



MgO 和 MgAl₂O₄ 与纯 Al 间的界面结构特性及其形核作用

张 迪, 王 璐, 夏明许, 李建国

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射等手段研究 AlMg 合金中常见氧化物 MgO 与 MgAl₂O₄ 的异质形核作用。结果表明: 高温下 Al 熔体与 MgO、MgAl₂O₄ 发生化学反应, 在接触界面处生成 Al₂O₃; 其中 Al/MgO 为多步反应, MgAl₂O₄ 是其反应的中间产物。反应层 Al₂O₃ 阻隔液态 Al 与 MgO、MgAl₂O₄ 基底的直接接触, 在一定程度上抑制 MgO 和 MgAl₂O₄ 对 Al 的形核作用。Al/MgO、Al/MgAl₂O₄ 界面反应腐蚀原 MgO 与 MgAl₂O₄ 的外露晶面, 使新生的 Al₂O₃ 晶粒呈离散化生长。Al/Al₂O₃、Al/MgO 和 Al/MgAl₂O₄ 形核界面的透射分析结果表明, 无论是新生相 Al₂O₃ 或原 MgO 与 MgAl₂O₄, 均可作为异质相基底触发 Al 的异质形核过程, 但具有不同的形核潜力。

关键词: AlMg; 氧化物; 形核; 界面反应

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1535-07

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

异质形核过程在自然界普遍存在。根据经典的异质形核理论, 异质相基底触发形核的能力取决于异质相与结晶相间界面能的大小^[1], 而相界能的大小又可以用固-固相界面处的晶格匹配程度来判定^[2-4]。TURNBULL 等^[5]在大量实验的基础上指出, 在金属熔体的形核过程中, 形核剂的形核能力可由异质基底与凝固熔体间的晶格错配度(*f*)来表示, 错配度越小, 基底的形核能力越强, 熔体的形核过冷度则越小。本文作者最近的研究结果进一步拓展了形核错配度的研究范围并将其定量化^[4]。

AlMg 合金由于其质量轻、耐腐蚀等优点而被广泛用于各类交通工具的壳体材料。在 AlMg 合金的冶炼制备过程中, 由于 Mg 和 Al 元素活泼的金属特性, 极易氧化生成 MgO、MgAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 等氧化物^[6-9]成为第二相颗粒分布于合金溶液中。MgO 与 MgAl₂O₄ 的生成与合金液中 Mg 元素的含量有关, LEVI 等^[10]和 FISHKIS^[11]的研究表明, 当 Mg 的含量低于 4% (质量分数)时, 高温下 MgAl₂O₄ 颗粒物会依附于 Al/Al₂O₃ 界面处生成, 但当 Mg 的含量超过 4%, MgO 颗粒将会取代 MgAl₂O₄ 在 Al/Al₂O₃ 界面处生成。不同于 Al₂O₃ 的密排六方结构, MgO 与 MgAl₂O₄ 均为与 Al 晶体相

同的面心立方结构(FCC)^[12-13], 且与 Al 的晶格错配度都很小^[14](MgO、MgAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 基底与 Al 的晶格错配度见表 1 所列), 因而 MgO 与 MgAl₂O₄ 颗粒被广泛视为是 AlMg 合金冶炼过程中的有效形核剂^[15-16]。

但一些研究表明, 高温下 Al/MgO 界面处会发生复杂的化学反应^[17-19]。FROUMIN 等^[17]报道熔融态的 Al 将与 MgO 发生反应生成 MgAl₂O₄, 而 FUJII 等^[18]则在 Al/MgO 界面处发现了 Al₂O₃ 中间层。MORGIEL 等^[19]最近的研究证实了 MgAl₂O₄ 是 Al 与 MgO 反应的中间产物, 最终产物为 Al₂O₃。然而, 截止目前仍缺乏对 Al 与 MgO 和 MgAl₂O₄ 可能发生的界面反应产物对 Al 熔体形核过程的研究报道。由于熔体的形核行为对于异质基底的尺寸大小、表面形貌以及晶面取向等都十分敏感, 因而上述界面化学反应很可能会对 Al 在 MgO 与 MgAl₂O₄ 基底上的形核过程造成干扰, 影响 MgO 和 MgAl₂O₄ 的异质形核能力。因此, 本文作者旨在通过探究 Al 在 MgO 与 MgAl₂O₄ 基底上的凝固形核行为, 验证高温下 Al/MgO 与 Al/MgAl₂O₄ 界面处的反应产物, 并从热力学角度分析界面反应的过程与途径, 明确界面化学反应对原 MgO 与 MgAl₂O₄ 异质形核能力的影响。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474148); 钢铁联合研究基金资助项目(U1660203); 上海市国际合作项目(14140711000)

