· 青年π谈 π Forum ·

特邀论文

DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2025.5094

铸造铝合金耐蚀性能研究进展与展望

王 瑞[1,2,3]，王东涛[1,2,3]，吴子彬[1,2,3]，长海博文[1,2,3]

(1. 苏州大学 高性能金属结构材料研究院，江苏 苏州 215137；2. 苏州大学 沙钢钢铁学院，江苏 苏州 215137；3. 江苏省新能源汽车用金属结构材料绿色制备与资源再生工程研究中心，江苏 苏州 215137)

摘 要：铸造铝合金作为用量最广泛的铝合金种类之一，其服役环境复杂多变。合金在海洋或潮湿环境下服役时通常面临腐蚀引起的结构破坏、寿命降低等问题，通过适当的方法改变其微观结构，影响表面钝化膜的成分和结构，可使合金的耐腐蚀性提升。本文综述了近年来铸造铝合金耐蚀性的研究进展，重点讨论了合金元素(如 Cu、Si)、热处理工艺及钝化膜的作用。总结了强阴极性元素 Cu、Si 会加剧电偶腐蚀，而通过微合金化(添加微量稀土/过渡金属)调整第二相组成，或采用固溶处理减少电化学反应界面均可以提升耐蚀性；表面钝化膜的失效机制(如 Cl^- 诱导点蚀)可通过多种模型解析。最后，针对铸造铝合金钝化膜问题，提出了若干待解决的开放性问题及研究方向建议。

关键词：铸造铝合金；点蚀；钝化膜；电化学腐蚀

中图分类号：TG146.2　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2025)11-1037-11

Research Progress and Prospects on the Corrosion Resistance of Cast Aluminium Alloys

WANG Rui[1,2,3], WANG Dongtao[1,2,3], WU Zibin[1,2,3], NAGAUMI Hiromi[1,2,3]

(1. High-Performance Metal Structural Materials Research Institute, Soochow University, Suzhou 215137, China; 2. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, China; 3. Jiangsu Engineering Research Center for Green Manufacturing and Recycling of Metal Structural Materials in NEVs, Suzhou 215137, China)

Abstract: As one of the most widely used types of aluminium alloys, cast aluminium alloys often serve in complex and variable environments. When used in marine or humid atmospheres, these alloys typically exhibit issues such as structural degradation and reduced service life due to corrosion. The adoption of appropriate methods to modify their microstructure, thereby influencing the composition and structure of the surface passive film, can enhance their corrosion resistance. This paper reviews recent research progress on the corrosion resistance of cast aluminium alloys, focusing on the roles of alloying elements such as Cu and Si, heat treatment processes, and passive films. Strongly cathodic elements such as Cu and Si can exacerbate galvanic corrosion, while adjusting the composition of secondary phases through microalloying (e.g., adding trace rare earth/transition metals) or employing solution heat treatment to reduce electrochemically active interfaces can improve corrosion resistance. The failure mechanisms of surface passive films, such as Cl^--induced pitting, can be analysed through various models. Finally, regarding the passive film of cast aluminium alloys, several questions and suggested future research directions are proposed.

Key words: cast aluminium alloy; pitting corrosion; passive film; electrochemical corrosion

近年来，随着铝合金的使用范围逐渐增加，铝合金的服役性能也得到了广泛关注。应用于车辆、船舶的铝合金需要在海洋或潮湿环境下工作，这对铝合金耐蚀性能提出了更高要求。通常情况下，暴露在空气中的纯铝表面会快速生成一层致密氧化层，防止进一步氧化发生。然而为提高力学性能而添加的 Cu、Mg 等合金元素会破坏表面氧化层致密性，这些合金元素与 Al 基体之间存在的电位差也使铝合金更容易发生电化学腐蚀，导致耐蚀性能严重下降。在铝合金中，常见腐蚀形式包括点蚀、剥落腐蚀、应

收稿日期：2025-06-03

基金项目：国家重点实验室开放基金(2022RALKFKT008)；江苏省青年科技人才托举工程(JSTJ-2025-648)

作者简介：王 瑞，1992 年生，博士后．研究方向为铸造铝合金耐腐蚀性能调控．

通信作者：王东涛，1991 年生，博士，副研究员．研究方向为高性能铝合金开发．Emial: dtwang@suda.edu.cn

引用格式：王瑞，王东涛，吴子彬，长海博文．铸造铝合金耐蚀性能研究进展与展望[J]．铸造技术，2025，46(11)：1037-1047.

WANG R, WANG D T, WU Z B, NAGAUMI H. Research progress and prospects on the corrosion resistance of cast aluminium alloys [J]. Foundry Technology, 2025, 46(11): 1037-1047.

中国知网 https://www.cnki.net

力腐蚀及晶间腐蚀。典型铸造铝合金如 Al-Si 系、Al-Cu 系等由于第二相尺寸较大、数量较多，常见的腐蚀方式主要为点蚀和晶间腐蚀。同时，Si 相和含 Cu、Mg 等金属间化合物在铸造凝固过程中析出较晚，主要分布在晶界上，因此铸造铝合金中沿晶界的晶间腐蚀行为也通常会以点蚀形式呈现。

本文重点回顾了近年来铸造铝合金中元素、热处理工艺对腐蚀行为的影响，总结了主要的耐腐蚀性能改善思路和研究进展，并提出铸造铝合金耐腐蚀性能的未来研究方向。

1 合金元素对铸造铝合金耐蚀性的影响

硅(Si) Si 作为铸造 Al-Si 合金体系中含量仅次于 Al 的元素，其对铝合金耐蚀性通常存在不利影响。Si 标准电极电位为 -0.86 V[1]，高于 Al 的标准电极电位(-1.66 V)，因此铝合金中 Si 元素作为阴极导致铝基体溶解。Si 含量增加会降低铝合金耐蚀性能，共晶 Si 相尺寸、数量及二次枝晶间距都会影响铝合金耐蚀性能[2]。由于 Si 是一种半导体，其导电性相对于其他金属元素较差，同时 Si 在腐蚀过程中也会产生 SiO_2，有报道指出，添加 Si 可以在一定程度上强化铝合金表面钝化膜。得益于嵌入钝化膜中的 SiO_2，这种氧化铝–氧化硅复合钝化膜可以吸附 Cl^-，降低钝化膜缺陷密度，从而降低 Cl^- 对钝化膜的破坏[3]。从多数文献报道来看，Si 作为一种弱阴极相，其对耐蚀性的影响远低于 Cu、Fe 等强阴极性元素。铸造 Al-Si 合金中 Si 含量通常超过 5%，共晶 Si 相在合金中存在聚集现象，这导致即使作为弱阴极相，大量聚集的共晶 Si 仍可能严重破坏合金局部耐蚀性。通过细化剂、变质剂或机械搅拌等方法使合金晶粒细化，共晶 Si 变得更分散、尺寸更细小，有助于减弱 Si 对铝合金耐蚀性的不利影响[4-6]。

