

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2026.6030

Cr/Zr 微合金化调控铸造Al-Cu-Mg-Si 合金 点蚀倾向性研究

孙岚曦^{1,2},袁祥耀^{1,2},王 瑞^{1,2},钟纪康^{1,3},王东涛^{1,2},长海博文^{1,2}

(1. 苏州大学 高性能金属结构材料研究院,江苏 苏州 215000 2. 苏州大学 金属材料与先进制造学院,江苏 苏州 215000 ;
3. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院,辽宁 锦州 121001)

摘 要: Al-Cu-Mg-Si 是常用的高强铸造铝合金系列,然而含 Cu 相的存在会导致其在含 Cl⁻ 环境中发生严重点蚀,极大限制了其应用范围。本文通过扫描电子显微镜观察腐蚀形貌,结合电化学分析,研究了铸造 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si 合金中点蚀的萌生与扩展行为,并通过添加 Cr/Zr 元素实现合金点蚀倾向性的抑制。结果表明,点蚀萌生于含 Cu 相,并沿晶界扩展;点蚀尺寸与含铜相分布密切相关,Cr/Zr 添加通过晶粒细化显著减小晶界处含铜相尺寸,从而降低点蚀规模。相较于基础合金,Cr/Zr 添加使表面钝化膜等效厚度分别增加了 112%和 171%,电荷转移电阻大幅提升,二者共同实现界面电化学反应的抑制进而降低点蚀倾向性。与基础合金相比,0.2%(质量分数)Zr 的添加使腐蚀电流密度、最大点蚀深度和点蚀面积分别降低了 68.7%、48.0%和 74.8%。

关键词: 微合金化;点蚀抗性;电化学分析;Al-Cu-Mg-Si 合金

中图分类号: TG292

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2026)08-0903-09

Study on Pitting Tendency Control of Cast Al-Cu-Mg-Si Alloy by Cr/Zr Microalloying

SUN Lanxi^{1,2}, YUAN Xiangyao^{1,2}, WANG Rui^{1,2}, ZHONG Jikang^{1,3},
WANG Dongtao^{1,2}, NAGAUMI Hiromi^{1,2}

(1. High-Performance Metal Structural Materials Research Institute, Soochow University, Suzhou 215000, China; 2. School of Metallic Materials and Advanced Manufacturing, Soochow University, Suzhou 215000, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Al-Cu-Mg-Si is a commonly used high-strength cast aluminium alloy series; however, the presence of Cu-containing phases causes severe pitting in chloride-containing environments, which significantly limits its application potential. In the present work, the initiation and propagation of pitting in cast Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si alloys were systematically analysed by observing corrosion morphologies via SEM combined with electrochemical analysis. The development of a high-pit resistance alloy was achieved by the addition of Cr or Zr. The results indicate that the initiation of pitting occurs at Cu-containing phases and that the propagation of pitting occurs along grain boundaries. The size of pitting is correlated with the distribution of Cu-containing phases, and the addition of Cr or Zr significantly reduces the size of Cu-containing phases present at grain boundaries by grain refinement, thereby reducing the size of pitting. Compared with the base alloy, the addition of Cr or Zr increased the equivalent thickness of the passive films by 112% and 171%, respectively, and the substantial increase in charge transfer resistance is the primary factor in inhibiting interfacial electrochemical reactions. The alloy with 0.2 wt.% Zr addition exhibited decreases in the corrosion current density, maximum pitting depth and pitting area of 68.7%, 48.0% and 74.8%, respectively.

Key words: microalloying; pitting resistance; electrochemical analysis; Al-Cu-Mg-Si alloy

铸造 Al-Cu 合金因其优异的力学性能而被广泛应用,尤其在交通运输和工程领域^[1-2]。然而,由 Al-Cu

合金制备的部件易发生腐蚀,导致其使用寿命严重下降;含 Cu 析出物(如 Al₂Cu、AlCuMgSi 和 Al₂CuMg)

收稿日期: 2026-03-07

作者简介: 孙岚曦,2001 年生,硕士生. 研究方向为铸造铝合金开发. Email: 2507758207@qq.com

通信作者: 王 瑞,1992 年生,博士. 研究方向为高综合性能铝合金开发与应用. Email: wangrui01@suda.edu.cn

引用格式: 孙岚曦,袁祥耀,王瑞,钟纪康,王东涛,长海博文. Cr/Zr 微合金化调控铸造 Al-Cu-Mg-Si 合金点蚀倾向性研究[J]. 铸造技术, 2026, 47(8): 903-911.

SUN L X, YUAN X Y, WANG R, ZHONG J K, WANG D T, NAGAUMI H. Study on pitting tendency control of cast Al-Cu-Mg-Si alloy by Cr/Zr microalloying[J]. Foundry Technology, 2026, 47(8): 903-911.

电极电位显著高于 Al 基体^[3-4]从而引发点蚀^[5-6]。为了提高 Al-Cu 合金的抗点蚀性能,阳极氧化是目前应用最广泛的方法之一^[7-8]。然而,额外工艺会增加合金成本,削弱其商业竞争力。因此,增强合金的固有性能以提高其抗点蚀性已成为重要的研究方向。

点蚀的萌生和扩展取决于两个条件:①第二相与基体之间存在显著的电位差;②第二相与基体表面缺乏保护层^[9-11]。通常情况下,铝合金在腐蚀性环境中可以在基体表面形成钝化膜,从而阻碍进一步腐蚀^[12-13]。因此,通过减小电位差和强化钝化膜,有望提高 Al-Cu 合金的抗点蚀性能。微合金化已被证明是一种能够同时实现这两个目标的方法。微合金化元素的选择策略已被证明对基体和钝化膜的性能具有显著影响^[13-15]。先前的研究表明,Zn、Cr、Zr 和 Mn 等元素能显著提高 Al-Si-Cu 合金的抗点蚀性和钝化膜稳定性^[16-20]。Al-Si-Cu 合金中的主要强化相与 Al-Cu 合金中的强化相具有相似性,这些微合金化元素可能在 Al-Cu 合金中产生类似的作用。

