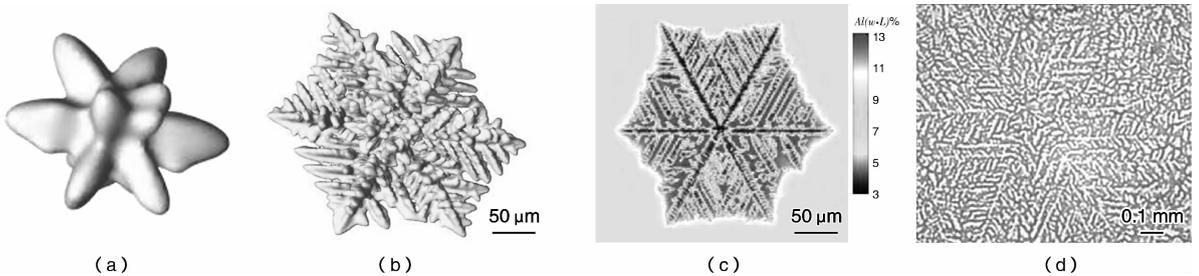


图 14 AZ91D 镁合金等轴晶形貌三维模拟结果。其中: (a)为凝固初始时期, (b)为充分发展的等轴晶, (c)为与 c 轴垂直的生长基面上枝晶二维溶质场示意图, (d)为 AZ91D 镁合金金属型试样的金相照片

Fig. 14 3D simulation results of an equiaxed crystal morphology of AZ91D magnesium alloy at the beginning of solidification (a) and fully developed crystal (b), schematic diagram of 2D solute field of dendrite crystal on the base plane perpendicular to the c -axis (c), and the metallographic photo of AZ91D sample of permanent mold casting process (d)

3.3 镁合金凝固微观组织相场模拟

基于对凝固理论、相场热力学基础及多晶凝固的相场

算法的认识, 建立了镁合金二维及三维相场模型、多晶凝固模型及其算法, 模拟了镁合金凝固过程中枝晶臂竞争生

长、颈缩、熔断、融合等现象，研究了参数的选取对镁合金枝晶生长的影响。图 15 为采用相场方法得到的镁合金

单个晶粒及多晶粒生长形貌的模拟结果及验证，图 16 为镁合金晶格点阵的两种生长模型及三维模拟结果。

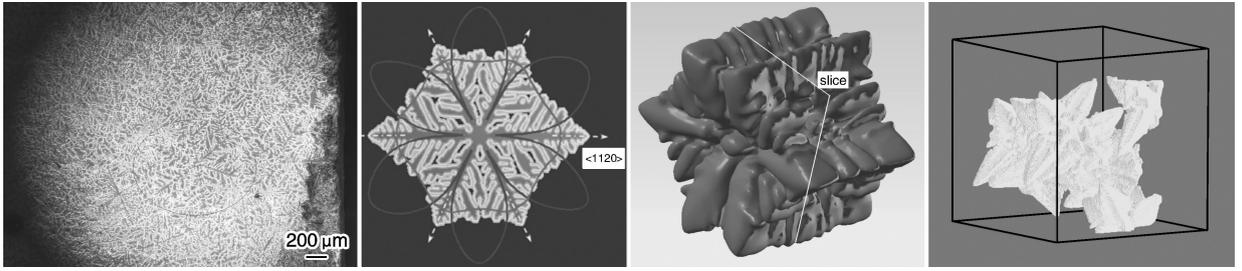


图 15 模拟结果的切片与金相试验的对比结果及多晶粒模拟结果

Fig. 15 Comparison of the sliced simulation result and the metallographic photo and simulation result of polycrystalline crystal.

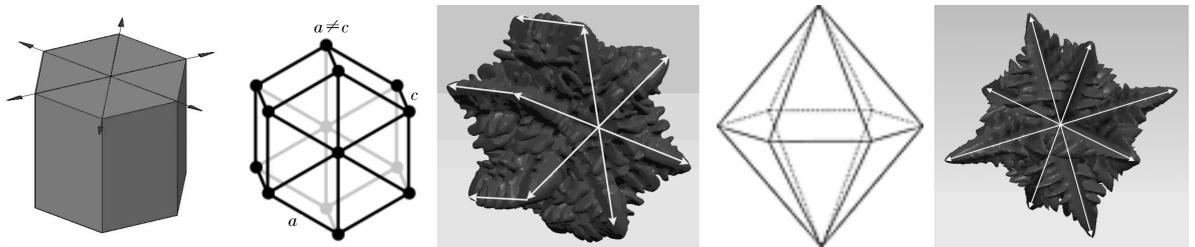


图 16 基于晶格点阵的两种生长模型及三维模拟结果

Fig. 16 Two growth models based on the crystal lattice and the 3D simulation result