铜(Cu) Cu 作为铝合金中最常用且最有效的力学性能强化元素之一，同时也是 Al-Cu 系合金中的主要合金元素。Cu 标准电极电位为 0.34 V，远高于 Si 和 Al 元素，这也是其在铝合金中作为强阴极性元素对合金耐蚀性能产生严重破坏的主要原因[7]，多数研究也从如何减少 Cu 元素或含 Cu 相对耐蚀性的破坏方面进行探讨。Cu 通常作为热处理强化元素添加，对铝合金耐蚀性的影响应该从两方面进行分析，一部分是初生相或未完全回溶的金属间相，这些相尺寸在微米级；另一部分是在时效过程中合金基体中析出的强化相，这些相尺寸在纳米级。针对微米级含 Cu 相，目前主要研究思路有 2 种：①降低含 Cu 相或提高基体电极电位，本质目的是减少二者之间电位差，减缓二者之间电偶腐蚀过程，从而达到提高耐蚀性的目的[8-9]；②在基体/含 Cu 相界面引入新的中间层，产生的梯度电位变化有助于减弱含 Cu 相与 Al 基体之间的电化学效应[6,10]。针对纳米级含 Cu 相，已有学者指出纳米析出相尺寸是其影响耐蚀性的关键。Gupta 和 Ralston 等[11-13]的研究指出，当纳米析出相等效直径/厚度超过 ~8 nm 时，这些析出相与基体之间就会存在明显电化学效应，从而引起腐蚀。值得注意的是，铝合金表面生成的钝化膜厚度通常在 10 nm 以内，这些析出相的临界尺寸也可能与铝合金表面钝化膜的厚度及致密性直接相关，因此针对纳米级含 Cu 相，减弱腐蚀效应最有效的方法就是强化铝基体表面的钝化膜。

镁(Mg) Mg 也是铝合金中热处理强化主要元素之一，但为了避免产生粗大的第二相，Mg 元素添加量通常不超过 0.5%(质量分数，下同)。Mg 标准电极电位为 -2.37 V，在铝合金常用元素中几乎最低，因此，在多数铝合金中 Mg 元素及含 Mg 相通常作为优先溶解阳极存在[14-15]。在铸造铝合金中，当 Cu 含量超过 1.0%时，合金中的 Mg 元素主要以初生 Q-AlCuMgSi 相或时效过程中产生的 Q′相形式存在。根据 Ikeuba 等[16]研究指出，Q-AlCuMgSi 相相对于 Al 基体仍然呈现较强阴极性，会导致 Al 基体溶解，同时，当 Q-AlCuMgSi 相暴露在腐蚀环境中时，由于该相中几种元素间的巨大电位差，会导致 Mg 元素发生选择性溶解，余下部分随 Cu 含量升高导致阴极性进一步增强。因此，Al-Si-Cu-Mg 系合金中Mg 元素造成的耐蚀性下降仍然是基于 Cu 元素产生的强阴极性相导致的，改善方法与前述基本保持一致。

铁(Fe) Fe 元素是铝合金中常见杂质元素，通常要求其含量低于 0.1 %。Fe 元素标准电极电位是-0.04 V，相对于 Al 基体是阴极性元素。在 Al-Si-Cu-Mg 系合金中，Fe 元素通常会与 Cu、Mg、Si 等元素形成含 Fe 相，这些含 Fe 相相对于基体主要作为阴极[17-18]。由于含 Fe 相回溶温度较高，无法在固溶处理中回溶，因此对 Fe 元素造成的耐蚀性下降，主要方法是尽可能降低合金中 Fe 含量，同时提高基体电位。

锶(Sr) Sr 是 Al-Si 系合金中最常用的变质剂，其主要作用是改变 Si 相形貌，避免粗大板条状共晶Si 对合金韧性的破坏。与 Sr 相似的合金元素还有 Bi，Sb 等，Farahany 等[19]对这些变质元素对 Al-Si-Cu-Zn 合金耐蚀性影响进行研究，结果表明这些变质元素均会导致腐蚀电位降低和腐蚀电流密度升高，对合金耐蚀性具有不利影响。但这些变质剂通常存在于 Si 相周围，因此其造成的腐蚀基本与 Si 相所处区域

中国知网 https://www.cnki.net

相同，通常无需单独关注。

典型 T6 态 Al-Si-Cu-Mg-Fe-Sr 合金腐蚀形貌如图 1 所示，在经过合适的 T6 热处理后，合金中除共晶 Si 和含 Fe 相外，其余第二相基本完全回溶，从宏观上可见沿 Si 颗粒腐蚀裂纹，这是由于 Si 含量较高且无法完全回溶进基体，使其成为最主要的阴极相[18]。同时，共晶 Si 相分布也会极大影响腐蚀行为，过于聚集的 Si 会导致合金产生严重点蚀。

由此可见，Al-Si 系合金中常用添加元素虽然对力学性能有明显提升效果，但对耐蚀性能均有不利影响，这些添加元素所形成的第二相相对于 Al 基体基本都呈现阴极性，会造成腐蚀环境下 Al 基体溶解。对此，各国学者也提出了多种耐蚀性改善策略。

2　铸造铝合金耐蚀性改善方法

针对铸造铝合金耐蚀性改善，目前主流思路分为外部改善和内部改善。其中外部改善是指通过改变合金表面状态或所处环境，达到耐蚀性改善的目的，主要包括表面改性(激光/超声冲击、阳极氧化、涂层等)[20-22]、缓蚀剂(包括嵌入了缓蚀剂的表面涂层)[23]及阴极防护(提供一种电位更低的金属或合金作为牺牲阳极)[24]等方法。内部改善主要是指通过组织和工艺调控直接改变合金在腐蚀性环境中的腐蚀行为，包括合金化[25]、热处理工艺调控[13,26]等。

由于绝大部分铝合金的服役场景单一性较差且无法避免震动摩擦，外部改善方法通常仅在特定环境下有效，如埋地管道等。因此，铝合金耐蚀性改善通常从内部入手，根本上改变合金耐蚀性较差问题。

2.1　微合金化改善铸造铝合金耐蚀性

从合金腐蚀行为及微观组织角度出发，微合金化改善铝合金耐蚀性的主要思路有 3 个方向。①降低阴极相/提高基体电位或提高阳极相/降低基体电位，根本目的在于减少第二相与基体之间电位差，从而减弱二者之间电偶腐蚀行为，提高合金耐蚀性。这要求所添加合金元素可以改变第二相化学组成，从而降低其阴极性或阳极性，或者可以固溶于 Al 基体中，提高或降低基体电位，从而达到降低第二相与基体之间电位差的目的。②增厚或强化合金表面钝化膜，根本目的在于减少铝基体与腐蚀性环境接触，从而避免腐蚀进一步扩展，提高合金耐蚀性。这要求所添加合金元素可以在合金腐蚀过程中通过扩散或溶解等过程从基体中被释放，并可以被吸附或嵌入在钝化膜中，改善钝化膜结构，或减少 Cl^- 对钝化膜的攻击，达到强化钝化膜的目的。③晶粒细化，根本目的在于避免晶界第二相聚集，减弱由此在晶界位置引发的局部腐蚀行为，同时也影响晶界析出相连续性和无析出区(precipitation free zone, PFZ)性质。这要求所添加合金元素可以在铸造过程中作为 α-Al 形核质点，促使铝合金晶粒数量增加并达到晶粒细化效果，具有该效果元素主要为过渡族金属元素，如 Sc、Ti、V、Zr、Nb 等。另外，针对 Al-Si系铸造铝合金，由于晶界处主要为共晶 Si，因此通常在 Al-Cu 或 Al-Mg 系合金中研究晶界析出相和无析出区在 Al-Si 系合金中并不需要作为重要研究内容。

