DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.4250

V、Zr 复合微合金化调控 Al–Si–Cu–Mg 合金耐蚀性能研究

刘志斌[1,2],王　瑞[1,3],王东涛[1,3],钟纪康[1,2],张鸣鹤[1,3],张孝足[1,3],孙岚曦[1,3],伍复发[2],长海博文[1,3]
(1. 苏州大学 高性能金属结构材料研究院，江苏 苏州 215000;2. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院，辽宁 锦州 121001;3. 苏州大学 沙钢钢铁学院,江苏 苏州 215000)

摘　要:高 Cu 含量的 Al-Si-Cu-Mg 系列合金因具有优异的强韧性被广泛应用于汽车工程关键零部件,但含 Cu 强化相会极大削弱合金的耐蚀性能,使其应用范围受限。为此,以常用的 Al-9Si-4Cu-0.22Mg 合金为基础,通过显微组织观察和电化学测试,分析 V、Zr 复合微合金化对合金耐蚀性能的影响。结果表明,V 和 Zr 的添加均使合金耐蚀性能有所提高,但 V 添加量超过 0.13%(质量分数)后耐蚀性能下降。腐蚀形貌观察结果表明,V、Zr 复合微合金化显著减弱了点蚀趋势。电化学测试结果表明,添加 0.13%V、0.19%Zr(质量分数)的合金(A12)具有最佳的耐蚀性能,腐蚀电流密度比基础合金降低 51.6%,等效钝化膜厚度增加 129%,钝化膜得到强化是耐蚀性能提高的主要原因。

关键词:Al-Si-Cu-Mg 合金;V、Zr 含量;耐蚀性;电化学分析
中图分类号:TG146.21; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2025)02-0167-09

Study of the Corrosion Resistance of Al–Si–Cu–Mg Alloy Enhanced by V and Zr Co–microalloying

LIU Zhibin[1,2], WANG Rui[1,3], WANG Dongtao[1,3], ZHONG Jikang[1,2], ZHANG Minghe[1,3], ZHANG Xiaozu[1,3], SUN Lanxi[1,3], WU Fufa[2], NAGAUMI Hiromi[1,3]
(1. High-Performance Metal Structural Materials Research Institute, Soochow University, Suzhou 215000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China; 3. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215000, China)

Abstract: Al-Si-Cu-Mg series alloys with high Cu contents are widely used in automotive engineering because of their excellent strength and toughness, but the inclusion of Cu greatly reduces their corrosion resistance, limiting their application range. Therefore, on the basis of the commonly used Al-9Si-4Cu-0.22Mg alloy, the effects of V and Zr co-microalloying on the corrosion resistance of the alloy were investigated via microstructure observation and electrochemical testing. The results show that the addition of both V and Zr improve the corrosion resistance. However, when the addition of V exceeds 0.13 wt.%, the corrosion resistance of the alloy decreases. The corrosion morphology observations reveal that V and Zr co-microalloying significantly reduce the tendency for pitting. The electrochemical test results show that the A12 alloy with 0.13 wt.% V and 0.19 wt.% Zr has the best corrosion resistance, with a corrosion current density reduction of 51.6% and an equivalent passive film thickness increase of 129%. The strengthening of the passive film is the main reason for the improved corrosion resistance.

Key words: Al-Si-Cu-Mg alloy; V, Zr addition; corrosion resistance; electrochemical analysis

近年来,Al-Si-Cu-Mg 合金因其良好的可铸造性和优秀的机械性能而被广泛地应用于汽车领域,如后底板、一体铸造副车架等重要底盘承力件[1-5]。然而,较高 Cu 含量会对合金的耐蚀性造成不利影响[6-8]。由

收稿日期:2024-12-09
基金项目:轧制技术及连轧自动化国家重点实验室开放基金(2022RALKFKT008)
作者简介:刘志斌,1998 年生,硕士生.研究方向为铸造铝合金服役性能.Email:958326640@qq.com
通信作者:王东涛,1990 年生,博士,副研究员.研究方向为高综合性能铸造铝合金开发.Email:dtwang@suda.edu.cn
引用格式:刘志斌,王瑞,王东涛,钟纪康,张鸣鹤,张孝足,孙岚曦,伍复发,长海博文.V、Zr 复合微合金化调控 Al-Si-Cu-Mg 合金耐蚀性能研究[J].铸造技术,2025,46(2):167-175.
LIU Z B, WANG R, WANG D T, ZHONG J K, ZHANG M H, ZHANG X Z, SUN L X, WU F F, NAGAUMI H. Study of the corrosion resistance of Al-Si-Cu-Mg alloy enhanced by V and Zr Co-microalloying[J]. Foundry Technology, 2025, 46(2): 167-175.

中国知网　https://www.cnki.net

于车辆底盘件通常不做涂层处理，且会暴露在大气中，当车辆处于潮湿盐雾或海水飞溅等环境下，共晶 Si 和含 Cu 相充当阴极 [9]，Al 基体在发生电化学反应时被溶解。

为提高合金耐蚀性能，研究者使用了较多方法，如缓蚀剂法、阴极保护法、涂层法等[10-11]。但是缓蚀剂法和阴极保护法需要特定的环境和时间对材料进行更换，其经济成本和时间成本较高，而涂层法也不适用于运动部件，这些方法在改善汽车底盘件耐蚀性能方面难以应用。因此通过微合金化来提高 Al-Si-Cu-Mg 合金的耐蚀性能是有效且成本较低的手段。在微合金化元素的选择上，通常存在 2 种思路：①添加稀土元素，如 La、Ce、Y 等，这些元素对晶粒尺寸或析出相尺寸和形貌起到改善作用，可以实现合金耐蚀性的提高[12-15]。但由于稀土元素价格昂贵，很难做到大规模使用。②添加过渡族金属元素，如 Zr、Zn、V 等，这些元素通过富集在钝化膜上来提高钝化膜的稳定性，从而提高合金耐蚀性能[16-19]。

研究发现，单独添加 Zr 可以有效改善高 Cu 铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金的耐腐蚀性能，但过高的 Zr 含量会降低合金的力学性能[20]。同时，有报道指出 V 在 Al 合金中可以通过强化钝化膜提高其耐蚀性[21]。A380 铝合金具有较高的强度，在多种汽车零部件中均有应用，但其 Cu 含量较高导致耐蚀性能较差。本工作以 A380(Al-9Si-4Cu-0.22Mg)合金为基础，通过不同含量的 V、Zr 元素进行复合微合金化，研究 V、Zr 含量对 Al-Si-Cu-Mg 合金微观结构和耐蚀性的影响，为 Al-Si-Cu-Mg 系合金提高耐蚀性提供了新的思路，扩展了该系合金的应用范围。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料的制备