本研究通过添加 Cr/Zr 微合金化元素,进一步探究其在高强 Al-Cu-Mg-Si 合金中点蚀抑制作用的内在机制,针对前期研究中开发的高强 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si 合金,分析 Cu 含量对点蚀萌生与扩展的负面影响,为设计兼具高强度与高抗点蚀性能的新一代 Al-Cu 系合金提供理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料制备

用于制备合金的原材料包括纯 Al(99.99%,质量分数,下同)、纯 Cu(99.99%)、纯 Mg(99.99%)、Al-20%Si、Al-10%Cr 和 Al-10%Zr 中间合金,使用 Al-5Ti-1B 合金作为晶粒细化剂。首先,将纯 Al、Cu 和 Al-20%Si 中间合金放入石墨坩埚中,并在电阻炉中于 ~750 °C 下熔化。随后,将 Al-10%Cr 和 Al-10%Zr 中间合金分别加入熔体。待熔体温度降至 ~730 °C 时,使用高纯氩气对熔体进行除气 20 min。去除浮渣后,加入纯 Mg,间隔 10 min 后加入 Al-5Ti-1B,然后再次对熔体除气 20 min;在 ~700 °C 时将熔体倒入 100 mm×200 mm×20 mm 的水冷铜模中以获得铸锭。本研究中所有合金均采用前期工作中使用过的 T6 热处理^[21]:505 °C×12 h+515 °C×7 h 的双级固溶处理,25 °C 水淬,以及 170 °C×10 h 的时效处理。通过 SPECTROLAB 直读光谱仪测量的合金化学成分分析结果列于表 1。表中 ACMSi 为 Al-Cu-Mg-Si 基础合金;C1、C2 与 Z1、Z2 分别为添加 0.1%、0.2%Cr 及 0.1%、0.2%Zr 的微合金化试样。

表1 研究合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of the studied alloy (mass fraction/%)

Alloy	Cu	Mg	Si	Cr	Zr	Fe	Ti	Al
ACMSi	5.62	0.30	0.30	<0.01	<0.01	0.02	0.02	Bal.
C1	5.65	0.32	0.30	0.09	<0.01	0.02	0.02	Bal.
C2	5.64	0.33	0.28	0.18	<0.01	0.03	0.02	Bal.
Z1	5.66	0.32	0.29	<0.01	0.10	0.03	0.02	Bal.
Z2	5.64	0.31	0.28	<0.01	0.19	0.02	0.03	Bal.

1.2 微观组织表征

用于微观组织分析的样品使用 SiC 砂纸打磨至 5000#,随后用 0.05 mm Al₂O₃ 悬浮液进行抛光。电化学测试后的样品用去离子水冲洗并风干,用于表面腐蚀形貌表征。之后用环氧树脂保护腐蚀表面,沿垂直于腐蚀表面的方向切割样品,制备纵截面,后续所有操作步骤与用于微观组织分析的样品一致。使用配备能量色散光谱(EDS)的 Phenom X1 和 JEOL-T800 扫描电子显微镜(SEM)观察微观结构。

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,使用定制夹具(保证暴露面积为 1 cm²)作为工作电极。测试前,样品用 SiC 砂纸打磨至 3000#,使用乙醇清洗后风干立即进行测试。电化学研究中所用电解液为人工海水(3.5%NaCl 溶液)。本研究中使用电化学测试设备为 Princeton VersaStat3 电化学工作站,配置三电极系统:测试样品为工作电极,尺寸为 20 mm×20 mm 的纯铂片为对电极,Ag/AgCl(饱和 KCl)为参比电极。电化学阻抗谱(electrochemical impedance study, EIS)分析在开路电位(open circuit potential, OCP)下进行,频率范围为 100~0.05 Hz,振幅 10 mV。浸泡 48 h 后,在 OCP±250 mV 的电位范围内以 1 mV/s 的扫描速率进行动电位极化测试。每次测试开始前,监测 OCP 至少 10 min 以确保测试环境稳定。使用 Zsimpwin 3.60 软件拟合 EIS 的实部和虚部阻抗数据,并完成等效电路(equivalent electrical circuit, EEC)曲线拟合分析。

2 实验结果及讨论

2.1 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金微观组织分析

图 1 展示了 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金的 SEM 图像和相应的 EDS 面扫结果,其中 x、y 分别表示 0~0.2%Cr、Zr 元素的添加量,浓度梯度为 0.1%。T6 热处理后,5 种合金的微观组织表现出基本相同的特征,由灰色基体和亮白色相组成。EDS 面扫结果表明,这些亮白色相含有 Cu 元素,根据前