在各国学者报道中，微合金化元素主要可以分为稀土元素和第Ⅳ/第Ⅴ周期过渡族元素两大类。Yan 等[6,10]在 ADC12 合金中添加不同含量 Yb，结果表明 Yb 添加可以细化晶粒，并在共晶 Si 颗粒表面形成含有 Al_3Yb 覆盖层，从而减弱共晶 Si 与铝基体之间电偶腐蚀。Sun 等[27]在 Al-4Cu-2Mg 合金中添加不同含量 Sc 和 Zr，结果表明晶粒细化和晶界析出相的不连续分布是腐蚀深度下降的主要原因。Marco 等[28]在 A356 合金中添加 0.29% Er，结果表明 Er 添加可以将腐蚀速率从 45.8 降低至 4.2 μg/(cm²·d)，可知 Er 添加改善了 Si 相形貌，同时电化学结果表明，Er 也改善了钝化膜稳定性。此外，Ce，Y，La，Pr，Nd，Sm，Gd，Tb 和 Dy 等稀土元素对铝合金耐蚀性改善也有相关报道[8,29-31]。尽管稀土元素具有较好的耐蚀性改善效果，但稀土元素大量使用会导致铝制零部

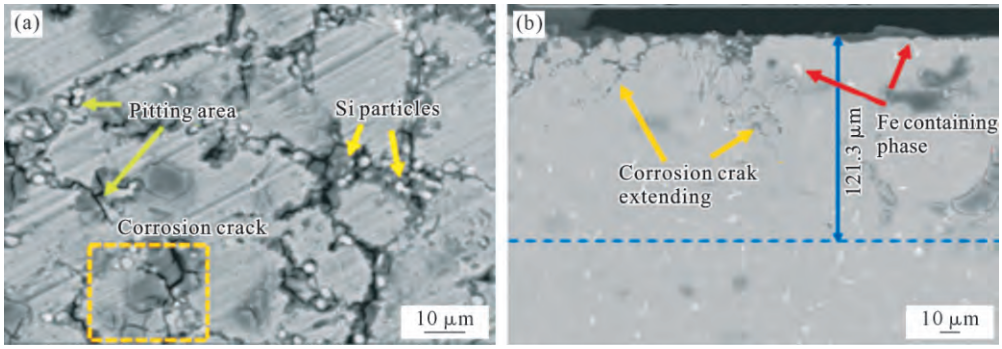


图 1　Al-9Si-1.2Cu-0.5Mg-0.1Fe-0.03Sr 合金在人工海水中的腐蚀形貌：(a) 表面；(b) 截面[18]

Fig.1　Corrosion morphologies of the Al-9Si-1.2Cu-0.5Mg-0.1Fe-0.03Sr alloys in artificial seawater: (a) surface; (b) cross section[18]

中国知网　https://www.cnki.net

件成本急剧上升，产品竞争力下降。

第Ⅳ和第Ⅴ周期过渡族元素相对于稀土元素具有显著的成本优势。Marcella 等[32]在 Al-7Si-0.6Fe-0.35Cu-0.25Zn 合金中添加了少量 Ni 和 Co，结果表明 Ni 和 Co 添加改变了合金中含 Fe 相组成，电化学测试结果显示 Ni 添加降低了腐蚀电流密度，但 Co 添加导致其有所提高，将 Ni 改善腐蚀性能原因归结为合金表面形成了含 Ni 氧化层[32]。John 等[15]在 A356、6060、3004 和 5182 合金中添加不同含量 Ni 和 V，通过电化学分析结果表明，当 Ni 含量较低(~0.005%)而 V 含量较高(~0.05%)时，各合金具有最低腐蚀电流密度，可知 Ni 改变了含 Fe 相组成，提高了其电位值，而 V 存在于基体中提高了基体电位值，因此 Ni 含量提高不利于合金耐蚀性，而 V 则有助于提高合金耐蚀性。Sani 等[33]在 Al-4.3Si-0.3Fe 合金中添加了不同含量的 Cr 和 Co，通过在 HCl 溶液中进行了最长达 480 h 的失重腐蚀实验，发现 Cr 和 Co 单独添加以及共同添加均可以降低合金腐蚀速率，但报道中并没有对耐蚀性改善原因进行详细分析和解释。Fan 等[34]在 Al-3.2Cu-1.5Li 合金中添加了少量 Zn，结果表明 Zn 添加通过改变晶界析出相种类及分布实现腐蚀电流密度下降 ~80%。Zor 等[35]在共晶 Al-12Si 合金中添加了少量 Ti，通过电化学测试发现 Ti 添加会导致合金在 0.1 M HCl 溶液中腐蚀电流密度显著升高，Ti 对 Al-Si 合金耐蚀性存在不利影响。Ma 等[36]在 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金中添加不同含量 Zr，电化学测试结果表明随 Zr 含量增加，合金腐蚀电流密度呈现先升高后降低趋势，这是由于 Sc 和 Zr 共同存在时导致晶粒细化使更多 Si 与基体接触，从而产生了更多电偶腐蚀行为而降低合金耐蚀性，但对于更高 Zr 含量如何提高耐蚀性缺少更加详细的结论。

除以上讨论的微合金化元素，Mo、Ag、Sn、In、Ga 和 Be 等元素对铝合金耐蚀性能影响也有报道[37-41]，这些元素在合金中会产生新的尺寸较大的第二相(Mo)，促进原有析出相的析出(Ag、Sn、In)对铸造铝合金腐蚀行为存在不利影响，而 Ga、Be 可改变含 Fe 相或其他第二相形貌或组成，在特定添加量时对铸造铝合金的耐腐蚀性能存在有利影响。

2.2 热处理工艺与铝合金耐蚀性

Osório 等[5]对 Al-9Si 合金进行了 T4 热处理(540 ℃-6 h)，电化学测试结果表明，相比于铸态合金，热处理态合金腐蚀电流密度从 3.43 降低至 1.75 μA/cm^2，T4 热处理对共晶 Si 球化效果是耐蚀性提高主要原因。Gebril 等[42]对 A356 合金进行了 T6 热处理(535 ℃-8 h，180 ℃-3 h)，电化学测试结果表明腐蚀电流密度从 3.9 降低至 1.0 μA/cm^2，指出热处理对共晶 Si 的球化是耐蚀性提高的主要原因。Wiengmoon 等[43]对 A319 合金进行了不同固溶和时效热处理，电化学测试结果表明双级固溶工艺可以有效降低合金腐蚀电流密度，这主要得益于合金中第二相回溶；而时效过程会导致腐蚀电流密度提高，这是基体中含 Cu 析出相导致。Ralston 等[13]对 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金的研究表明，时效时间从 2 h 延长至 9 h 导致的析出相尺寸增加可使腐蚀电流密度增加 3 个数量级。Vieira 等[44]通过控制不同固溶处理时间(500 ℃-2/8 h)制备了含有不同尺寸 Al_2Cu 相的 Al-10Si-4.5Cu-2Mg 合金，电化学测试结果表明随固溶时间延长，合金阻抗值有所增加，耐蚀性随之提高；通过控制腐蚀液流速发现 Al-10Si- 4.5Cu-2Mg 合金腐蚀行为是受到传质过程控制的，该报道指出，当流速较低时，氧还原为 4e$^-$ 过程，如式(1)所示，而当流速较高时，氧还原过程为 2e$^-$ 过程，如式(2)所示。

$$O_2+2H_2O+4e^-\rightarrow 4OH^- \quad (1)$$

$$O_2+H_2O+2e^-\rightarrow H_2O_2+2OH^- \quad (2)$$

铝合金服役环境多为盐雾气氛，这种环境中腐蚀行为主要由铝合金表面形成腐蚀性液膜所导致，因此主要对应于式(1)中的 4e$^-$ 过程，即吸氧腐蚀过程，如何抑制该腐蚀过程应该是耐腐蚀性能改善的关键。