实验用合金原料在电阻炉中熔化。合金制备的原料为纯铝(99.99%，除非另有说明，本研究中的合金成分百分比均基于质量分数)、纯 Cu(99.99%)、纯Mg(99.99%)及 Al-20Si、Al-5V、Al-10Zr 中间合金，使用的晶粒细化剂和变质剂为 Al-5Ti-1B 和Al-10Sr 合金。首先，将纯 Al、Al-20Si 主合金放置在石墨坩埚中，在 ~750 ℃的电阻炉中熔化。之后，将纯 Cu、Al-5V 和 Al-10Zr 中间合金添加至熔体中，待熔体温度降至 ~730 ℃时，使用高纯氩气对合金熔体进行脱气，持续 10 min，除渣后添加纯 Mg。当熔体温度降至 ~720 ℃时，加入 Al-5Ti-1B 和 Al-10Sr，使用高纯氩气再次对合金熔体进行脱气，持续 10 min。除渣后，待熔体温度降至 ~690 ℃时，将其倒入 100 mm×200 mm×20 mm 的水冷铜模中得到铸锭。所有合金均进行 T6 热处理，采用双级固溶处理 505 ℃×18 h+520 ℃×2 h，25 ℃水淬，时效处理制度为 170 ℃×8 h。表 1 为SPECTROLAB 直读光谱仪测量的合金化学成分。

表1 合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of alloy
(mass fraction/%)

Alloy	Si	Cu	Mg	V	Zr	Ti	Al
A0	8.767	3.831	0.214	0.013	0.008	0.031	Bal.
A11	8.638	3.763	0.235	0.107	0.091	0.035	Bal.
A12	8.972	3.874	0.222	0.131	0.192	0.032	Bal.
A22	8.981	3.788	0.220	0.181	0.191	0.031	Bal.

1.2 微观组织表征

使用 SiC 砂纸将样品打磨至 5000#，随后使用 0.05 mm 的 Al_2O_3 悬浮液进行抛光。使用装有能谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM)Phenom X1 和 JEOL-T800 观察试样微观组织。

1.3 电化学测试及腐蚀形貌表征

电化学样品为直径 15 mm、厚度 2 mm 的圆片，使用夹具保证暴露面积为 1 cm^2，以此作为工作电极。所用样品在测试前用 SiC 砂纸打磨至 3000#，使用乙醇清洗、风干后立即进行测试。电化学研究中所用电解液为人工海水 (3.5%NaCl 溶液)。将装有 3.5%NaCl 溶液的烧杯在 25 ℃的水浴锅中恒温放置，电解池放置在屏蔽箱内以防止外界电磁干扰。使用 Princeton VersaStat3 进行电化学测试。采用三电极系统，测试样品为工作电极，20 mm×20 mm 的纯铂片为对电极，Ag/AgCl(饱和 KCl)为参比电极。在开路电位(open circuit potential, OCP)下进行电化学阻抗谱(electrochemical impedance study, EIS)分析，测试频率范围为 100 kHz~ 0.05 Hz，振幅为 10 mV。浸泡 48 h 后，扫描速率为 1mV/s，在 OCP±250 mV 电位范围内进行动电位极化研究[22]。每次测试开始前，对 OCP 监测至少 10 min 以保证测试环境的稳定。采用 Zsimpwin 3.60 软件对阻抗数据进行拟合，通过调试相关参数使拟合卡方误差在 10^{-3} 数量级，以较好地反映拟合结果，完成等效电回路(equivalent electrical circuit, EEC)曲线拟合分析。

对完成电化学测试的样品，使用去离子水冲洗并风干，进行表面腐蚀形貌表征。随后使用环氧树脂包裹以保护腐蚀表面，沿垂直于腐蚀表面的方向切割样品后打磨纵截面并抛光，操作步骤与 1.2 节一致。

中国知网 https://www.cnki.net

2　实验结果及讨论

2.1　Al–9Si–4Cu–0.22Mg–*x*V–*y*Zr 合金显微组织分析

图 1 为添加不同含量 V、Zr 后的 Al-Si-Mg-Cu 合金经 T6 热处理后的微观结构。合金主要由灰色基体、深灰色球状相、浅灰色块状相、白色块状相和白色片状相组成。图 2 为图 1d 的局部放大 SEM 图，并对其中不同位置进行了 EDS 点扫描分析，结果列于表 2 中。从 EDS 结果可以确认，灰色基体相为 α-Al(点 E)，深灰色球状相为共晶 Si(点 F)，经 T6 热处理后球化，浅灰色块状相为 AlSiVTi(点 A)，白色块状相为 θ-Al_2Cu(点 C)，白色片状相为 AlSiZrTi(点 B)[23-24]。图 2 的结果显示，合金中还存在浅灰色 Q-AlSiCuMg 相(点 D)。Vieira 等[7]的研究指出，相比于 Al_2Cu 相，Q 相由于数量密度较少且阴极性较弱，在溶液中对合金基体造成的腐蚀要小得多，因此该相应该不是造成合金腐蚀的主要原因。本工作将主要围绕 θ-Al_2Cu 和共晶 Si 相对腐蚀行为的影响进行分析。当合金中 V、Zr 添加量超过 0.1%后，合金中出现长度为 10~25 μm 的 AlSiVTi 相和长度为 15~30 μm 的 AlSiZrTi 相[20]，如图 1b~d 所示。随 V、Zr 含量的增加，相的数量和尺寸也同步增加。

表2　Al–9Si–4Cu–0.22Mg–0.131V–192Zr合金在不同位置的EDS分析

Tab.2 EDS analysis of the Al–9Si–4Cu–0.22Mg–0.131V–192Zr alloy at different positions

(mass fraction/%)

Position	Phase	Al	Si	Cu	Mg	V	Zr	Ti
Spot A	AlSiVTi	15.14	56.31	-	-	23.36	-	5.20
Spot B	AlSiZrTi	61.43	16.87	-	-	-	15.99	5.71
Spot C	Al_2Cu	72.51	-	27.49	-	-	-	-
Spot D	AlSiCuMg	61.30	19.29	16.08	3.33	-	-	-
Spot E	α-Al	100.00	-	-	-	-	-	-
Spot F	Si	8.13	91.87	-	-	-	-	-