收稿日期: 2016-05-31; 修订日期: 2016-11-11

通信作者: 夏明许, 副教授, 博士; 电话: 021-54744246; E-mail: mingxu.xia@sjtu.edu.cn

表1 MgO、MgAl₂O₄和Al₂O₃在650 °C时的晶格常数^[12~13]与Al的匹配晶面以及错配度^[4, 14]**Table 1** Lattice parameters of MgO, MgAl₂O₄ and Al₂O₃ at 650 °C^[12~13], their matching planes and lattice misfits with Al^[4, 14]

Oxide	Crystal structure	Lattice parameter	Matching planes with Al	Lattice misfit, f/%
MgO	FCC	$a=0.424 \text{ nm}$	(100)Al//(100)MgO	3.12
MgAl ₂ O ₄	FCC	$a=0.813 \text{ nm}$	(100)Al//(100)MgAl ₂ O ₄	1.11
Al ₂ O ₃	HCP	$a=0.476 \text{ nm}, c=1.299 \text{ nm}$	(100)Al//(0001)Al ₂ O ₃	16.36

1 实验

实验选取尺寸 5 mm×5 mm、单面抛光、表面粗糙度小于 0.5 nm, 外露晶面为(100), (110), (111) 3 种常见指数的 MgO 与 MgAl₂O₄ 单晶片作为拟定的异质形核基底。将高纯铝(>99.999%, 质量分数)置于氧化物单晶片上, 并在真空室内(真空间度 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)用二氧化碳激光器加热, 熔化后是以液态铺展在单晶基底上^[20]。调节 CO₂ 激光器的功率使铝液滴的温度稳定在液相线之上(1373 K 左右)30 s 后关闭激光器, 铝液滴随即在单晶基底上冷却凝固, 冷速为 20 K/s。其后通过磨抛, 用 15% 的 NaOH 溶液(质量分数)腐蚀掉试样表面的单质 Al 后, 在型号为 FEI Nova NanoSEM 230 的低真空扫描电镜下观察形核界面的纵切面与表面的显微形貌, 并进行能谱元素分析。利用 X 射线衍射技术(XRD)分析反应后基底表面的物相成分。为了进一步探究发生界面反应后的实际形核界面, 在型号 FEI Helios 600i 扫描电镜上利用聚焦离子束技术(FIB)分别制取纯 Al 与反应层间界面、反应层与原 MgO/MgAl₂O₄ 基底间的界面处的透射试样, 并在型号为 Tecnai G2s-Twin 加速电压为 200 kV 的透射电镜(TEM)下进行透射明场像与选区电子衍射分析。

2 结果与讨论

2.1 Al/MgO 和 Al/MgAl₂O₄ 界面分析

实验结果表明, 形核界面形貌与基底结构无关。图 1 所示为 Al 在 MgO 基底上凝固形核后, 典型形核界面的纵切面与形核界面表面(经 NaOH 溶液腐蚀掉 Al 单质后暴露出)的扫描与能谱分析结果。如图 1(a)所示, 在 Al 与 MgO 基底间发生反应生成了一层厚度约 40 μm 的“枝晶状”物质, 该反应层“渗入”原 MgO 基底, 并随加热时间的增长而不断向下和向四周蔓延生长, 呈现出典型的枝晶生长特征。图 1(b)~(d)

与图 1(e)~(g) 分别对应图 1(a) 中 α 与 β 区域的面扫描元素分析结果。由面扫结果可知 Al/MgO 界面反应层含有 Al 和 O 两种元素而不含 Mg。仔细观察图 1(a) 中形核纵切面(α 区域)的显微形貌可知, 在反应层枝晶间隙处存在一层“白亮”物质, 对应的能谱分析结果显示其为富 Al 贫 O 相, 可以推测这是液态的 Al 渗入反应层间隙后冷却凝固所致。值得特别指出的是, 由能谱结果可知, 在反应层边缘处 Mg 元素的含量发生了“突变”, 原 MgO 基底中的 Mg 元素在反应层中完全消失, 这是由于伴随着 Al 与 MgO 在高温下的反应, MgO 中的 Mg 元素转变为 Mg 单质进而挥发沉积在非反应区, 该反应的具体过程已由 FUJII 等^[21]在研究中指出。