此外，还有很多学者对热处理与耐蚀性之间的联系进行了研究和分析[45-46]，总体来看，多数报告普遍认为固溶处理可以提高合金耐蚀性，进一步时效阶段则会导致耐蚀性下降，主要是由于固溶处理后第二相的回溶显著减少了电化学反应界面，而时效处理在基体中产生的析出相则会导致纳米级电化学界面的出现，若析出相尺寸远大于钝化膜尺寸，则可能使钝化膜破裂失效，导致腐蚀速率的再次提高。

3 铝合金表面钝化膜研究进展

综上所述，纯铝暴露在空气中会自然生成一层氧化膜，但铝合金进行合金化后置于腐蚀性环境中时，合金表面形成氧化膜完整性和致密度都会有所下降，并会被腐蚀性环境侵蚀而失效。通常情况下，腐蚀性环境中铝合金原有氧化膜会逐渐消失，随钝化过程在合金表面重新生成一层钝化膜以使基体与环境分隔，因此钝化膜特性会在很大程度上影响铝合金耐蚀性能。从 20 世纪开始，各国学者就对铝合金表面钝化膜进行研究，但受检测手段限制，研究多

中国知网 https://www.cnki.net

止步于间接手段如电化学、理论计算或结合腐蚀现象推测[47-50]。近年来，随着检测手段进步，学者们可以更直观地观察到钝化膜形态和结构。

3.1　金属表面钝化膜缺陷及失效理论模型

在对钝化膜的研究中，早于 20 世纪 70 年代就有工作指出 Cl^- 是导致合金表面钝化膜失效主要原因，但钝化膜失效过程和模型始终缺少统一认同的理论模型。至 1979 年，俄亥俄州立大学冶金工程系 Fontana 腐蚀中心的 Macdonald 团队首次提出了一种成功解释钝化状态特性的模型，即点缺陷模型(point defect model, PDM)，该模型目前为止已经发展了 3 代，可以用于解释钝化膜形成、缺陷及失效的大部分问题[51-52]。

第Ⅰ代点缺陷模型(PDM-Ⅰ)：该模型设定钝化膜为单层含有缺陷氧化层，可以阻碍电流流过金属/溶液的界面。PDM-Ⅰ理论设定钝化膜中存在由阳离子空位或氧空位组成的点缺陷，这些点缺陷在金属/膜层和膜层/溶液界面不断地产生和湮灭。由于腐蚀产生的电位在以上提及的界面处存在电场分布，第Ⅰ代模型认为电位在金属/膜层和膜层/溶液界面处存在突降，而在膜层内部线性下降，如图 2 所示。但 PDM-Ⅰ在解释钝化层厚度与钝化电流密度之间的关系时存在缺陷，同时对于 n 型钝化膜，多数情况下除了氧空位缺陷还存在阳离子间隙缺陷也会影响钝化膜性质，因此，进一步开发了第Ⅱ代点缺陷模型。

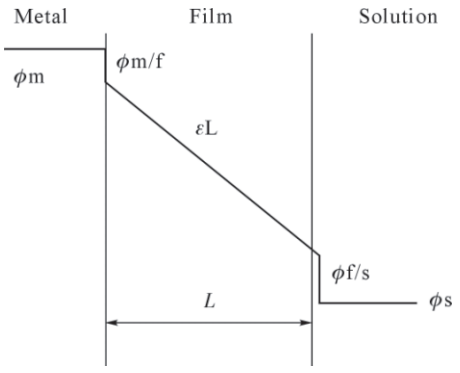


图 2　金属/膜层/溶液间的电位分布示意图[51]

Fig.2　Schematic diagram of the potential distributions among the metal, film and solution[51]

第Ⅱ代点缺陷模型(PDM-Ⅱ)：主要目的是解决第Ⅰ代模型的缺陷，根据 PDM-Ⅱ，对有关钝化膜稳态特性的实验结果进行解释，包括稳态钝化膜厚度与电位/pH 之间的线性关系，具有 n 型钝化膜金属的稳态电流与外加电位无关，具有 p 型钝化膜金属的稳态电流则与外加电位存在指数关系，即符合塔菲尔定律(Tafel's law)。同时，PDM-Ⅱ模型中将金属/膜层/溶液界面的反应进行了细化，如图 3 所示，在 PDM-Ⅰ的基础上添加了阳离子间隙的生成和湮灭反应(反应 2 和 5)以及钝化膜的溶解反应(反应 7)。尽管 PDM-Ⅱ模型已经取得了较好的结果，但对于一些腐蚀时钝化膜与溶液之间还额外存在一个氧化层的金属(如 Al、Ti、Zr、Nb、W、Ta 等)，该模型的解释仍然存在缺陷。

第Ⅲ代点缺陷模型(PDM-Ⅲ)：主要目的是解决外氧化层存在导致的实验和理论结果之间的误差，在 PDM-Ⅲ模型中将外氧化层作为一个活跃的电化学元素进行考量，因此当外氧化层的电阻足够大时，可能会主导界面阻抗，而对表面电化学产生明显的影响。根据 PDM-Ⅲ的理论，外氧化层电阻的增大会导致钝化膜厚度的降低甚至消失，这在特殊环境下的碳钢和氧化锆上得到了验证。

点缺陷模型可以应用在绝大多数金属和合金体系中，对于铝合金体系，合金表面钝化膜主要是 n 型半导体，其缺陷主要由氧空位缺陷提供，同时，在自然腐蚀(即未经过阳极处理等方法)铝合金表面，其外氧化层主要为疏松氢氧化物，电化学结果显示其阻抗值仅为钝化膜的几百至几千分之一[32-33,35]，因此不会对钝化膜理论和计算结果产生明显的影响。

而在 Cl^- 对钝化膜破坏作用研究中，Marcus 等[53]提出的模型得到了广泛认可，考虑了钝化膜中纳米晶界缺陷和基体微结构缺陷(如金属晶界或基体/第二相界面等)的作用。该模型认为与完全致密“无缺陷”钝化膜相比，缺陷位置对离子转移的阻力较小，因此会导致钝化膜中电位下降。为补偿电位下降，金属离子在钝化膜缺陷位置释放速率会增加，导致钝化膜/缺陷处因氧化物局部变形而形成凹陷，这种情况下即使溶液中不含 Cl^-，钝化膜也会出现溶解或破裂，但这种失效处于动态平衡之中，很快会发生再钝化。而当溶液中存在 Cl^- 时，Cl^- 会与 OH^- 竞争，这会降低金属阳离子在钝化膜中缺陷位置转移活化能，从而使钝化膜厚度快速下降。同时 Cl^- 也会通过缺陷位置渗入钝化膜，并迁移到金属/钝化膜界面生成氯化物，这些氯化物的生长会导致金属/钝化膜界面应力集中并最终引起钝化膜破裂失效。在因为钝化膜失效而重新暴露的金属/溶液界面处，Cl^- 进一步与 O^{2-} 或 OH^- 竞争使得该位置难以发生再钝化，从而产生点蚀，如图 4 所示。