图 3 为合金经阳极覆膜后样品的 OM 图。基础合金 A0 的晶粒尺寸较大，可超过 200 μm，如图 3a 所示。向合金中复合添加 V、Zr 元素后，合金的晶粒尺寸减小，如图 3b 所示。这是由于加入 V、Zr 后形成的 AlSiVTi 和 AlSiZrTi 相改变了 Si 在铝合金中的形貌，改善了过高含量的 Si 对合金晶粒粗化的影响。在图 3c 中可见，进一步提高 Zr 元素含量，合金中晶粒尺寸继续减小。继续添加 V 元素(图 3d)，晶粒尺寸变大。在本研究中，过高含量的 V 使合金的 AlSiVTi 相数量密度变多，容易聚集长大，削弱形核的作用，这可能是导致合金晶粒尺寸变大的原因。因此，控制 V、Zr 含量可以有效减小合金的晶粒尺寸，本研究中 A12 合金的晶粒尺寸最小。

2.2　电化学研究

2.2.1　动电位极化研究

图 4 为 Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的动电位极化曲线。由图可知，4 种合金在测试电位范围内均存在明显的塔菲尔(Tafel)行为[25]。通常将电流密度最小时对应的电位值称为腐蚀电位(E_{corr})，并以此为基础将极化曲线划分为线性区(E_{corr}−20 mV<E< E_{corr}+20 mV)、弱极化区(E=E_{corr}±20~70 mV)和强极化区(E>E_{corr}+70 mV 和 E<E_{corr}−

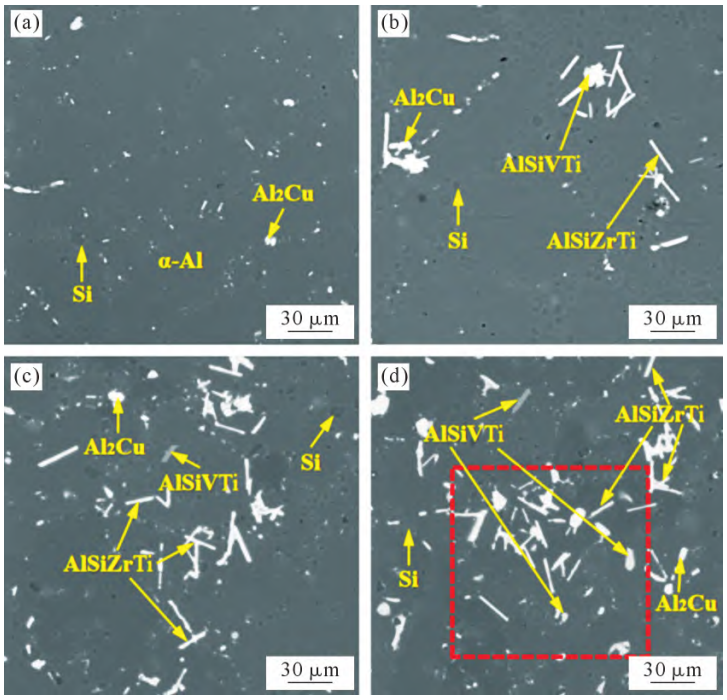

图 1　Al-9Si-4Cu-0.22Mg-*x*V-*y*Zr 合金 SEM 图：(a) A0; (b) A11; (c) A12; (d) A22

Fig.1　SEM images of Al-9Si-4Cu-0.22Mg-*x*V-*y*Zr: (a) A0; (b) A11; (c) A12; (d) A22