图 2 所示为 Al 在 MgAl₂O₄ 基底上凝固后的形核界面纵切面与形核表面的显微形貌与能谱分析结果。与 Al/MgO 界面反应类似, Al/MgAl₂O₄ 界面也发生了反应并生成了枝晶状反应产物, 但该产物的晶粒比 Al/MgO 的反应产物更为细密。由面扫结果可知, Al/MgAl₂O₄ 界面反应产物也为 Al-O 相, 且液态下未反应的 Al 单质渗透入反应层并在枝晶间凝固形成富 Al 相。反应层中 Mg 元素的散失同样由于在界面反应过程中, MgAl₂O₄ 中的 Mg 元素以单质形式被置换出并气化散失掉^[21]。

2.2 形核界面的物相成分与晶粒取向分析

为了进一步确定 Al/MgO 和 Al/MgAl₂O₄ 界面反应层的物相成分, 并探究异质基底的晶面取向对反应产物晶粒生长取向的影响, 分别将 Al 在外露晶面为(100)、(110)、(111) 的 MgO 与 MgAl₂O₄ 单晶基底上凝固形核后的试样用 15% 的 NaOH 溶液腐蚀掉 Al 单质后, 对反应后的形核基底表面进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 3 和 4 所示。由图 3 中 Al/MgO 形核界面的 XRD 结果可知, Al 与 MgO 基底的界面反应主要产物为 Al₂O₃ 新生相, 此外还有少量的 MgAl₂O₄ 相。而图 4 中 Al/MgAl₂O₄ 界面的 XRD 结果显示除了 MgAl₂O₄ 原基底与少量残留的 Al 单质外, 界面反应的唯一产物即为 Al₂O₃。由此可以推断, MgAl₂O₄ 可作为 Al/MgO 界面反应的中间产物, 其后又会与 Al 继续反应生成最

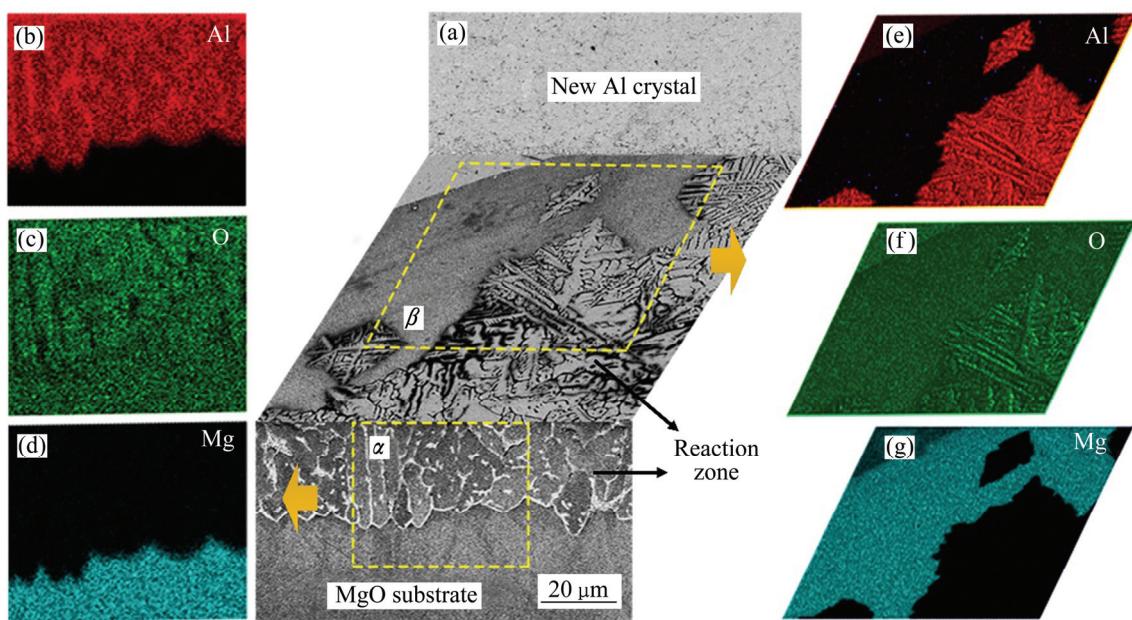


图 1 Al 在 MgO 基底上凝固后形核纵切面与表面的 SEM 像及面扫元素分析结果

Fig. 1 SEM images of nucleation interface and surface of Al nucleated on MgO substrate(a), and EDX element mapping results for region α in vertical section((b), (c), (d)) and region β in nucleation surface((e), (f), (g))