3.2　铝合金钝化膜研究进展

早在 1991 年，Davis 等[47]使用 XPS 对 Al-Mo 合金表面进行研究发现，其钝化膜成分接近 AlOOH，

中国知网　https://www.cnki.net

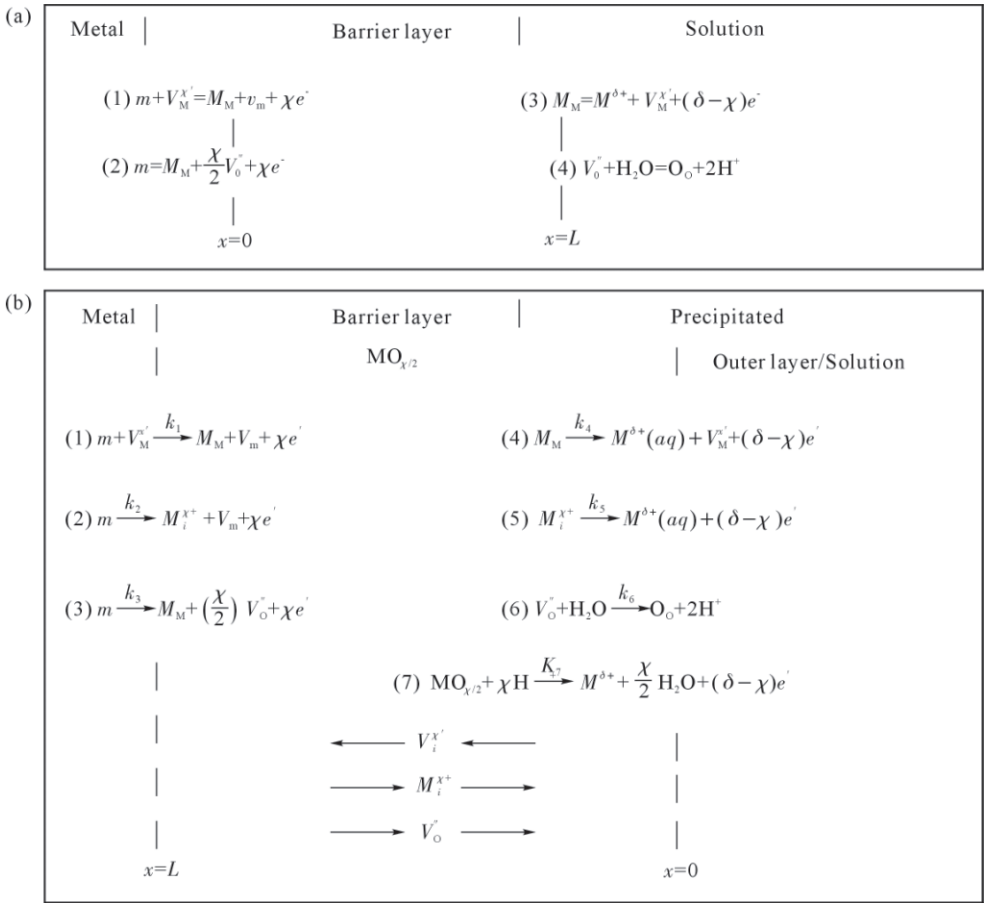


图 3 点缺陷模型采用的反应方案：(a) 第Ⅰ代；(b) 第Ⅱ代[51-52]

Fig.3 Reaction scheme adopted by the point defect model: (a) PDM-I; (b) PDM-II[51-52]

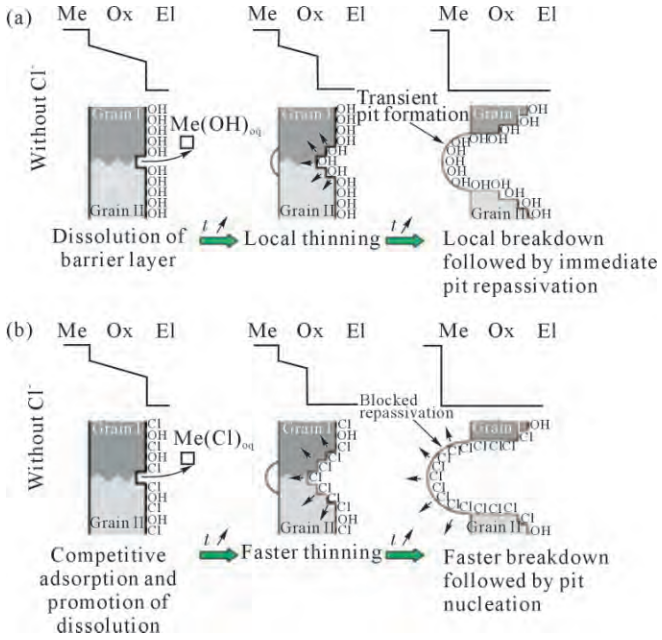


图 4 溶液中合金表面腐蚀行为示意图：(a)无 Cl^-；(b)有 Cl^-[53]

Fig.4 Schematic diagram of corrosion behavior on a metal surface in solution: (a) without Cl^-; (b) with Cl^-[53]

而 Mo 会随着腐蚀进行存在于钝化膜中并影响钝化膜结构，同时根据 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)测试结果表明，纯铝表面层可能是 γ-Al_2O_3/AlOOH 双层结构，而 Al-Mo 合金表面层则为 α-Al_2O_3/AlOOH 结构。Bockris 等[54]利用 X 射线光电子能谱技术研究指出铝合金表面存在双层结构，外层主要由氧化铝和水合 $Al(OH)_3$/AlOOH 组成，而内层主要由氧化铝和少量纤维状 AlOOH 组成，如图 5 所示。Yu 等[55]通过 XPS 分析纯铝表面钝化膜，发现钝化膜厚度大约在 5 nm，同时认为 Cl^- 会参与钝化膜的形成并导致

中国知网 https://www.cnki.net

钝化膜厚度降低至不足 4 nm。随后，Martin 等[56]通过电化学测试的方法，计算了空间电荷层厚度，并确认空间电荷层计算厚度大约是实际厚度的1/4~1/10，为理论计算确认钝化膜厚度奠定了基础，同时莫特–肖特基(Mott-Schottky)测试结果表明铝合金表面钝化膜具有 n 型半导体特性，结合点缺陷模型认为钝化膜主要缺陷类型(电荷载流子)为氧空位缺陷。至此，对铝合金表面钝化膜基本结构和形态已经得到了明确，后续各国学者主要集中于如何改善钝化膜的厚度和稳定性以提高其对合金基体保护能力的研究。

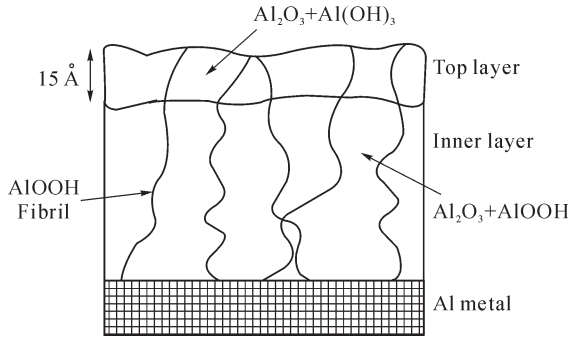


图 5　铝合金表面钝化膜结构示意图[54]