中国知网　https://www.cnki.net

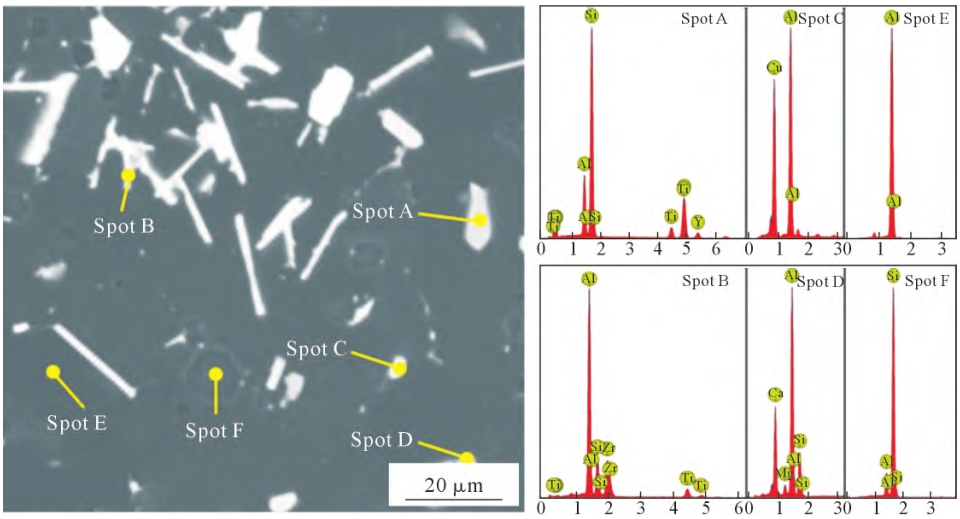

图 2 A22 合金 SEM 图及点 A~F 的 EDS 结果

Fig.2 SEM image of the A22 alloy and EDS results for spots A to F

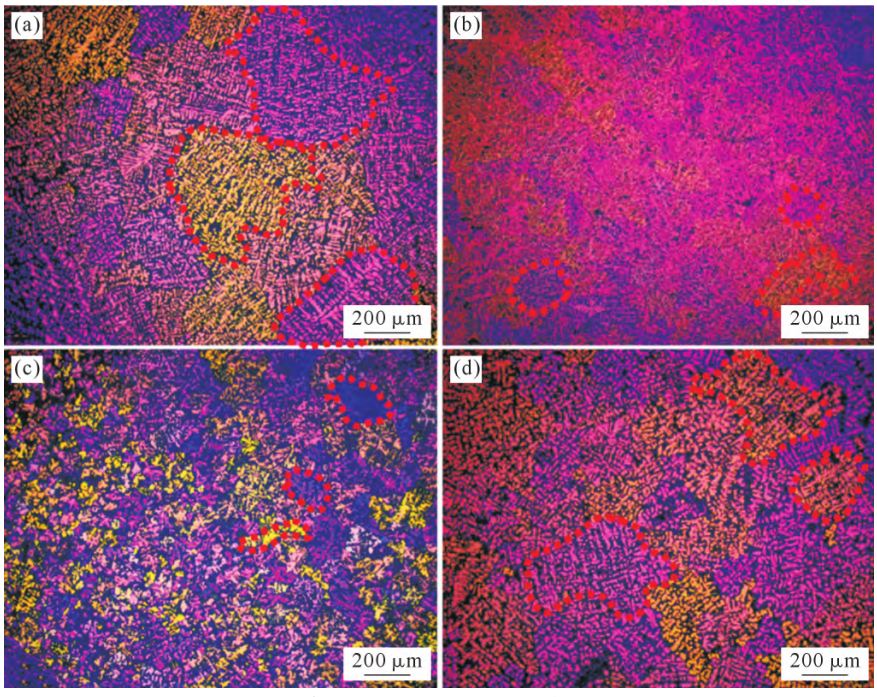

图 3 Al-9Si-4Cu-0.22Mg-*x*V-*y*Zr 合金阳极覆膜后晶粒尺寸:(a) A0; (b) A11; (c) A12; (d) A22

Fig.3 OM images showing the grain size of the Al-9Si-4Cu-0.22Mg-*x*V-*y*Zr alloy anodic coatings: (a) A0; (b) A11; (c) A12; (d) A22

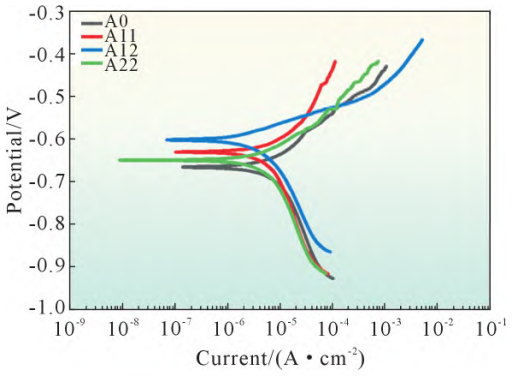

图 4 合金在 3.5%NaCl 溶液中暴露 48 h 后的动态电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of the alloys exposed to 3.5 wt.% NaCl solution for 48 h

70 mV 的线性段),可以对曲线在弱极化区内阴极分支和阳极分支进行拟合,以求得合金的腐蚀电流密度(I_{corr}),拟合的 E_{corr} 和 I_{corr} 值列见表 3。通常认为,腐蚀电位代表了合金腐蚀过程中的热力学趋势,腐蚀电位越低,该合金腐蚀倾向性越大,越容易发生腐蚀。而腐蚀电流密度则代表了合金腐蚀过程中的动力学趋势,腐蚀电流密度越大,合金发生腐蚀时腐蚀速率

表3 动态电位极化研究拟合得到的E_{corr}和I_{corr}值

Tab.3 E_{corr} and I_{corr} values obtained from potentiodynamic polarization curves

Alloy	E_{corr}/V	I_{corr}/(μA·cm^{-2})
A0	-0.667	4.32
A11	-0.629	3.16
A12	-0.601	2.09
A22	-0.648	2.65

中国知网 https://www.cnki.net

越快。因此，更高的腐蚀电位值和更小的腐蚀电流密度值代表合金具有更优异的耐蚀性[26]。

由表 3 腐蚀电位及腐蚀电流密度结果可见，基础合金 A0 具有最低的腐蚀电位值和最大的腐蚀电流密度值，说明其耐蚀性最差。随着 V 和 Zr 元素的添加，腐蚀电位值向正方向移动，腐蚀电流密度值减小，说明微合金化实现了合金耐蚀性能的显著提高。在本研究的合金体系中，0.131%V 和 0.192%Zr 共同添加的 A12 合金具有最高的腐蚀电位值和最低的腐蚀电流密度值，该合金具有最佳的耐腐蚀性能。但当 V 含量进一步提高至 0.181%时，与 A12 合金相比，A22 合金的腐蚀电位值向负方向移动，腐蚀电流密度有所增加，说明过量 V 添加对合金耐蚀性能存在不利影响。值得注意的是，与具有较低 V 和 Zr 含量的 A11 合金相比，A22 合金的腐蚀电位值更负，但腐蚀电流密度更小，说明过量 V 添加主要增加了合金的腐蚀倾向性。结合图 1 中微观组织观察结果可以推测，过量 V 添加后产生的较多尺寸和较大的含 V 相应该是导致耐蚀性下降的主要原因。与基础合金相比，通过 0.131%V 和 0.192%Zr 的共同添加，合金腐蚀电流密度下降了 26.8%，耐蚀性得到显著改善。

2.2.2　EIS 测试及 EEC 模拟

为了进一步分析 Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr 合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为，对其进行了 EIS 测试。图 5 展示了合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的 EIS 测试结果。

EIS 曲线根据频率不同可以划分为 3 个区域，即高频区(>10^3 Hz)、中频区(10^3~100 Hz)和低频区(<100 Hz)，这 3 个区域分别代表溶液阻力、界面反应和离子在薄膜中的扩散[27]。图 5a 为 Bode 相位角图。由图可知，随着测试频率减小，高频区 3 种合金的相角值均从 0°快速下降，在中频区达到极值，而在低频区再次反向增大，说明 3 种合金在中频区都存在明显的电容行为。由于中频区与界面反应有关，因此这种电容行为说明合金基体/电解质界面处存在电荷累积，表明该界面处存在阻碍电荷直接交换的层状结构，即钝化膜，A0、A11、A12 和 A22 合金的峰值角度分别为 ~-68°、~-69°、~-71°、~-70°。这表明合金表面存在明显的电容行为，说明 4 种合金表面均生成了稳定的钝化膜[28]。从奈奎斯特(Nyquist)曲线可见，不同 V、Zr 含量合金的 Nyquist 曲线上均有1 个电容弧，如图 5b 所示。通常认为，电容弧的半径与钝化膜的阻抗相关，电容弧半径越大，钝化膜阻抗越大，其所起到的保护效果越好[29]。从 Nyquist