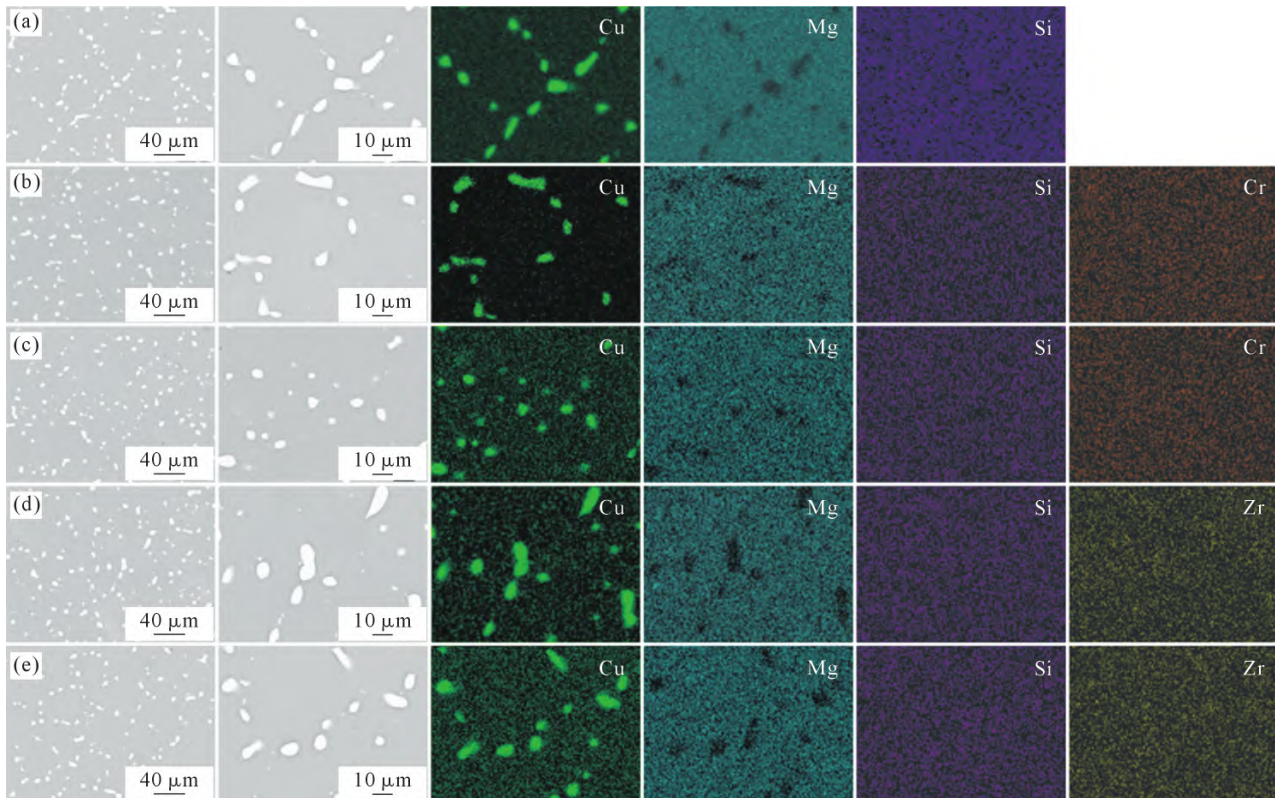


图1 T6 处理后的 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金的 SEM 像及对应 EDS 面扫图:(a) ACMSi; (b) C1; (c) C2; (d) Z1; (e) Z2
Fig.1 SEM images and corresponding EDS mapping results of T6-treated Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr alloys: (a) ACMSi; (b) C1; (c) C2; (d) Z1; (e) Z2

期的研究^[21],可以鉴定为 θ -Al₂Cu 相。由于本研究选用的合金 Cu 含量为 5.6%,在 515 °C 的二级固溶温度下已趋于极限溶解度,因此在 T6 态组织中观察到部分未回溶的 Al₂Cu 相。同时,几乎观察不到 Mg、Si、Cr 和 Zr 元素的局部偏聚,说明上述溶质元素在固溶阶段已充分溶解,并在随后时效中参与形成了纳米级强化相(如 θ' 或 Q'' 相)^[17,19,21]。与 ACMSi 合金相比,添加 Cr 和 Zr 的合金中 Al₂Cu 相的分布更加均匀,尺寸更小。Al₂Cu 相沿晶界分布,表明 Cr 和 Zr 的添加可能影响了 Al-Cu-Mg-Si 合金的晶界特征。

为了研究晶粒的演变,对合金进行了阳极覆膜,结果和基于截线法的晶粒尺寸统计结果如图 2 所示。统计结果显示,ACMSi、C1、C2、Z1 和 Z2 合金的平均晶粒尺寸分别为 60.8、56.5、58.8、57.1 和 55.2 μm 。结果表明,Cr 和 Zr 的添加使 Al-Cu-Mg-Si 合金的平均晶粒尺寸略有减小。虽然细化幅度较小,但晶界分布更为均匀,这是导致 Al₂Cu 相分布均匀的主要原因。值得注意的是,Cr 和 Zr 实现晶粒细化的机制可能不同。根据 Ribeiro 等^[22]对 Al-Cu-Cr 体系的研究,即使添加少量的 Cr(<0.5%)也能拓宽 α -Al 的凝固区间,从而实现晶粒细化。Zr 的添加则是通过凝固过程中形成 Al₃Zr 相,作为形核质点实现晶粒细化^[23]。

2.2 电化学测试分析

电化学研究是一种有效的分析方法,通过电流和电位的变化反映样品/腐蚀环境的界面信息。图 3a 为 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金的动电位极化测试结果。结果表明,所有研究的合金在测试电位范围内均表现出 Tafel 行为。通常,将最小电流密度对应的电位值定义为腐蚀电位(E_{corr}),通过在弱极化区($E=E_{\text{corr}}\pm(20\sim70)\text{ mV}$)对阴极和阳极分支的曲线进行拟合,可以获得合金的腐蚀电流密度(I_{corr})^[24]。研究普遍认为, E_{corr} 反映了腐蚀过程的热力学趋势,而 I_{corr} 代表了腐蚀过程的动力学趋势^[25-26]。因此,更高的 E_{corr} 值和更低的 I_{corr} 值意味着合金具有更好的耐腐蚀性,本研究获取的腐蚀电位和腐蚀电流密度结果列于表 2。结果可见,所有研究合金的 E_{corr} 值差异不大,表明具有相似的腐蚀倾向。与 ACMSi 合金相比,Cr 和 Zr 的添加显著降低了 I_{corr} 值,表明耐腐蚀性提高。值得注意的是,随着 Cr 含量的增加, I_{corr} 值先减小后增大,添加 0.1%Cr 时, I_{corr} 值比 ACMSi 合金降低了 56.1%。随着 Zr 含量的增加, I_{corr} 值不断降低,添加 0.2%Zr 时, I_{corr} 值比 ACMSi 合金降低了 68.7%。结果表明,添加 Cr 或 Zr 均能提高合金的耐腐蚀性,Zr 添加的效果优于 Cr 添加。