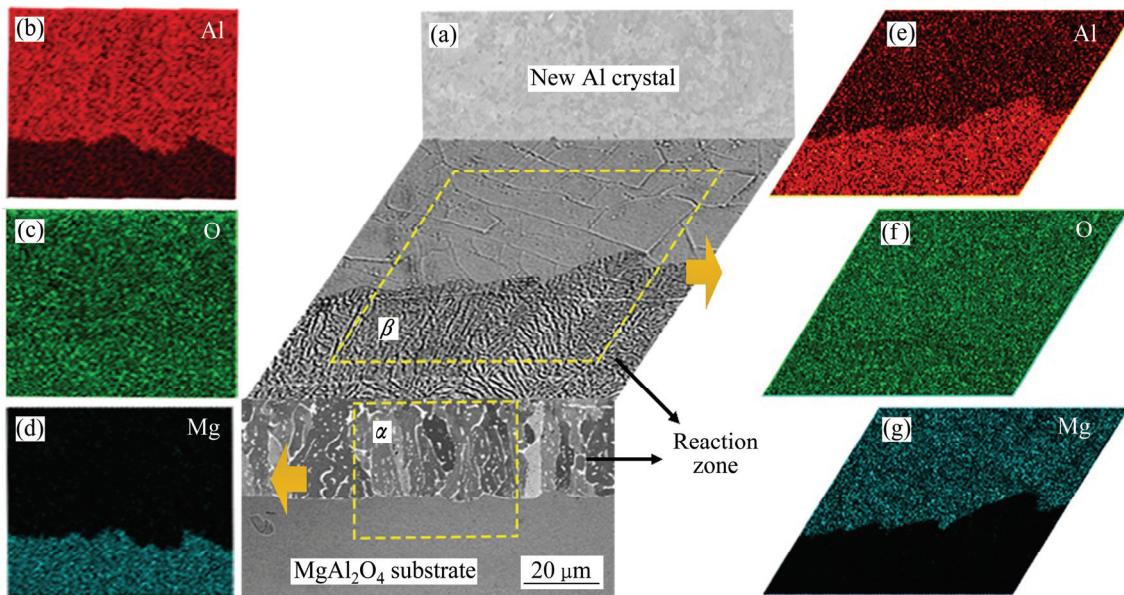


图 2 Al 在 MgAl₂O₄ 基底上凝固后形核纵切面与表面的 SEM 像及面扫元素分析结果

Fig. 2 SEM images of nucleation interface and surface of Al nucleated on MgAl₂O₄ substrate(a), and EDX element mapping results for region α in vertical section((b), (c), (d)) and region β in nucleation surface((e), (f), (g))

终产物 Al₂O₃ 相。

对比不同外露晶面的 MgO 与 MgAl₂O₄ 基底的形核界面 XRD 结果, 可知除了各自单晶基底的主峰外, 反应产物的晶粒取向并没有显著差异。这是由于界面反应的发生腐蚀了原 MgO 与 MgAl₂O₄ 单晶基底, 使

基底原有的择优晶面消失, 而反应产物在腐蚀后的基底上形核, 故形成了离散化的生长取向。不可否认, 由于界面反应层的存在, 液态 Al 难以直接与 MgO 或 MgAl₂O₄ 接触而在其上发生异质形核, 因而原 MgO 与 MgAl₂O₄ 基底的形核作用受到了抑制。

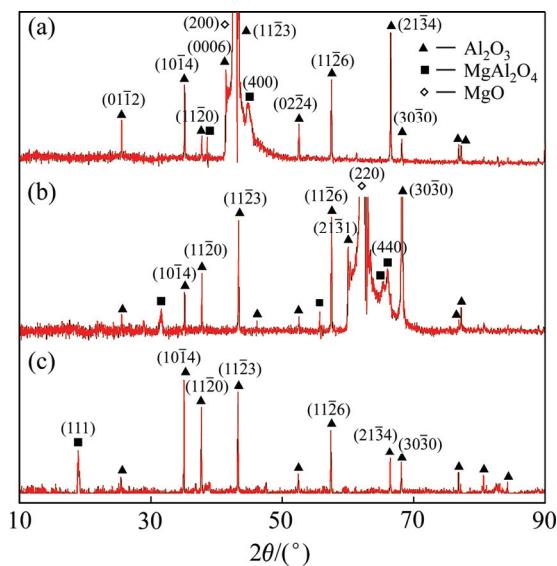


图3 纯Al在不同外露晶面MgO单晶基底形核界面的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of nucleation surface of pure Al on MgO substrates after removal of solidified Al droplet: (a) (100) MgO; (b) (110) MgO; (c) (111) MgO