4 结 语

镁合金铸造成形过程宏观/微观模拟是镁合金铸造成形过程研究的重要发展方向之一，本文综述了镁合金压铸过程凝固过程数值模拟、微观组织模拟的国内外研究现状及发展趋势，并结合作者的研究工作重点介绍了镁合金压铸过程铸件/铸型界面传热及镁合金微观组织模拟的研究进展。

采用热传导反算法，求解了压铸过程铸件/铸型界面换热系数，系统研究了压铸工艺参数对铸件/铸型界面换热系数的影响规律，建立了压铸过程铸件-铸型边界条件设定模型，并用于实际压铸过程凝固过程模拟及模具热平衡分析。

针对镁合金枝晶形貌的特点，本研究采用基于 2 套网格的 CA 方法，建立了模拟镁合金凝固过程枝晶形貌演化的二维和三维模型。在二维模型中，采用正六边形网格进行 CA 过程计算，采用四边形正交网格进行溶质场计算；在三维模型中，CA 计算是在类似于密排六方空间点阵结构的三维空间单元布局上实现的，而溶质扩散方程计算在正六面体网格上进行。

基于对凝固理论、相场热力学基础及多晶凝固的相场算法的认识，建立了镁合金二维及三维相场模型、多

晶凝固模型及其算法，模拟了镁合金凝固过程中枝晶臂竞争生长、颈缩、熔断、融合等现象，研究了参数的选取对镁合金枝晶生长的影响。

参考文献 References

- [1] El Mahallawy N A, Taha M A, Pokora E, *et al.* On the Influence of Process Variables on the Thermal Conditions and Properties of High Pressure Die-Cast Magnesium Alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, 73: 125 - 138.
- [2] Rosindale I K D. Steady State Thermal Model for the Hot Chamber Injection System in the Pressure Die Casting Process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, 82: 27 - 45.
- [3] Garza H, Miller R A. The Effects of Heat Released during Fill on the Deflections of Die Casting Dies[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142: 648 - 658.
- [4] Beckermann C, Viskanta R. Mathematical Modeling of Transport Phenomena during Alloy Solidification[J]. *Applied Mechanics Reviews*, 1993, 46: 1 - 27.
- [5] Broucuret S, Michrafay A, Dour G. Heat Transfer and Thermo-Mechanical Stresses in a Gravity Casting Die. Influence of Process Parameters[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 110: 211 - 217.
- [6] Carlson K D, Lin Z, Beckermann C. Modeling the Effect of Finite-Rate Hydrogen Diffusion on Porosity Formation in Aluminum al-