为探究合金/溶液界面的腐蚀过程,进行了电化

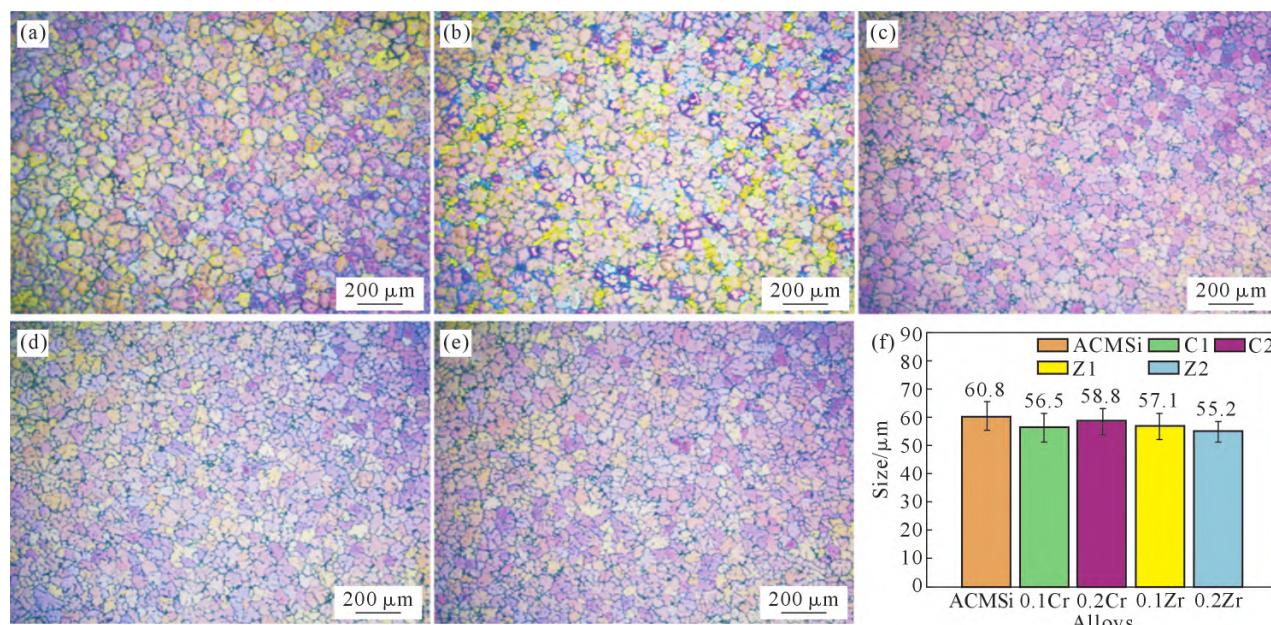


图2 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金的 OM 图像:(a) ACMSi; (b) C1; (c) C2; (d) Z1; (e) Z2; (f) 晶粒尺寸统计分布图
Fig.2 OM images of Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr alloys: (a) ACMSi; (b) C1; (c) C2; (d) Z1; (e) Z2; (f) grain size distribution diagram

表2 研究合金的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})值
Tab.2 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (I_{corr}) values of the studied alloys

Alloy	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
ACMSi	-0.72 ± 0.01	4.85 ± 0.13
C1	-0.70 ± 0.02	2.13 ± 0.08
C2	-0.67 ± 0.01	3.76 ± 0.20
Z1	-0.71 ± 0.01	2.52 ± 0.14
Z2	-0.73 ± 0.02	1.52 ± 0.10

学阻抗谱研究, Bode 图和 Nyquist 曲线结果如图 3b~d)所示。Bode 相位(Bode phase)图(图 3b)可见, 随测试频率减小, 所有合金在高频区的相位角均呈现 0° 快速下降, 随后在中频区域达到极值, 最终在低频区反向上升, 表明 3 种合金在中频区均表现出显著的电容特性。由于中频区响应与界面反应相关, 该电容行为表明基体/溶液界面存在电荷积聚现象, 证明界面处形成了阻碍电荷直接交换的层状结构^[27-28], 即

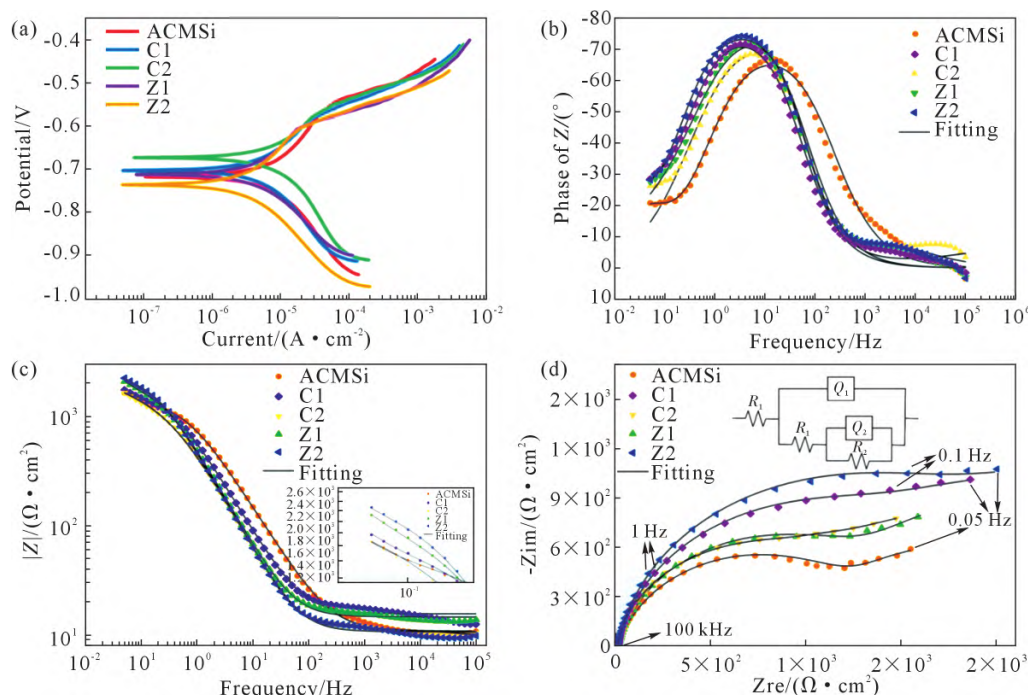


图3 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金的电化学分析结果:(a) 动电位极化曲线;(b) Bode 相位图;(c) Bode $|Z|$ 曲线;
(d) Nyquist 曲线