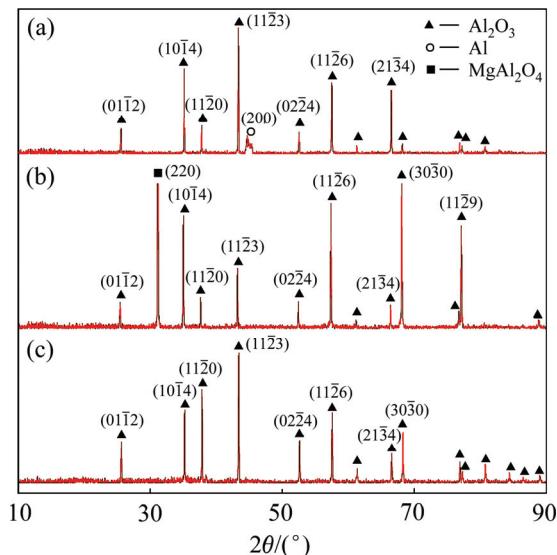


图4 纯Al在不同外露晶面 MgAl_2O_4 单晶基底形核界面的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of nucleation surface of pure Al on MgAl_2O_4 substrates after removal of solidified Al droplet: (a) (100) MgO; (b) (110) MgO; (c) (111) MgO

2.3 透射电镜下形核界面的确定

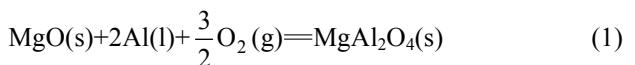
为研究 Al/MgO 和 $\text{Al}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 体系中发生界面反应后实际的形核界面, 利用FIB技术对图5(a)中所示的纯Al与反应层间的界面、反应层与原 MgO 基底间

的界面分别取样, 并在透射电镜下分析。图5(b)所示为 Al/MgO 试样中Al单质与反应层界面处的透射明场像, 由选区电子衍射花样(见图5(d)和(e))可知界面上下两相为形核的Al晶粒与反应生成的密排六方结构(HCP)的 Al_2O_3 晶粒, 它阻隔了Al熔体与原 MgO 基底的直接接触。然而, 由于在凝固冷却过程中 Al_2O_3 的体积收缩, 液态的Al会由于重力作用渗透进入 Al_2O_3 晶粒间的孔隙中, 如图5(b)中红色箭头所示。

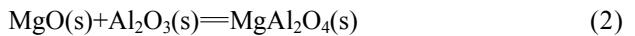
图5(c)所示为反应层与原 MgO 基底间的下界面明场像, 根据相应的物相选取衍射分析结果(见图5(f)~(h)), 可知凝固过程中渗入 Al_2O_3 反应层孔隙间的液态Al会直接与经界面化学反应腐蚀过后的原 MgO 基底接触, 并在其上触发异质形核。类似的, 在 $\text{Al}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 试样中也观察到了 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Al}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 两种形核界面。因此, 根据TEM结果可知, 在 Al/MgO 与 $\text{Al}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 形核体系中, 新生成的 Al_2O_3 相与原有的 MgO 和 MgAl_2O_4 异质基底均可以作为Al熔体中的异质相基底触发Al的形核过程。

2.4 Al与 MgO 和 MgAl_2O_4 的界面反应过程

根据本实验中 Al/MgO 与 $\text{Al}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 界面的扫描能谱、XRD和透射分析结果可知, 高温下液态Al会与 MgO 或 MgAl_2O_4 发生反应, Al/MgO 与 $\text{Al}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 的界面反应最终产物均为 Al_2O_3 , 其中 MgAl_2O_4 可作为Al与 MgO 的反应中间产物, 会继续同液态Al反应生成 Al_2O_3 。根据Ellingham氧势图^[22], SAINZ等^[23]指出在10 Pa、1450 °C下, MgAl_2O_4 的生成反应过程为:



另外, 由于Al活泼的金属特性极易被氧化生成 Al_2O_3 , 因而 MgAl_2O_4 的生成还可能通过另一个反应途径^[12, 24]:



根据热力学数据^[25~26], 可计算得在本实验条件(1373 K, 5×10^{-5} Pa)下, 生成 MgAl_2O_4 过程中反应途径(1)的体系吉布斯自由能变化(ΔG)为-1276.9 kJ/mol, 而反应(2)则为-38.43 kJ/mol, 与SAINZ等^[23]($\Delta G = -37$ kJ/mol)和HALLSTEDT^[27]($\Delta G = -42.5$ kJ/mol)的计算结果相符合。比较两个反应(1)与(2)的体系吉布斯自由能变化(ΔG)结果, 显然反应(1)的热力学驱动力更大, 更容易发生。因此, 在本实验中, 高温下液态Al与 MgO 基底先遵循反应(1)生成中间产物 MgAl_2O_4 。