Fig.5　Structure of the passive film of the aluminium alloy[54]

Otani 等[57]将 A3003 铝合金浸泡在含有不同金属阳离子水溶液中进行测试，XPS 和 SEM 结果表明溶液中阳离子种类会影响合金表面钝化膜形成，软离子(Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})不会影响钝化膜，而硬离子(Zn^{2+}, Ni^{2+})则会融入钝化膜中降低钝化膜缺陷从而降低合金腐蚀速率。金属离子硬度是根据软硬酸碱(hard-soft-acid-base, HSAB)理论确定的，根据 Lewis 法则阳离子和阴离子分别充当酸和碱，而金属阳离子的硬度可以通过下式计算获得[58]：

$$X=[X_{\mathrm{M}}^{0}+(\Sigma I_{\mathrm{n}})^{1/2}]^{2}/10 \tag{3}$$

式中，X_{M}^{0} 为金属原子的电负性，I_{n} 为从原子到指定氧化态 n 的电离电位，根据该理论所计算的部分金属阳离子硬度如图 6 所示[59]。

以上研究指出，用于钝化膜强化微合金化元素选择可以基于这样的策略，即将形成硬离子的元素添加进合金中，同时通过成分设计使这些元素优先或同时于基体腐蚀被释放到溶液中形成硬离子，从而达到强化钝化膜目的。而硬度较高的金属阳离子主要以过渡族金属为主。Ji 等[60]通过对 1060、2024 和 5083 铝合金表面钝化膜分析并结合第一性原理计算，结果表明 Cu 和 Mg 的掺杂会导致铝合金表面钝化膜结构变得松散，不利于钝化膜对基体的保护。Gomes 等[61]在 Ag 微合金化的 Al-10Si 合金研究中

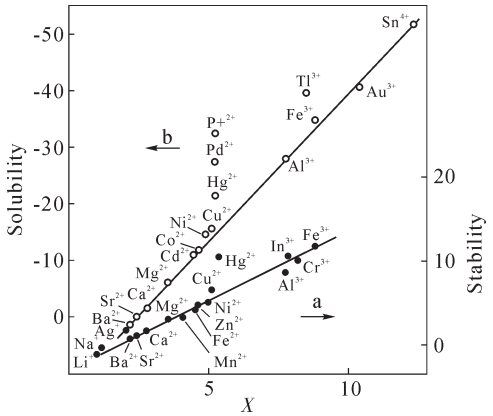


图 6　各种金属离子的稳定常数和溶度积与 X 的函数关系：右轴–基于反应平衡常数的对数；左轴–金属氢氧化物溶度积的对数[59]

Fig.6　Stability constants and solubility products of various metal ions as a function of X. Right axis-logarithms of the equilibrium constants of the reaction; left axis-logarithms of the solubility products of metal hydroxides[59]

发现，Ag 添加可以提高钝化膜厚度和阻抗值。Fu 和 Danaie 等[62-63]研究了 Mn 在 AM50 及 Al-4Cu-2Mg 合金腐蚀过程中作用，结果表明 Mn 可以提高合金表面钝化膜厚度，同时 Al_8Mn_5 相会溶解并在合金表面形成 Mn_3O_4 层从而提高钝化膜对基体保护作用。Zhou 等[18]通过电化学测试和第一性原理计算，发现 Cr 可以提高 Al-9Si-1.2Cu-0.5Mg 合金表面钝化膜厚度，并会以氧化态存在于钝化膜中。以上研究工作多是通过电化学测试获得的数据，缺少对钝化膜的直接观察和表征。

Christudasjustus 等[64]使用透射电子显微镜(TEM)对 Al-5V 合金表面钝化膜进行直接观察发现，V 可以在阴极相周围及基体/钝化膜界面处富集，通过提供额外含 V 保护层及促进阴极相周围再钝化提高合金耐蚀性。Li 等[65]使用飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)技术对 Al-Cu-Li 合金表面进行分析，结果表明 Cu 元素倾向于在第二相表面富集而 Li 倾向于在基体表面富集，在第二相和基体表面钝化膜存在不同成分组成。Appiah 等[66]也在 Al-Li 合金中得到了相似的结论。Zhao 等[67]结合三维原子探针(3D-APT)和 TEM 等手段分析了 Al-2.69Zn-2.87Mg-0.95Cu 合金腐蚀过程中表面钝化膜特性，结果表明钝化膜主要呈现为非晶结构，但傅里叶变换(FFT)结果显示钝化膜中存在 γ-Al_2O_3 的纳米晶，合金中的元素通过溶解–扩散的方式进入并参与形成钝化膜，如图 7 所示。Wang 等[68]通过 TEM 分析了Al-9Si-4Cu-0.25Mg 掺杂 Zr 前后的钝化膜，发现 Zr 掺杂后钝化膜厚度显著增加，XPS 结果显示钝化膜中存在 Zr 氧化物。总体来说，铸造铝合金表面的钝化膜研究相对较为迟缓，通常认为合金中的 Si 和含 Cu 相表面通

中国知网　https://www.cnki.net

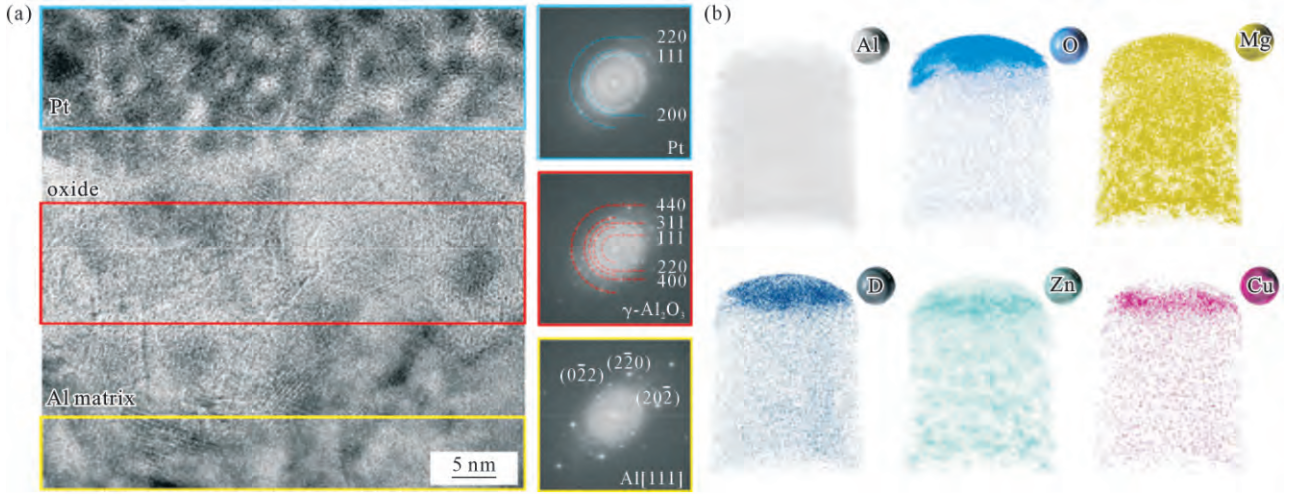


图 7 Al-2.69Zn-2.87Mg-0.95Cu **合金表面钝化膜分析**:(a) STEM;(b) 3D-APT[67]

Fig.7 Observations of the passive film formed on the Al-2.69Zn-2.87Mg-0.95Cu alloy: (a) STEM; (b) 3D-APT[67]