Fig.3 Results of electrochemical analyses of Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr alloys: (a) potentiodynamic polarization curves; (b) Bode phase curves; (c) Bode $|Z|$ curves; (d) Nyquist curves

钝化膜结构。Bode 阻抗图(图 3c)表明,低频区阻抗最大值随 Cr 或 Zr 的添加而增大。在 NaCl 溶液中浸泡 48 h 后,ACMSi、C1、C2、Z1 和 Z2 合金的 $|Z|$ 值分别为 1 655、2 124、1 668、1 785 和 2 273 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 $|Z|$ 值的大小决定了样品表面从 NaCl 溶液中吸附 Cl^- 离子的程度,而较高的 $|Z|$ 值表明在 C1 和 Z2 合金表面形成的钝化膜具有更好的阻碍 Cl^- 离子攻击的能力^[27]。在 Nyquist 图(图 3d)中,所有研究合金显示出相似的曲线趋势,包含出现在低频和中频区域的两个容抗弧,分别对应钝化膜/基体(P/M)和溶液/钝化膜(S/P)界面^[29],电容环半径越大,相应的反应过程阻抗越大,反应越难以进行,表现为更优异的耐蚀性能。C1 和 Z2 合金的高频容抗弧直径大于其他合金,表明通过添加 Cr 或 Zr,钝化膜与溶液之间的腐蚀过程减弱,耐蚀性增强,这与前述动电位极化曲线所得出的结论吻合。

结合阻抗图分析,合金表面在人工海水中呈现出“基体-钝化膜-电解质”这一典型的三层物理构型。为了定量解析其腐蚀演变过程,本实验采用了如图 3d 插图中所示的 $R_s(Q_1(R_1(Q_2R_2)))$ 等效电路。这类模型常用于具有复杂表层结构的金属电化学体系,能精确反映合金在服役介质中的阻抗特征^[30-31]。该模型中, R_s 代表溶液电阻, R_1 和 Q_1 分别代表与钝化膜相关的电阻和恒相元件(constant phase element, CPE), R_2 和 Q_2 分别代表与 P/M 界面相关的电阻和恒相元件。针对实际腐蚀过程中电极表面电流分布不均或氧化物缺陷导致的电容偏离理想状态的现象,本研究引入了恒相元件(CPE)来代替理想电容器,其定义为^[32]:

$$Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (1)$$

式中, Z_{CPE} 为 CPE 元件的阻抗; Q 为 CPE 参数; i 为虚数; ω 为角频率; n 为与 CPE 性质相关的变量。当 n 为 0 或 1 时,CPE 分别代表纯电阻或纯电容。

拟合得到的相关参数表 3。拟合结果表明,研究合金的溶液电阻 R_s 均稳定在 12~14 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围内,说明腐蚀环境并未产生差异和干扰,耐蚀性能的波动应源于合金本身。添加 Cr 或 Zr 元素后,膜层电阻 R_1 值有所增加。对比发现,C1 与 Z2 合金的 R_1 值分

别较 ACMSi 合金提高了 60.7%和 85.9%。同时,C1 和 Z2 合金的电荷转移电阻 R_2 值分别较 ACMSi 合金提高了 124.9%和 178.1%。从电化学动力学层面来看,Cr 或 Zr 的添加显著提高了 R_2 值而非 R_1 ,这说明尽管钝化膜得到增强,但抑制电荷转移过程才是改善合金耐蚀性的主要因素。此外,可通过式(2)计算等效厚度来量化钝化膜的增强效果:

$$d = \varepsilon_0 \varepsilon_r / C_{\text{eff}} \quad (2)$$

式中, d 为等效钝化膜厚度; $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ 为真空介电常数; ε_r 为相对介电常数,对主要由水合 Al_2O_3 组成的钝化膜,该值可取 40^[33-34]; C_{eff} 为等效电容,可通过式(3)计算得出^[35]:

$$C_{\text{eff}} = Q_1^{1/n} (R_s^{-1} + R_1^{-1})^{(1-n)/n} \quad (3)$$

由此计算的钝化膜厚度结果如表 3 所示。ACMSi、C1、C2、Z1 和 Z2 合金表面形成的钝化膜等效厚度分别为 0.23、0.49、0.32、0.34 和 0.62 nm。然而,等效厚度仅为总氧化物厚度的 1/4 至 1/10^[34],据此推算,表明 Z2 合金中钝化膜的实际厚度可能达到 6 nm。与 ACMSi 合金相比,C1 和 Z2 合金的钝化膜等效厚度分别增加了 112%和 171%。这表面 Cr 或 Zr 的添加改善了钝化膜的生长过程并降低了内部缺陷密度,与显著增大的电荷转移阻力共同形成抵抗 Cl^- 侵蚀的屏障。

2.3 腐蚀形貌分析

在探究材料腐蚀机理的研究中,表面与截面腐蚀形貌的特征可以有效揭示材料局部腐蚀萌生机制、扩展路径。图 4 展示了 48 h 浸泡后合金的腐蚀表面形貌。合金的腐蚀行为主要是由阴极相周围萌生的点蚀及其扩展所导致,这与电荷转移电阻(R_2)密切相关。如图 4a 所示,ACMSi 合金表面可以观察到大量密集的点蚀坑以及明显的腐蚀裂纹,这些裂纹主要沿着 Al_2Cu 相扩展,周围的 Al 基体发生了腐蚀溶解。这种严重的表面腐蚀行为,通过前文电化学测试中 ACMSi 合金最高的腐蚀电流密度(4.85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)和最小的电荷转移电阻 R_2 值(980 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)结果得到证实。添加了微量 Cr 或 Zr 元素后,合金表面的腐蚀行为得到显著抑制,如图 5b 和 c 所示。与 ACMSi 合金相比,C1 和 Z2 合金的点蚀坑密度及裂纹尺寸显