继而, 无论是 Al/MgO 界面处新生成的 MgAl_2O_4

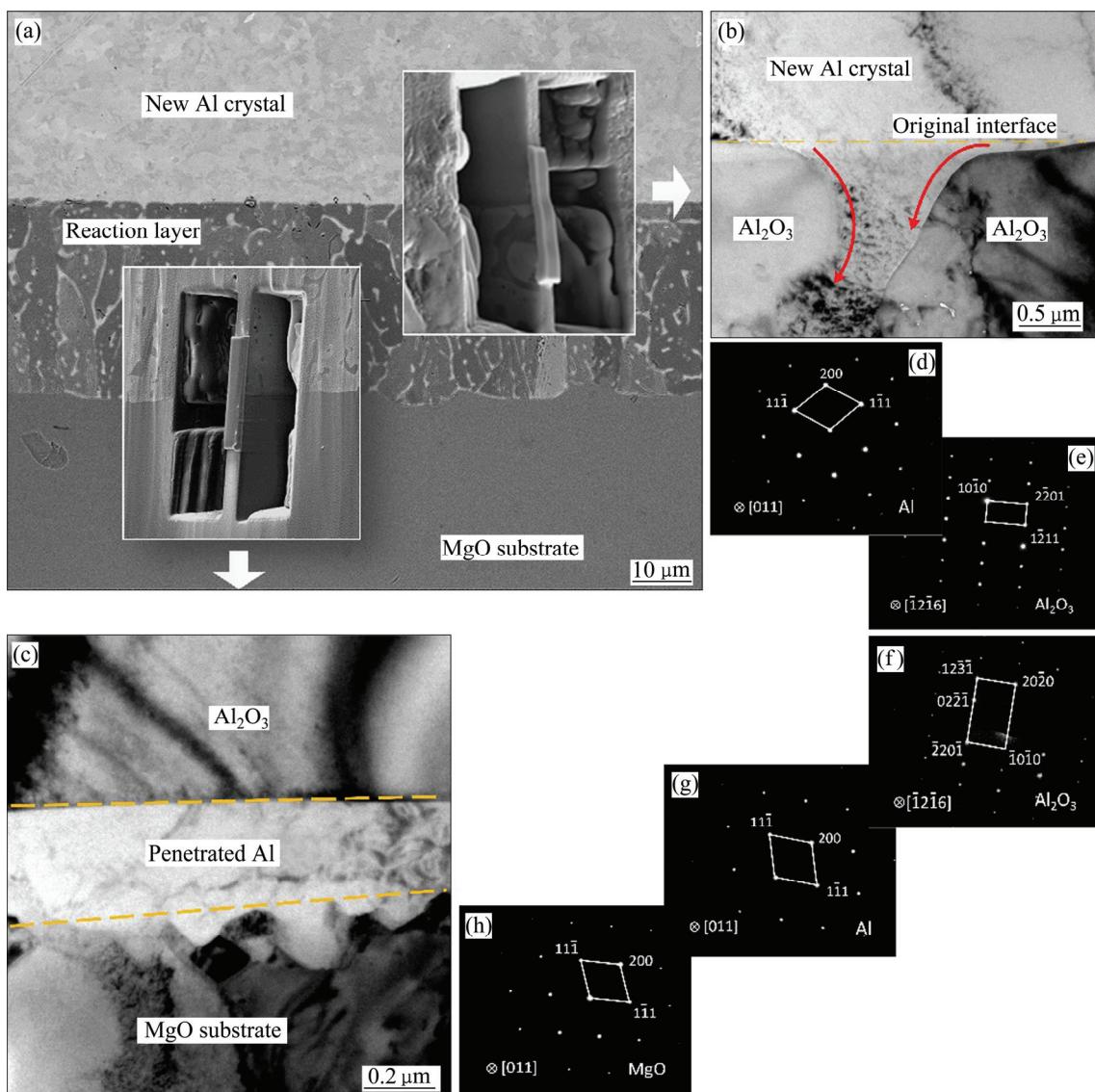
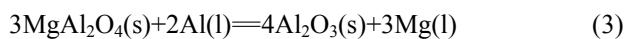