- loys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2007, 38B: 541–555.
- [7] Carlson K D, Lin Z, Hardin R A, et al. Modeling of Porosity Formation and Feeding Flow in Steel Casting [C]//In: Stefanescu D M, Jolly M, Krane M. *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Process X*. Destin, FL, San Diego, California: Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2003: 295–302.
- [8] Huang J, Mori T, Conley J G. Simulation of Microporosity Formation in Modified and Unmodified A356 Alloy Castings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998, 29B: 1 249–1 260.
- [9] Lee P D, Chirazi A, See D. Modeling Microporosity in Aluminum – Silicon Alloys: A Review [J]. *Journal of Light Metals*, 2001, 1: 15–30.
- [10] Lee P D, Hunt J D. Hydrogen porosity in directionally solidified aluminum – copper alloys: A mathematical model [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 1383–1398.
- [11] Huo L, Han Z Q, Liu Z Y, Liu B C. A Simplified CA Method for Simulating the Microstructure of Magnesium Alloy Components [J]. *Materials Science Forum*. 2007, 561–565: 1797–1800
- [12] Fu Zhennan (付振南), Wu Qinyan (许庆彦), Xiong S M (熊守美). 基于概率捕获模型的元胞自动机方法模拟镁合金枝晶生长过程[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2007, 17(10): 1 567–1 573
- [13] Kobayashi R. Modeling and Numerical Simulations of Dendritic Crystal Growth [J]. *Physica D*, (1993)63 (3–4): 410–423.
- [14] Warren J A, Kobayashi A, Lobkovsky A, et al. Extending Phase Field Models of Solidification to Polycrystalline Materials [J]. *Acta Mater*, (2003)51, 6 035–6 058.
- [15] Wheeler W A, Boettinger J A, McFadden G B. Phase – Field Model for Isothermal Phase Transitions in Binary Alloys [J]. *Phys Rev A*, 45 (10) (1992), 7424–7439.
- [16] George W L, Warren J A. A Parallel 3D Dendritic Growth Simulator Using the Phase – Field Method [J]. *J Comp Phys*, 2002, 177: 264–283.
- [17] Karma A, Rappel W J. Phase – Field Method for Computationally efficient Modeling of Solidification with Arbitrary Interface Kinetics [J]. *Phys Rev E*, 1996, 53 (4): R3 017–R3 020.
- [18] Haxhimali T, Karma K, Gonzales F, et al. Orientation Selection in Dendritic Evolution [J]. *Nature Mater*, 2006, 5 (8): 660–664.
- [19] Provatas N, Goldenfeld N, Dantzig J A. Efficient computation of Dendritic Microstructures Using Adaptive Mesh Refinement [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 80 (15), 3 308–3 311.
- [20] Gránásy L, Pusztai T, BZörzsönyi T, et al. A General Mechanism for Polycrystalline Growth [J]. *Nature Mater*, 2004, 3: 645–650.
- [21] Böttger B, Eiken J, Steinbach I. Phase Field Simulation of Equiaxed Solidification in Technical Alloys [J]. *Acta Mater*, 2006, 54 (10): 2 697–2 704.

我国学者在二氧化碳转化为碳氢化合物燃料方面取得进展

在国家自然科学基金等项目的资助下，南京大学邹志刚课题组利用人工光合成反应，将二氧化碳转化为碳氢化合物燃料，这在利用光催化反应实现碳的循环利用方面具有积极的意义，相关研究结果发表在近期的 *Angew. Chem. Int. Ed.* 和 *J. Am. Soc. Chem.* 杂志上。

近年来，全球气候变化的矛盾直指 CO₂。如何探索有效地控制大气中 CO₂ 的含量，引起了有关环境、材料、化学等多个学科科学家的极大兴趣。一些科学家也在探索如何变废为宝，利用 CO₂ 作为能源来源。一种可能的技术路径是在常温常压下，利用光催化材料将 CO₂ 高效转化为碳氢化合物，如甲烷等碳氢化合物燃料。

但是，打散 CO₂ 分子并合成燃料用碳氢化合物需要耗费大量能量。因此，开发高效太阳能转换光催化材料已成为当前国际材料领域为解决能源和环境问题所进行的重大前沿科学探索之一。

光催化材料可以分成第 1 代和第 2 代，第 1 代光催化材料主要是紫外光响应型，其典型的代表材料是 TiO₂。第 1 代光催化材料只能利用太阳光中的紫外光，而紫外光只占太阳光能量的 4% 左右，可见光 (400 ~ 750 nm) 却占太阳光能量的 43%。早在 2001 年，邹志刚等人发现了 In_{0.9}Ni_{0.1}TaO₄ 光催化材料并应用于光解水制氢，实现了将太阳能转化为化学能，论文发表于《自然》杂志。该工作发展了一种全新的具有可见光活性的新型复杂氧化物催化体系，代表了第 2 代可见光响应型光催化材料体系研究的开始。此后，邹志刚课题组又成功地开发了一系列新的材料体系。此次，课题组及其合作者利用介孔 NaGaO₃ 胶体为模板，通过离子交换方法，在室温下成功合成出了 ZnGa₂O₄ 介孔光催化材料。将介孔 ZnGa₂O₄ 用于 CO₂ 的光还原，成功地实现了将 CO₂ 转化为碳氢化合物燃料。

该课题组还采用溶剂热法，合成出数百微米长、厚度仅为 7 nm (相当于 5 个晶胞厚度)、长/径比高达 10 000 的 Zn₂GeO₄ 单晶纳米带。由于 Zn₂GeO₄ 具有一维单晶纳米结构，从而极大地降低了电子和空穴的复合几率，在 CO₂ 光还原转化为碳氢化合物燃料反应中表现出较高的催化活性。

据悉，拓宽光催化材料的光响应范围，提高 CO₂ 转化为碳氢化合物燃料的效率是科学家下一步研究的目标。

(来源：科学时报)