表 3 ACM 和 ACMSi 铸态合金的 EEC 拟合数据
Tab.3 Equivalent circuit curve fitting parameters of the EIS results

Alloys	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\text{S} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^2)$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\text{S} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^2)$	n_2	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	d
ACMSi	12.86	5.38×10^{-4}	0.89	1 449	5.87×10^{-3}	1	980	0.23
C1	13.64	3.13×10^{-4}	0.87	2 329	3.84×10^{-3}	1	2 204	0.49
C2	13.00	3.97×10^{-4}	0.90	1 517	5.16×10^{-3}	1	1 356	0.32
Z1	13.65	3.79×10^{-4}	0.89	1 626	4.46×10^{-3}	1	1 416	0.34
Z2	12.73	2.21×10^{-4}	0.89	2 693	3.16×10^{-3}	1	2 733	0.62

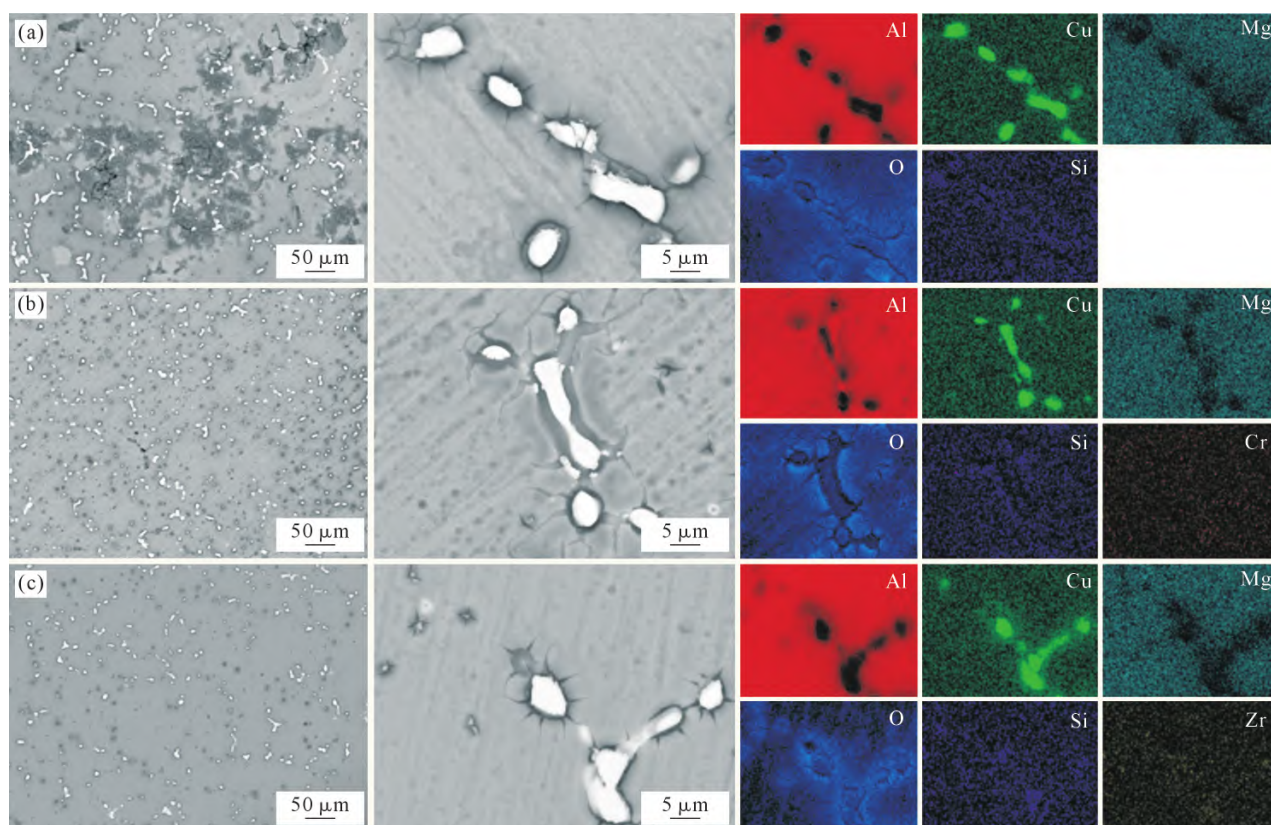


图4 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金的表面形貌及相应的 EDS 面扫结果:(a) ACMSi; (b) C1; (c) Z2

Fig.4 Surface morphologies and corresponding EDS mapping results of Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr alloys after 48 h of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution: (a) ACMSi; (b) C1; (c) Z2

著减小,且 Al_2Cu 相周围的凹陷区域缩小,表明其抗点蚀性能得到提升。结合电化学分析结果可见,添加 Cr 或 Zr 后,电荷转移电阻 R_2 值大幅增加,钝化膜与基体界面间的电荷转移过程被抑制,大幅降低了微电偶腐蚀的驱动力,使得阴极相周围的基体腐蚀速度减缓。

研究合金腐蚀后的宏观纵截面形貌如图 5 所示。从图 5a 中可见,ACMSi 合金腐蚀表面存在重点蚀与晶间腐蚀的复合特征。可以明显观察到,点蚀的萌生具有选择性,几乎均发生在亮白色含 Cu 相(主要是由于固溶处理难以完全溶解而残留的粗大 Al_2Cu 相)与灰色 $\alpha\text{-Al}$ 基体交界的相界面处。点蚀在含 Cu