图 5 Al 在 MgO 基底上凝固体核后界面的 SEM 像、形核界面的 TEM 明场像和选区电子衍射图样

Fig. 5 Typical SEM image of vertical section of Al nucleated on MgO substrate(a), bright field TEM images of interfaces between nucleated Al crystal and reaction layer(b), reaction layer and original MgO substrate(c) with corresponding SAED patterns ((d), (e), (f), (g), (h))

相, 还是 Al/MgAl₂O₄ 体系中原有的 MgAl₂O₄ 基底, 都会继续与液态 Al 反应生成 Al₂O₃ 与 Mg, 随后 Mg 单质以气态形式散失掉, 该反应过程为



综上所述, 高温下由于 Al/MgO 与 Al/MgAl₂O₄ 界面反应的存在, 新生成的 Al₂O₃ 相阻隔了液态 Al 与原 MgO, MgAl₂O₄ 基底的直接接触, 因而 MgO 与 MgAl₂O₄ 的异质形核作用受到了界面反应的抑制。由形核界面的透射分析结果可知, 在反应过程中少量的 Al 会渗入反应层间隙, 进而与原 MgO 或 MgAl₂O₄ 基

底接触而被触发形核。因此, 无论是原 MgO 与 MgAl₂O₄ 基底, 还是界面处新生成的 Al₂O₃ 相, 都可以作为 AlMg 合金熔体中的异质相从而触发 Al 的异质形核过程。

3 结论

- 1) 高温下液态 Al 会与 MgO 和 MgAl₂O₄ 发生化学反应并生成 Al₂O₃。其中, Al/MgO 为多步反应, MgAl₂O₄ 是其反应的中间产物。

- 2) 界面反应腐蚀了原 MgO 与 $MgAl_2O_4$ 基底的择优晶面, 使新生相 Al_2O_3 晶粒呈离散化生长。
- 3) 无论是界面反应的新生相 Al_2O_3 还是原 MgO 与 $MgAl_2O_4$ 基底, 均可作为异质基底触发 Al 的异质形核过程。