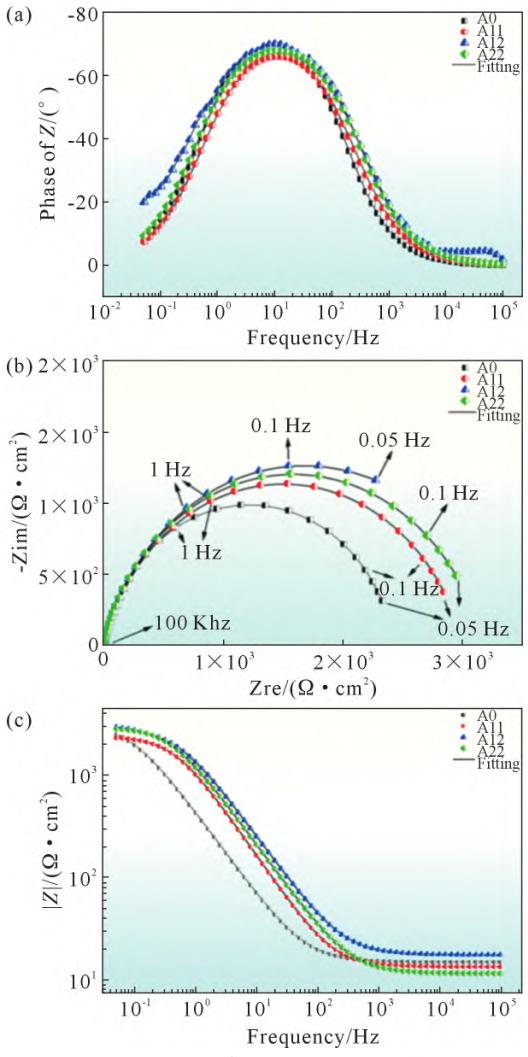

图 5　Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的 EIS 图：(a) Bode 相位角图；(b) Nyquist 曲线；(c) Bode 图

Fig.5　EIS plots of Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr exposed to 3.5 wt.% NaCl for 48 h: (a) Bode phase angle diagram; (b) Nyquist plot; (c) Bode plot

结果可见，本研究中所测试的 4 种合金电容弧半径从大至小分别为 A12、A22、A11 和 A0，表明合金表面所形成的膜层保护效果也遵循相同的顺序，即 A12 合金表面膜层保护效果最好而基础合金最差。在波德阻抗(Bode |*Z*|)图中，低频区阻抗值的大小决定了电解质溶液中的 Cl^- 吸附到测试样品钝化膜中的难易程度[28]。由图 5c 可见，在低频区，A12 的阻抗值最大，表现为电解质溶液中的 Cl^- 在低频区吸附到测试样品的能力最弱，合金的耐腐蚀性能最强。

图 6 为模拟腐蚀过程的等效电路 EEC 模型[30]，R_s 为工作电极与参比电极之间的溶液电阻；Q 表示由于电流分布不均匀和/或氧化物缺陷偏离理想电容器的电容而设置的新元件，即非理想电容。当该恒相元件 CPE 具有可变参数 n 为 0 或 1 时，CPE 分别代表纯电阻或纯电容，R_{ct} 是膜层电阻。

R_{ct} 的值越大，电荷转移越困难，样品表面的腐

中国知网　https://www.cnki.net

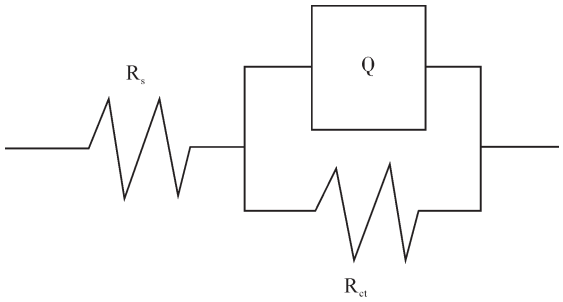

图 6 Al-Si-Cu-Mg 合金模拟实验 EIS 数据的等效电路
Fig.6 Equivalent circuit of EIS data of Al-Si-Cu-Mg alloy in simulation experiment

蚀反应越弱,耐腐蚀性越好[31]。拟合获得的相关参数见表 4。由表可知,拟合误差均在 10^{-3} 数量级,说明拟合结果可以较好地反应腐蚀行为。拟合结果显示,溶液电阻 R_s 值都在 13 Ω·cm² 左右,说明溶液腐蚀环境保持稳定,腐蚀行为由合金自身特性决定[32]。合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后,A11 合金的 R_{ct} 值比 A0 合金增大,当 Zr 元素添加量进一步提高后,A12 合金的 R_{ct} 值比 A11 合金进一步增大;当 V 元素添加量进一步提高后,A22 合金的 R_{ct} 值对比 A12 略微下降,但是仍大于 A0 合金。与 A0 基础合金相比,A12 合金的 R_{ct} 值从 2.426 kΩ·cm² 上升到 3.333 kΩ·cm²,在本研究的合金体系中,A12 合金表面钝化膜相关的阻值最大,说明其稳定性最高,对合金基体的保护效果最好。合金表层钝化膜的等效厚度可以通过下式[33-34]估算获得:

$$d=\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{C_{eff}} \tag{1}$$

式中,C_{eff} 为钝化膜的有效电容;ε_0 为真空介电常数,其值为 8.85×10^{-14} F /cm;ε_r 为部分水合氧化铝(Al_2O_3)层的相对介电常数,其值为 40[32,35];d 为钝化膜的等效厚度。薄膜的有效电容 C_{eff} 可以通过电容 Q(CPE)、溶液电阻 R_s、膜层电阻 R_{ct} 值计算得到[32]:

表4 等效电路曲线拟合参数
Tab.4 Parameters of the equivalent circuit curve fitting

Alloy	R_s/(Ω·cm²)	Q/(10^{-4}·S·s^n·cm^{-2})	n	R_{ct}/(kΩ·cm²)	$\Sigma\chi^2$
A0	13.510±0.956	2.628±0.186	0.874±0.062	2.426±0.171	5.009×10^{-3}
A11	13.729±0.159	2.256±0.243	0.831±0.089	2.984±0.321	1.161×10^{-3}
A12	13.063±0.898	1.706±0.117	0.829±0.057	3.333±0.229	4.726×10^{-3}
A22	13.642±0.849	1.865±0.116	0.832±0.052	3.159±0.197	3.876×10^{-3}

$$C_{eff}=Q^{1/n}(R_s^{-1}+R_{ct}^{-1})^{(1-n)/n} \tag{2}$$

计算所得结果列于表 5。随着 V、Zr 含量增加,A11 合金的有效电容 C_{eff} 值相比于 A0 合金下降了 1 倍。随着 Zr 元素的添加,A12 合金的 C_{eff} 值继续下降,对比 A0 合金下降了 2 倍,C_{eff} 值最小。继续添加 V 元素,A22 合金的 C_{eff} 值对比 A12 合金略有上升,但仍小于 A0 基础合金,结果表明 A12 的表层电阻特性最好。

表 5 有效电容 C_{eff} 以及浸入 3.5%NaCl 溶液 48 h 后 Al–Si–Cu–Mg–xV–yZr 合金钝化膜厚度
Tab.5 Effective capacitance C_{eff}, and thickness of the passive film of the Al–Si–Cu–Mg–xV–yZr alloys after immersion for 48 h in a 3.5 wt.% NaCl solution