相周围萌生后,其向材料内部深处的扩展路径沿着材料的晶界。在非点蚀坑的位置合金表面也并不平整,这说明合金的整体腐蚀情况较为严重,阴极相/基体之间的电偶腐蚀活跃,表面钝化膜也难以较好地保护合金基体。ACMSi、C1 和 Z2 合金的最大点蚀深度分别为 93.2、53.1 和 48.5 μm 。ACMSi、C1 和 Z2 合金的点蚀面积分别为 44.5%、30.9%和 11.2%,与 ACMSi 合金相比,Z2 合金的最大点蚀深度和腐蚀面积分别降低了 48.0%和 74.8%。与 ACMSi 合金发生严重的深层腐蚀不同,经过 Cr 或 Zr 微合金化处理后的合金,其腐蚀形貌明显改善,均未发现明显的、向内延伸的晶间腐蚀。虽然在这些改性合金中,腐蚀

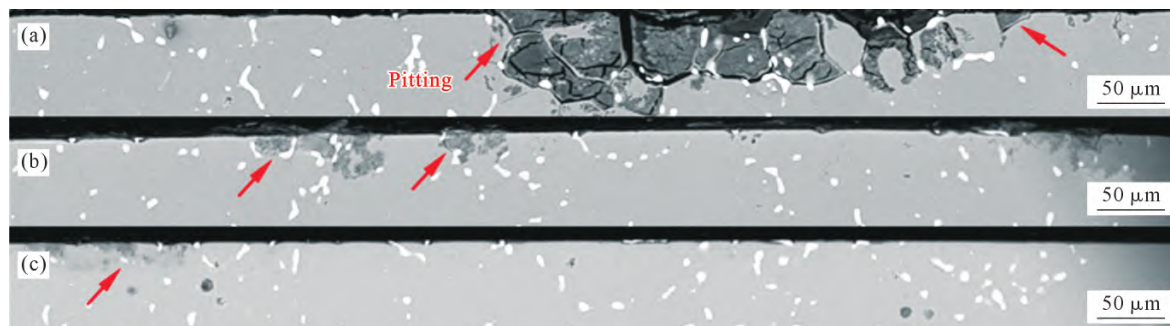


图5 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金的纵截面形貌宏观 SEM 图像:(a) ACMSi; (b) C1; (c) Z2

Fig.5 Macroscopic SEM images of longitudinal cross-sectional morphologies of Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr alloys: (a) ACMSi; (b) C1; (c) Z2

依然倾向于沿着白色的含 Cu 相发生(图 5 中红色箭头标注的区域),但腐蚀扩展得到了有效抑制。Zr 元素相较 Cr 展现出更优异的抗点蚀性能提升效果,这源于其更强的晶粒细化作用及电荷转移阻力的增加。

为了更深入地探究合金在微观尺度下的腐蚀特征,本实验采用高分辨率场发射 SEM 和 EDS 面扫描,对 ACMSi、C1 和 Z2 合金的腐蚀截面进行了对比分析,结果如图 6 所示。能谱分析结果表明,在研究合金中,O 和 Cu 元素的分布区域出现高度重合,表明腐蚀主要由富 Cu 的 Al_2Cu 相引起,并沿水平和垂直方向扩展。同时,在腐蚀区域的最前沿,观察到了明显的 Si 元素富集。这是因为 Si 的电极电位(-0.86 V)比 Cu 更负,所以在腐蚀过程中被氧化。Pech-Canul 等^[36]报道,硅的氧化物能在一定程度上提升表面钝化膜

的稳定性,Mira 等^[37]研究表明, SiO_2 还可能与 Cr 或 Zr 元素形成的氧化物沉淀产生协同效应,共同增强多层钝化膜保护性。但 Mg、Cr 和 Zr 元素在腐蚀区域周围未表现出明显的局部偏聚现象,这主要与添加量较少以及 EDS 分辨率有限有关。因此,基于实验观察可合理推测,Si 与 Cr、Zr 元素在本研究合金中的协同作用并不明显。同时,由于所有合金的 Si 含量基本保持一致,Si 元素的存在并不是导致各合金耐点蚀性能出现显著差异的主要原因。与 ACMSi 合金相比,添加微量 Cr 或 Zr 显著抑制了点蚀坑的萌生与扩展,使得 C1 和 Z2 合金中腐蚀坑的面积和深度大幅减小。