常难以形成较为稳定的钝化膜,但 Wang 等[68]的工作则表明通过强化铸造铝合金表面钝化膜也可以有效地降低合金腐蚀速率。

4 总结和展望

综上,铸造铝合金的宏观腐蚀特征以点蚀为主,受到合金中第二相尺寸、数量密度和种类的影响。通过恰当的微合金化和热处理工艺调控,铸造铝合金的耐腐蚀性能可显著增强。但仍有未竟的工作,尤其是铸造铝合金钝化膜特征方向有待进一步探索和研究。

(1)钝化膜的早期形成及生长过程仍不明确,尽管目前的工作已经观察到了钝化膜的形态、结构和元素分布,但钝化膜是合金浸入溶液后何时开始生成的,早期结构是如何演化的,仍受限于分析手段缺少直接的观察结果。

(2)由于合金的腐蚀过程属于(电)化学反应,但常规测试手段难以实时分析也难以深入单个或几个原子尺度进行观察,因此为了进一步了解腐蚀反应的化学机理,有必要进一步深化模拟计算过程在合金腐蚀领域的应用,并通过 3DAP 等方法,由微观向宏观解释合金腐蚀和耐腐蚀机制。

通过将腐蚀行为研究从宏观推向微观,有助于更好地理解铸造铝合金腐蚀行为的内在机制,并针对性地提出改善方案,从微观出发,将腐蚀行为的控制再次转向宏观,实现铸造铝合金耐腐蚀性能的提升,助力铸造铝合金在更多领域、更复杂环境中的应用和推广。

参考文献:

[1] BRATSCH S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989, 18(1): 1-21.

[2] OSÓRIO W R, GOULART P R, GARCIA A. Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. Materials Letters, 2008, 62(3): 365-369.

[3] PECH-CANUL M A, PECH-CANULUL M I, BARTOLO-PÉREZ P, ECHEVERRÍA M. The role of silicon alloying addition on the pitting corrosion resistance of an Al-12 wt.%Si alloy[J]. Electrochimica Acta, 2014, 140: 258-265.

[4] ZHU B, FFDEL M, ANDERSSON N E, LEISNER P, DEFLORI AN F, ZANELLA C. Effect of Si content and morphology on corrosion resistance of anodized cast Al-Si alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(7): C435-C441.

[5] OSÓRIO W R, GARCIA L R, GOULART P R, GARCIA A. Effects of eutectic modification and T4 heat treatment on mechanical properties and corrosion resistance of an Al-9 wt% Si casting alloy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 106: 343-349.

[6] ZOU Y C, YAN H, YU B B, HU Z. Effect of rare earth Yb on microstructure and corrosion resistance of ADC12 aluminum alloy [J]. Intermetallics, 2019, 110: 106487.

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

[8] 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.

[9] WANG R, WANG D T, NAGAUMI H, 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.

[10] HE J J, YAN H, ZOU Y C, YU B B, HU Z. Microstructure and corrosion behavior of as-cast ADC12 alloy with rare earth Yb addition and hot extrusion[J]. Journal of Central South University, 2020, 27 (6): 1654-1665.

中国知网 https://www.cnki.net

[11] GUPTA R K, DESCHAMPS A, CAVANAUGH M K, LYNCH S P, BIRBILIS N. Relating the early evolution of microstructure with the electrochemical response and mechanical performance of a Cu-rich and Cu-lean 7xxx aluminum alloy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(11): C492-C502.

[12] RALSTON K D, BIRBILIS N, CAVANAUGH M K, WEYLAND M , MUDDLE B C, MARCEAU R K W. Role of nanostructure in pitting of Al-Cu-Mg alloys[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(27): 7834-7842.

[13] RALSTON K D, BIRBILIS N, WEYLAND M, HUTCHINSON C R. The effect of precipitate size on the yield strength-pitting corrosion correlation in Al-Cu-Mg alloys[J]. Acta Materialia, 2010, 58 (18): 5941-5948.

[14] KIM S B, KIM D H, KANG J W, KOO T M, LEE Y S, LEE Y J, CHO Y H, LEE J M. Role of ultrasonic melt treatment in the improvement of corrosion resistance of Al-7Si-0.4Mg cast alloy[J]. Metals and Materials International, 2023, 29(3): 705-714.

[15] GRANDFIELD J, SWEET L, BEER A, ZHU S M, CHEN X B, EASTON M. The effect of trace levels of Ni and V on the microstructure and properties of four common aluminum alloys[J]. Light Metals, 2014: 969-974.

[16] IKEUBA A, ZHANG B, WANG J Q, HAN E H. Understanding the galvanic corrosion of the Q-phase/Al couple using SVET and SIET [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(7): 1444-1454.

[17] WANG S S, HUANG I W, YANG L, JIANG J T, CHEN J F, DAI S L, SEIDMAN D N, FRANKEL G S, ZHEN L. Effect of Cu content and aging conditions on pitting corrosion damage of 7xxx series aluminum alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(4): C150-C160.

[18] ZHOU P F, WANG R, WANG D T, NAGAUMI H, ZHANG M H, LI X Z, WU Z B, ZHANG X Z, HUA F A, ZHANG B. Mechanical properties and corrosion behavior of trace Cr-containing Al-9Si-1.2Cu-0.5Mg casting alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 5059-5069.

[19] FARAHANY S, OURDJINI A, BAKHSHESHI-RAD H R. Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al-Si-Cu-Zn-X (X=Bi, Sb, Sr) die cast alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(1): 28-38.

[20] SUN Q Q, HAN Q Y, XU R, ZHAO K J, LI J. Localized corrosion behaviour of AA7150 after ultrasonic shot peening: Corrosion depth vs. impact energy[J]. Corrosion Science, 2018, 130: 218-230.

[21] TRDAN U, GRUM J. Investigation of corrosion behaviour of aluminium alloy subjected to laser shock peening without a protective coating[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 2015: 705306.

[22] MOHAMED L Z, HAMDY G, GABER G A. Performance of GO/SiO_2, GO/TiO_2, and GO/ZrO_2 nanocomposites coatings as a corrosion barrier layer on Al-Si-Cu-Mg alloy in 3.5% NaCl solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16: 1-18.

[23] YOGANANDAN G, PREMKUMAR K P, BALARAJU J N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 270: 249-258.

[24] PATHAK S S, MENDON S K, BLANTON M D, RAWLINS J W. Magnesium-based sacrificial anode cathodic protection coatings (Mg-rich primers) for aluminum alloys[J]. Metals, 2012, 2(3): 353-376.

[25] DENG P, MO W F, OUYANG Z Q, LING K, LUO B H, BAI Z H. Microstructural evolution and corrosion mechanism of micro-alloyed 2024 (Zr, Sc, Ag) aluminum alloys[J]. Corrosion Science, 2023, 224: 111476.

[26] LIU X Y, LI M J, ZHANG F, CUI H X. Effects of aging treatment on the intergranular corrosion behavior of Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 639: 263-267.

[27] SUN F F, NASH G L, LI Q Y, LIU E Z, HE C N, SHI C S, ZHAO N Q. Effect of Sc and Zr additions on microstructures and corrosion behavior of Al-Cu-Mg-Sc-Zr alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(9): 1015-1022.