Alloy	C_{eff}/(F·cm^{-1})	D/nm
A0	5.505×10^{-5}	0.643
A11	2.403×10^{-5}	1.473
A12	1.661×10^{-5}	2.132
A22	1.945×10^{-5}	1.820

钝化膜的厚度值越大,合金表面离子穿透钝化膜的能力越弱。基础合金 A0 的钝化膜厚度为 0.643 nm,加入 V、Zr 元素后,A11 合金对比 A0 合金增加了 129%。继续添加 Zr 元素,A12 合金的钝化膜厚度达到了 2.132 nm,相比于 A0 基础合金提高了 232%。继续向合金中添加 V 元素,钝化膜厚度相比 A12 合金下降到 1.820 nm,与 A0 合金相比仍提高了183%。A12 合金的钝化膜厚度最大,这表明电化学过程在 A12 合金与溶液之间被削弱,合金的抗腐蚀性能最佳。

2.3 腐蚀形貌分析

为了更直观地分析合金的腐蚀行为,分析了腐蚀 48 h 后的合金腐蚀形貌,表面和截面腐蚀形貌如图 7 和 8 所示。从图 7 的 SEM 结果可见,合金腐蚀行为主要围绕阴极相产生和拓展。由图 7a 可见,A0 合金表面腐蚀凹坑的面积较大,腐蚀裂纹较多,这些裂纹沿着 Si 相周围产生并拓展,表明在 Si 相附近的 Al 基体被溶解。其原因是 Si 与 Al 的电势差较大而引起的腐蚀行为。A11 合金表面腐蚀凹坑变小,腐蚀裂纹减少,说明 V 和 Zr 的添加抑制了腐蚀裂纹的产生和拓展(图 7b)。A12 合金表面腐蚀裂纹大幅度减少,几乎看不见腐蚀凹坑的存在 (图 7c)。AlSiZrTi 相周围几乎不存在裂纹,说明 AlSiZrTi 相充当阴极与 Al 基体的电势差很小,对腐蚀性几乎没有影响,之前的研究中也通过 SKPFM 进行了验证[20]。A22 合金表面 AlSiVTi 相周围存在裂纹并延伸,显然含 V 相相对基体为阴极,会造成基体的腐蚀(图 7d)。与 V 含量较低的 A11 和 A12 合金相比,A22 合金中含 V 相数量密度和尺寸显著增多,因此导致合金耐蚀性有所下降。

中国知网 https://www.cnki.net

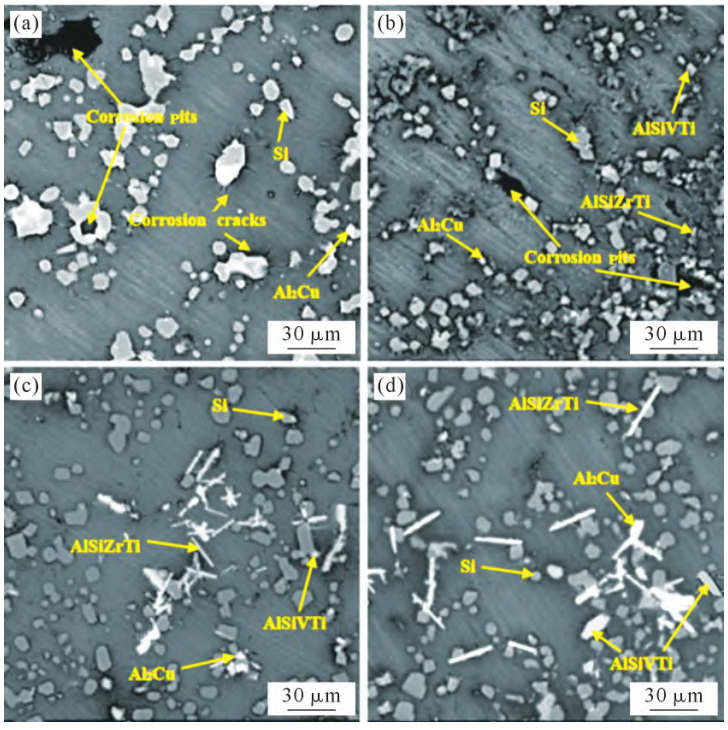

图 7　Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr 合金腐蚀表面 SEM 图：(a) A0; (b) A11; (c) A12; (d) A22

Fig.7　SEM images of the corrosion surfaces of the Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr alloys: (a) A0; (b) A11; (c) A12; (d) A22

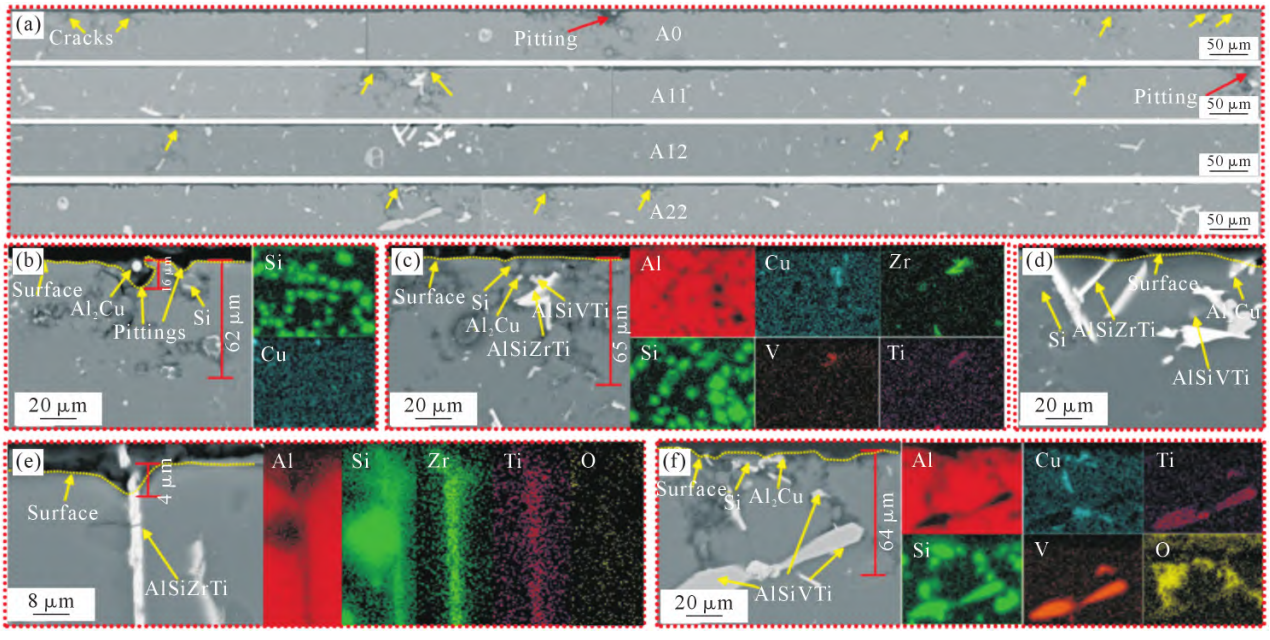

图 8　Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr 合金的腐蚀纵截面 SEM 图：(a) 合金全尺寸形态；(b) A0；(c) A11；(d, e) A12; (f) A22