REFERENCES

- [1] GLICKSMAN M E, CHILDS W J. Nucleation in undercooled liquid tin[J]. *Acta Metallurgica*, 1962, 10(10): 925–933.
- [2] FREDRIKSSON H, ÅKERLIND U. Solidification and crystallization processing in metals and alloys[M]. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2012: 141–142.
- [3] 李斗星, 平德海. 界面精细结构与界面反应产物结构[J]. 金属学报, 1992, 28(7): 283–300.
LI Dou-xing, PING De-hai. Interfacial refine structure and interfacial reaction product structure[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1992, 28(7): 283–300.
- [4] WANG L, YANG L, ZHANG D, XIA M, WANG Y, LI J G. The Role of lattice misfit on heterogeneous nucleation of pure aluminum[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(10): 5012–5022.
- [5] TURNBULL D, VONNEGUT B. Nucleation catalysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, 44(6): 1292–1298.
- [6] ANTOLIN S, NAGELBERG A S, CREBER D K. Formation of Al_2O_3 /Metal composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys: part I, microstructural development[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(2): 447–454.
- [7] 欧阳柳章, 罗承萍, 刘江文, 曾美琴. 原位生成 $(Al_2O_3)p/(Al-4wt.\%Mg)$ 复合材料的 TEM 观察[J]. 电子显微学报, 2003, 22(1): 50–55.
OUYANG Liu-zhang, LUO Cheng-ping, LIU Jiang-wen, ZENG Mei-qin. The TEM observation of in-situ synthesized $(Al_2O_3)p/(Al-4wt.\%Mg)$ composite[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2003, 22(1): 50–55.
- [8] 欧阳柳章, 罗承萍. 原位生成 Al_2O_3 增强 $Al-4Mg$ 基复合材料中的 Al_2O_3/Al 位向关系[J]. 金属学报, 2005, 41(7): 750–754.
OUYANG Liu-zhang, LUO Cheng-ping. The Al_2O_3/Al orientation relationship of in-situ synthesized Al_2O_3 strengthened $Al-4Mg$ based composite[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(7): 750–754.
- [9] 郑开宏, 孙江勇, 范芙蓉. Mg 与 MgO 对 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料的影响[J]. 有色金属工程, 2005, 57(2): 35–38.
ZHENG Kai-hong, SUN Jiang-yong, FAN Fu-rong. The influence of Mg and MgO on Al_2O_3 particle strengthened Al based composite[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2005, 57(2): 35–38.
- [10] LEVI C G, ABBASCHIAN G J, MEHRABIAN R. Interface interactions during fabrication of aluminum alloy-alumina fiber composites[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1978, 9(5): 697–711.
- [11] FISHKIS M. Interfaces and fracture surfaces in Saffil/Al-Mg-Cu metal-matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(10): 2651–2661.
- [12] DAVIS J R. Metals handbook desk edition[M]. Ohio: ASM International Handbook Committee, 1998.
- [13] GRANDFIELD J F, ESKIN D G, BAINBRIDGE I. Direct-chill casting of light alloys: Science and technology[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- [14] ZHANG D, WANG L, XIA M X, HARI BABU N, LI J G. Misfit paradox on nucleation potency of MgO and $MgAl_2O_4$ for Al [J]. *Materials Characterization*, 2016, 119: 92–98.
- [15] LI H T, WANG Y, FAN Z. Mechanisms of enhanced heterogeneous nucleation during solidification in binary $Al-Mg$ alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(4): 1528–1537.
- [16] HARINI R S, NAMPOOTHIRI J, NAGASIVAMUNI B, RAJ B, RAVI K R. Ultrasonic assisted grain refinement of $Al-Mg$ alloy using in-situ $MgAl_2O_4$ particles[J]. *Materials Letters*, 2015, 145: 328–331.
- [17] FROUMIN N, PINESS M, BARZILAI S, AIZENSHTEIN M, FRAGE N. Interfacial interaction between quasi-binary oxides ($MgAl_2O_4$, and $Y_3Al_5O_{12}$) and liquid aluminum[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(24): 8450–8453.
- [18] FUJII H, NAKAE H. Three wetting phases in the chemically reactive MgO/Al system[J]. *ISIJ International*, 1990, 30(12): 1114–1118.
- [19] MORGIEL J, SOBCZAK N, POMORSKA M, NOWAK R. First stage of reaction of molten Al with MgO substrate[J]. *Materials Characterization*, 2015, 103: 133–139.
- [20] YANG L, XIA M, LI J G. Epitaxial growth in heterogeneous nucleation of pure aluminum[J]. *Materials Letters*, 2014, 132: 52–54.
- [21] FUJII H, NAKAE H. Equilibrium contact angle in the magnesium oxide/aluminium system[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(9): 3567–3573.
- [22] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to high-temperature oxidation of metals[M]. New York: Cambridge University, 2006: 22–24.
- [23] SAINZ M A, MAZZONI A D, AGLIETTI E F, CABALLERO A. Thermochemical stability of spinel ($MgO\cdot Al_2O_3$) under strong reducing conditions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86(2): 399–408.
- [24] JACOB K T, JAYADEVAN K P, WASEDA Y. Electrochemical determination of the Gibbs energy of formation of $MgAl_2O_4$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(1): 209–212.
- [25] CHASE M W. NIST-JANAF thermochemical tables[M]. Maryland: American Chemical Society & American Institute of

- Physics, 1998.
- [26] GASKELL D R. Introduction to the thermodynamics of materials[M]. New York: Taylor & Francis, 2003: 582–586.
- [27] HALLSTEDT B. Thermodynamic assessment of the system MgO-Al₂O₃[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(6): 1497–1507.

Interfacial structure of MgO and MgAl₂O₄ with pure Al and their nucleation behavior

ZHANG Di, WANG Lu, XIA Ming-xu, LI Jian-guo

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The nucleation behavior of common oxides MgO and MgAl₂O₄ in AlMg alloys were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that, at high temperatures, Al melt would react with MgO and MgAl₂O₄ substrates to form Al₂O₃ at contacting interface. Among them, the reaction of Al/MgO is a multi-step reaction and MgAl₂O₄ is an intermediate reaction product. The interfacial reaction layer Al₂O₃ hinders liquid Al from contacting MgO or MgAl₂O₄ substrates, inhibiting their interfacial reaction to some extent. The interfacial reaction corrodes the exposed planes of original substrates, leading to scattered growth orientations of the new grains. TEM results of three detected nucleation interfaces Al/Al₂O₃, Al/MgO and Al/MgAl₂O₄ indicate that either new formed Al₂O₃ or original MgO and MgAl₂O₄ could all act as effective heterogeneous substrates to trigger nucleation process of Al, but with different nucleation potencies.

Key words: AlMg; oxide; nucleation; interfacial reaction

Foundation item: Project(51474148) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (U1660203) supported by Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China; Project (14140711000) supported by the Shanghai International Cooperation Project, China

Received date: 2016-05-31; **Accepted date:** 2016-11-11

Corresponding author: XIA Ming-xu; Tel: +86-21-54744246; E-mail: mingxu.xia@sjtu.edu.cn

(编辑 王超)