[28] COLOMBO M, GARIBOLDI E, MORRI A. Influences of different Zr additions on the microstructure, room and high temperature mechanical properties of an Al-7Si-0.4Mg alloy modified with 0.25% Er[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 713: 151-160.

[29] LI H Z, LIANG X P, LI F F, GUO F F, LI Z, ZHANG X M. Effect of Y content on microstructure and mechanical properties of 2519 aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(6): 1194-1198.

[30] ZHENG Q J, WU J, JIANG H X, ZHANG L L, ZHAO J Z, HE J. Effect of micro-alloying element La on corrosion behavior of Al-Mg-Si alloys[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109113.

[31] CARDINALE A, MACCIÒ D, LUCIANO G, CANEPA E, TRAVERSO P. Thermal and corrosion behavior of as cast Al-Si alloys with rare earth elements[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 2180-2189.

[32] XAVIER M G C, FRITAS B J M, KOGA G Y, SPINELLI J E. Effects of Ni and Co on the corrosion resistance of Al-Si-Cu-Zn-Fe alloys in NaCl solution[J]. Metals, 2022, 12(4): 645.

[33] SANI A, ALIYU I, POLYCARP E. Effect of chromium and cobalt additions on the corrosion resistance of aluminium silicon iron alloy[J]. International Journal of Scientific & Engineering Research, 2012, 3(12): 1-10.

[34] WANG J, YANG K, LU Y L, CHENG X M, YOU D H, ZHOU D S, WANG M Z, ZHU B, LI J. Investigation on the microstructural evolution and corrosion behaviors of Zn-microalloyed Al-Cu-Li alloys[J]. Materials Today Communications, 2024, 41: 110464.

[35] ZOR S, ZEREN M, ÖZKAZANÇ H, KARAKULAK E. Effect of titanium addition on corrosion properties of Al-Si eutectic alloys [J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2012, 48(5): 568-571.

[36] MA Y, LIU Y, WANG M. Microstructures and corrosion resistances of hypoeutectic Al-6.5Si-0.45 Mg casting alloy with addition of Sc and Zr[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 276: 125321.

[37] HE C, LUO B H, ZHENG Y Y, YIN Y, BAI Z H, REN Z W. Effect of Sn on microstructure and corrosion behaviors of Al-Mg-Si alloys[J]. Materials Characterization, 2019, 156: 109836.

[38] WANG M F, XIAO D H, SUN B R, LIU W S. Microstructure, me-

中国知网　https://www.cnki.net

chanical properties and corrosion behavior of Al-Cu-Mg-Sn-Ga-In alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 776: 172-180.

[39] 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.

[40] DU S Z, ZHANG C C, FENG K, LI Z G, ZHU J, FENG Y L, PAN X, JIA J. A comparative investigation on corrosion behaviors of high pressure die-cast Al-Si alloys in 3.5% NaCl solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(12): 22125.

[41] WANG J , LIU Z Y, BAI S, CAO J, ZHAO J G, ZENG D P. Combined effect of Ag and Mg additions on localized corrosion behavior of Al-Cu alloys with high Cu content[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(9): 6108-6117.

[42] GEBRIL M A, OMAR M Z, MOHAMED I F, OTHMAN N K, IRFAN O M. Combining heat treatment and high-pressure torsion to enhance the hardness and corrosion resistance of A356 alloy[J]. Metals, 2022, 12(5): 853.

[43] WIENGMOON A, SUKCHOT P, TAREELAP N, PEARCE J T H. Effects of T6 heat treatment with double solution treatment on microstructure, hardness and corrosion resistance of cast Al-Si-Cu alloy[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2015, 60(2A): 881-886.

[44] 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 0.05 M NaCl[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 3821-3828.

[45] MAHTON Y, JHA V, SAHA P. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical, and corrosion properties of squeeze cast Al 319.0 alloy[J]. International Journal of Metalcasting, 2024, 18(1): 512-529.

[46] ZAZI N. Effect of heat treatments on the microstructure, hardness and corrosion behavior of nondendritic $AlSi_9Cu_3$(Fe) cast alloy[J]. Materials Science , 2013, 19(3): 258-263.

[47] DAVIS G D, MOSHIER W C, LONG G G, BLACK D R. Passive film structure of supersaturated Al-Mo alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3194-3199.

[48] BESSONE J B, SALINAS D R, MAYER C E, EBERT M, LORENZ W J. An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37 (12): 2283-2290.

[49] YOSHIOKA H, HABAZAKI H, KAWASHIMA A, HASHIMOTO K. Anodic polarization behaviour of sputter-deposited Al-Zr alloys in a neutral chloride-containing buffer solution[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(7): 1227-1233.

[50] SCULLY J R, KNIGHT T O, BUCHHEIT R G, PEEBLES D E. Electrochemical characteristics of the Al_2Cu, Al_3Ta and Al_3Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys[J]. Corrosion Science, 1993, 35(1-4): 185-195.

[51] MACDONALD D D. The history of the point defect model for the passive state: A brief review of film growth aspects[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1761-1772.

[52] MACDONALD D D. The point defect model for the passive state [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(12): 3434-3449.

[53] MARCUS P, MAURICE V, STREHBLOW H H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure[J]. Corrosion Science, 2008, 50 (9): 2698-2704.

[54] BOCKRIS J O M, KANG Y. The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 1997, 1(1): 17-35.

[55] YU S Y, O'GRADY W E, RAMAKER D E, NATISHAN P M. Chloride ingress into aluminum prior to pitting corrosion an investigation by XANES and XPS[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(8): 2952.

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

[57] OTANI K, SAKAIRI M, SASAKI R, KANEKO A, SEKI Y, NAGASAWA D. Effect of metal cations on corrosion behavior and surface film structure of the A3003 aluminum alloy in model tap waters[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(2): 325-332.

[58] ZHANG S, SHIBATA T, HARUNA T. Inhibition effect of metal cations to intergranular stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(4): 1049-1061.

[59] MISONO M, OCHIAI E, SAITO Y, YONEDA Y. A new dual parameter scale for the strength of lewis acids and bases with the evaluation of their softness[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1967, 29(11): 2685-2691.

[60] JI Y Y, HU Q, XIA D H, LUO J L. Corrosion susceptibility of passive films on 1060, 2024, and 5083 aluminum alloys: Experimental study and first-principles calculations[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170(4): 041505.

[61] GOMES L F, KUGELMEIER C L, GARCIA A, ROVERE C A D, 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.

[62] FU J, CUI K. Effect of Mn content on the microstructure and corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Mn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896: 162903.

[63] 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.

[64] 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.

[65] LI M C, SEYEUX A, WIAME F, MARCUS P, ŚWIATOWSKA J. Localized corrosion induced surface modifications of Al-Cu-Li alloy studied by ToF-SIMS 3D imaging[J]. npj Materials Degradation, 2021, 5: 23.

[66] APPIAH A N S, WOŻNIAK A, SNOPIŃSKI P, MATUS K, NUCKOWSKI P M, BATALHA G F, NAZAROV S A, GANIEV I

中国知网 https://www.cnki.net

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.

[67] ZHAO H, YIN Y, WU Y X, ZHANG S Y, MINGERS A M, PONGE D, GAULT B, ROHWERDER M, DIERK R. How solute atoms control aqueous corrosion of Al-alloys[J]. Nature Communications, 2024, 15: 561.

[68] WANG R, WANG D T, NAGAUMI H, 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.

(责任编辑:李亚敏)

中国知网　https://www.cnki.net