Fig.8　SEM images of corrosion longitudinal sections of the Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr alloys: (a) full-size morphologies of the alloys; (b) A0; (c) A11; (d, e) A12; (f) A22

图 8 显示了 Al-Si-Cu-Mg-*x*V-*y*Zr 合金的低倍腐蚀纵截面，腐蚀从表面向基体延伸。由图 8a 可以看出，A0 合金存在腐蚀凹坑和较多腐蚀裂纹，向合金中添加少量的 V、Zr，A11 合金的腐蚀坑和腐蚀裂纹对比 A0 合金变小和变少。在 A12 和 A22 合金中几乎看不到腐蚀凹坑，腐蚀裂纹进一步变少。图 8b 显示 A0 合金的腐蚀行为主要为 Al 基体与阴极相(Si 和 Al_2Cu)之间的电势差引起的电化学腐蚀。这些腐蚀凹坑或裂纹沿阴极相蔓延，腐蚀凹坑深度约 16 μm，腐蚀裂纹深度约 62 μm。A11 和 A22合金中也表现出同样的腐蚀行为(分别对应图 8c 和 f)，腐蚀凹坑或裂纹沿着阴极相(Si 和 Al_2Cu)蔓延。腐蚀裂纹深度分别约 65、64 μm，但腐蚀表面相对于 A0 合金较为平整，说明点蚀行为得到了显著抑制。值得注意的是，在 A22 合金中可见，当腐蚀裂纹深入至AlSiVTi 相时，该相周围仍发生了进一步腐蚀，这与图 7 展示的结果一致，含 V 相相对基体为阴极，V 含量的提高使该相数量密度和尺寸增大，对合金腐蚀性能

中国知网　https://www.cnki.net

存在不利影响。图 8d 和 e 显示了 A12 合金的腐蚀行为，其腐蚀表面更加平整，腐蚀深度仅约 4 μm，且并未发现腐蚀裂纹。同时，图 8e 显示 Zr 添加产生的 AlSiZrTi 相对合金腐蚀性能影响较小，在该相周围没有发生明显的腐蚀行为。

由以上结果可知，在高 Cu 铸造Al-9Si-4Cu-0.22Mg 合金中，通过 V 和 Zr 的复合微合金化，实现了合金耐蚀性能的显著提高。结合电化学分析和腐蚀形貌观察，0.131%V 和 0.192%Zr 共同添加的 A12 合金具有最佳的耐腐蚀性能。V、Zr 复合添加主要通过强化钝化膜实现耐蚀性的提高，但过量 V 添加产生的大尺寸 AlSiVTi 相会导致耐蚀性下降。

3 结论

(1)Al-9Si-4Cu-0.22Mg 合金主要由 α-Al、共晶 Si、AlSiVTi 相及 AlSiZrTi 相组成。随着 V、Zr 含量提高，AlSiVTi 相和 AlSiZrTi 相数量密度和尺寸增加。阳极覆膜结果显示，V、Zr 共同添加使晶粒尺寸减小。

(2)当 V 含量为 0.18%，Zr 含量为 0.19%时，A12 合金具有最佳耐腐蚀性能，与基础合金相比 I_{corr} 值下降了 51.6%。EEC 模拟结果表明，向合金中复合添加 V、Zr 元素可使合金膜层电阻增加，A12 合金的膜层电阻和等效厚度最大，与基础合金相比分别提高了 37%和 232%。

(3)基础合金存在腐蚀凹坑且腐蚀裂纹较深，腐蚀沿共晶 Si 和 Al_2Cu 相扩展。V 和 Zr 添加使腐蚀凹坑和腐蚀裂纹均显著减少，A12 合金腐蚀深度相比基础合金降低了 94%，钝化膜强化是耐蚀性提高的主要原因。

参考文献：

[1] ABDELAZIZ M H, ELSHARKAWI E A, DOTY H W, SAMUEL F H. Mechanical performance of Zr-containing 354-type Al-Si-Cu-Mg cast alloy: Role of geometrical discontinuities[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29: 6640-6651.

[2] BROLLO G L, DE PAULA L C, PRONI C T W, ZOQUI E J. Analysis of the thermodynamic behavior of A355 and B319 alloys using the differentiation method[J]. Thermochim Acta, 2018, 659: 121-135.

[3] DAMAVANDI E, NOUROUZI S, RABIEE S M, JAMAATI R. Effect of ECAP on microstructure and tensile properties of A390 aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(5): 931-940.

[4] GROSSELLE F, TIMELLI G, BONOLLO F. Doe applied to microstructural and mechanical properties of Al-Si-Cu-Mg casting alloys for automotive applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(15): 3536-3545.

[5] YU S R, XU J, ZHANG X H, YAO Q, XU S M. Al-Si-Mg-Cu heat storage alloys and their heat storage properties[J]. Materials Science Forum, 2013, 743-744: 24-28.

[6] LIANG Z X, YE B, ZHANG L, WANG Q G, YANG W Y, WANG Q D. A new high-strength and corrosion-resistant Al-Si based casting alloy[J]. Materials Letters, 2013, 97: 104-107.

[7] VIEIRA A C, PINTO A M, ROCHA L A, MISCHLER S. Effect of Al_2Cu precipitates size and mass transport on the polarisation behaviour of age-hardened Al-Si-Cu-Mg alloys in 0.05M NaCl[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(11): 3821-3828.

[8] ZOR S, ZEREN M, OZKAZANC H, KARAKULAK E. Effect of Cu content on corrosion of Al-Si eutectic alloys in acidic solutions [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2010, 57(4): 185-191.

[9] ARTHANARI S, JANG J C, SHIN K S. Corrosion performance of high pressure die-cast Al-6Si-3Ni and Al-6Si-3Ni-2Cu alloys in aqueous NaCl solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(11): 2181-2189.

[10] 王慧婷，史娜，刘章，邢亚龙，赵耀，邵闯江，邢亚哲. 6xxx 系铝合金表面腐蚀及其防腐的研究现状[J]. 表面技术，2018, 47(1): 160-167.
WANG H T, SHI N, LIU Z, XING Y L, ZHAO Y, SHAO C J, XING Y Z. Surface corrosion and corrosion prevention of 6xxx-series aluminium alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 160-167.

[11] SHASHI S P, SHARATHKUMAR K M, MICHAEL D B, JAMES W R. Magnesium-based sacrificial anode cathodic protection coatings (Mg-rich primers) for aluminum alloys[J]. Metals, 2012, 2(3): 353-376.

[12] DING W W, ZHAO X Y, CHEN T L, ZHANG H X, LIU X X, CHENG Y, LEI D K. Effect of rare earth Y and Al-Ti-B master alloy on the microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 830: 154685.

[13] ZHANG J C, DING D Y, XU X L, GAO Y J, CHEN G Z, CHEN W G, YOU X H, HUANG Y W, TANG J S. Effect of Ce addition on the mechanical and electrochemical properties of a lithium battery shell alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 665-669.

[14] YAN P, ZHANG Z Y, ZHOU C X, XIAO Q, FANG J W, SI H G, WANG W J, YANG Y Q. Enhancement of corrosion resistance of a high Zn-yttrium aluminum alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817: 152744.

[15] COLOMBO M, BUZOLIN R H, GARIBOLDI E, VALLANT R, SOMMITSCH C. Characterization of localized corrosion of heat treated Er- and Zr-containing A356 alloys in 3.5 wt% NaCl aqueous solution[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(2): 246-258.

[16] SHI Y J, PAN Q L, LI M J, HUANG X, LI B. Influence of alloyed Sc and Zr, and heat treatment on microstructures and stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 621: 173-181.

[17] DENG Y, YIN Z M, ZHAO K, DUAN J Q, HU J, HE Z B. Effects of Sc and Zr microalloying additions and aging time at 120 ℃ on the corrosion behaviour of an Al-Zn-Mg alloy[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 288-298.

中国知网 https://www.cnki.net

[18] CHRISTUDASJUSTUS J, FELDE M R, WITHARAMAGE C S, ESQUIVEL J, DARWISH A A, WINKLER C, GUPTA R K. Age-hardening behavior, corrosion mechanisms, and passive film structure of nanocrystalline Al-V supersaturated solid solution[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 135: 1-12.

[19] WANG R, WANG D T, HIROMI N, WU Z B, LI X Z, ZHANG H T. Understanding the corrosion behavior by passive film evolution in Zn-containing Al-Si-Cu cast alloy[J]. Corrosion Science, 2022, 205: 110468.

[20] WANG R, WANG D T, HIROMI N, ZHANG M H, LI X Z, WU Z B, ZHANG X Z, ZHOU P F, ZHANG B. The novel strategy for enhancing mechanical properties and corrosion resistance via regulating multi-scale microstructure characteristics in Al-Si-Cu-Mg-Zr cast alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 180: 102-117.

[21] APPIAHA A N S, WOŻNIAK A, SNOPIŃSKI P, MATUS K, NUCKOWSKI P M, BATALHA G F, NAZAROV S A, GANIEV I N, ADAMIAK M. Vanadium-induced structural effects on the corrosion and tribological properties of an Al-Li binary alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 973: 172910.

[22] SHUI Y F, LIU J X, HUANG W Q, ZHAO N, REN P R, ZHAO C Z. Corrosion mechanism and fatigue behavior of aluminum alloy with high silicon content[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 296: 127211.

[23] GAO T, LIU X F. Replacement with each other of Ti and Zr in the intermetallics of Al-(Si-) Ti-Zr alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(3): 291-296.

[24] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, FRIEDMAN J, CHEN D L. Microstructure and mechanical properties of Al-Si cast alloy with additions of Zr-V-Ti [J]. Materials & Design, 2015, 83: 801-812.

[25] TIAN W M, LI Z L, KANG H F, CHENG F S, CHEN F F, PANG G X. Passive film properties of bimodal grain size AA7075 aluminium alloy prepared by spark plasma sintering[J]. Materials, 2020, 13(14): 3236.

[26] YANG C Y, LEE S L, LEE C K, LIN J C. Effects of Be and Fe on the mechanical and corrosion behaviors of A357 alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(2-3): 412-419.

[27] VARSHNEY P, KUMAR N. Exploring the influence of tensile load on the nature of passive film during stress corrosion cracking in a TRIP $Fe_{39}Mn_{20}Co_{20}Cr_{15}Si_5Al_1$(at.%) high entropy alloy[J]. Electrochimica Acta, 2024, 497: 144591.

[28] WANG K, ZHU Y, WANG P W, LI X, MALOMO B, YANG L. Enhancing corrosion resistance in CoCrFeNiTa high entropy alloys via Mo addition[J]. Electrochimica Acta, 2024, 480: 143951.

[29] DANAIE M, ASMUSSEN R M, JAKUPI P, SHOESMITH D W, BOTTON G A. The cathodic behaviour of Al-Mn precipitates during atmospheric and saline aqueous corrosion of a sand-cast AM50 alloy[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 299-309.

[30] ZHAO Z Y, ZOU Y, LIU P, LAI Z G, WEN L, JIN Y. EIS equivalent circuit model prediction using interpretable machine learning and parameter identification using global optimization algorithms [J]. Electrochim Acta, 2022, 418: 140350.

[31] XI S Y, MA G D, LI L, LI Y K, ZHOU R F, JIANG Y H. Investigate on the phase interfaces and performance evaluation of TiB_{2p}/Al-Si-Cu-Zn (T6) composites[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 581-596.

[32] GOMES L F, KUGELMEIER C L, GARCIA A, DELLA ROVERE C A, SPINELLI J E. Influences of alloying elements and dendritic spacing on the corrosion behavior of Al-Si-Ag alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 5880-5893.

[33] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, VIVIER V, FRATEUR I, MUSIANI M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(21): 6218-6227.

[34] BRUG G J, VAN DEN EEDEN A L G, SLUYTERS-REHBACH M, SLUYTERS J H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 176(1-2): 275-295.

[35] MARTIN F J, CHEEK G T, GRADY W E O', NATISHAN P M. Impedance studies of the passive film on aluminium[J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3187-3201.

中国知网 https://www.cnki.net