从上述结果可见,通过 Cr 或 Zr 的添加,显著抑制了高强 Al-Cu 合金的点蚀倾向性,Zr 添加的效果优于 Cr,但二者都从两个方面实现了合金点蚀行为

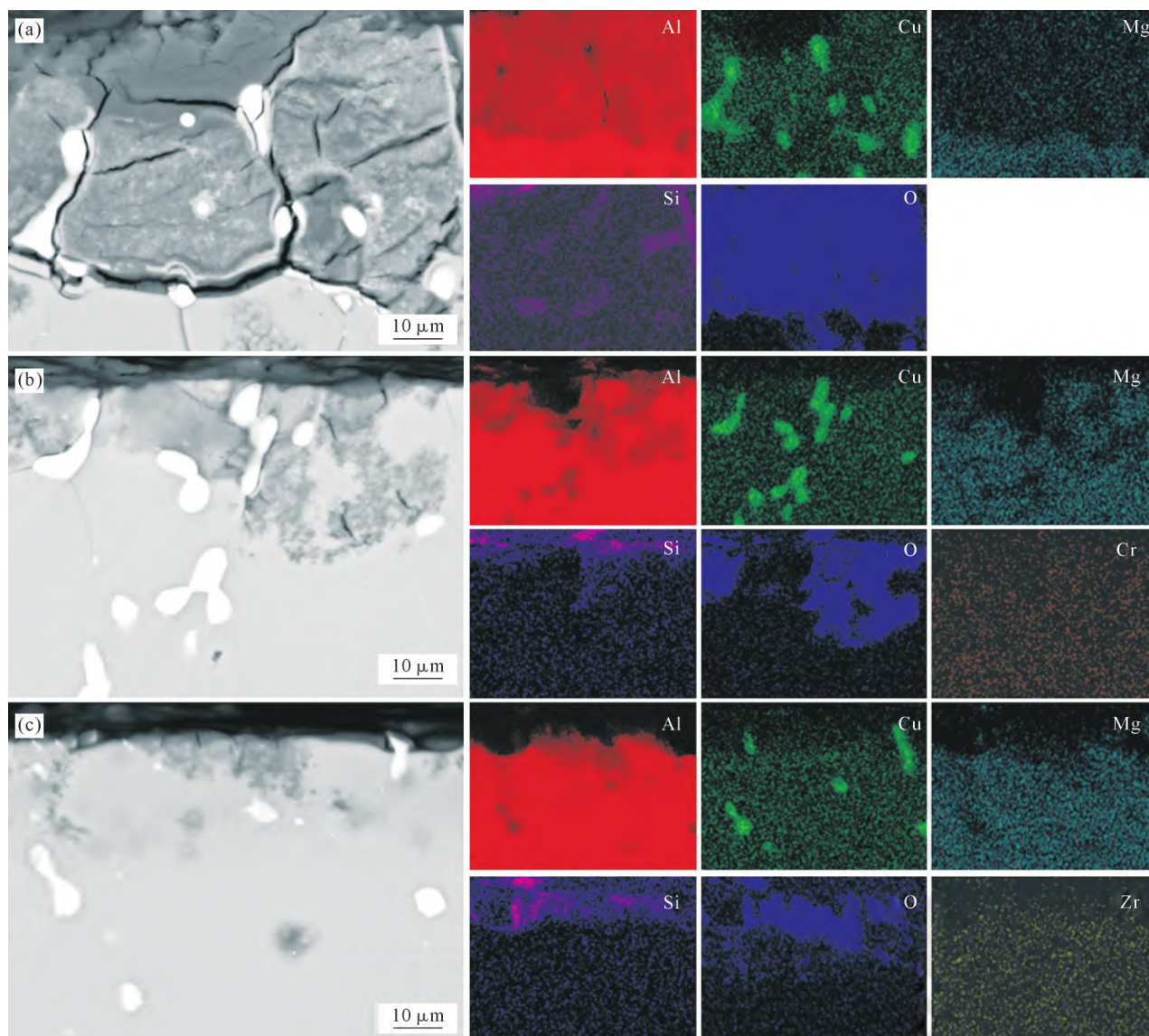


图 6 Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr 合金腐蚀纵截面高分辨率 SEM 图及相应的 EDS 扫描结果:(a) ACMSi; (b) C1; (c) Z2
Fig.6 High-resolution SEM images of the longitudinal corrosion section of the Al-5.6Cu-0.3Mg-0.3Si-xCr-yZr alloy and corresponding EDS mapping results: (a) ACMSi; (b) C1; (c) Z2

的抑制:钝化膜的强化和电荷转移过程的抑制。

3 结论

(1)添加 Cr 或 Zr 可细化晶粒尺寸并优化 Al_2Cu 相的分布,形成更小、孤立的 Al_2Cu 颗粒,降低沿晶界的连续性。Cr 通过扩大凝固范围实现晶粒细化,而 Zr 则通过形成 Al_3Zr 形核质点达成此效果。

(2)添加 Cr 或 Zr 元素虽然没有显著改变合金的热力学腐蚀倾向,但大幅降低了腐蚀电流密度,有效提升了合金的腐蚀动力学阻力。C1 合金的 I_{corr} 下降 56.1%,Z2 合金的 I_{corr} 下降 68.7%。EEC 拟合结果表明,添加 Cr、Zr 使得表面钝化膜的等效厚度分别显著增加 112%、171%,但大幅提升的电荷转移电阻 R_2 才是抑制界面电化学反应、提高整体耐腐蚀性能的主导因素。

(3)ACMSi 合金中点蚀萌生主要集中于 Al_2Cu 相周围,并伴随着 Al 基体的腐蚀溶解,沿 Al_2Cu 相及晶界发生横向与纵向扩展。Cr、Zr 添加使得晶粒细化,原本连续的 Al_2Cu 相变得细小且呈孤立、不连续分布,有效切断了点蚀的扩展路径。相较于ACMSi 合金,Z2 合金的最大点蚀深度减小了 48.0%,点蚀面积减少 74.8%,Zr 的微合金化效果整体优于 Cr。

参考文献:

- [1] LI H Y, HUANG D S, KANG W, LIU J J, OUYANG X, LI D W. Effect of different aging processes on the microstructure and mechanical properties of a novel Al-Cu-Li alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(10): 1049-1053.
- [2] ZHOU J Z, XU S Q, HUANG S, MENG X K, SHENG J, ZHANG H F, LI J, SUN Y H, BOATENG E A. Tensile properties and microstructures of a 2024-T351 aluminum alloy subjected to cryogenic treatment[J]. Metals, 2016, 6(11): 279.
- [3] TRASATTI S. The absolute electrode potential - an explanatory note (Recommendations 1986)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1986, 58(7): 955-966.
- [4] 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.
- [5] LI F S, CHEN S Y, CHEN K H, HUANG L P. The role of Si on microstructure, mechanical and local corrosion behaviors of an Al-Cu-Mg-Si alloy with high Cu/Mg ratio [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 152977.
- [6] ZHANG J, HUANG Y N, MAO C, PENG P. Structural, elastic and electronic properties of $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ and $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$ strengthening precipitates in Al-Cu-Mg series alloys: First-principles calculations [J]. Solid State Communications, 2012, 152(23): 2100-2104.
- [7] WEN L, WANG Y M, ZHOU Y, GUO L X, OUYANG J H. Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc

oxidation process[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 473-480.

- [8] PAEZ M A, SKELDON P, THOMPSON G E, SAEZ M, BUS-TOS O, MONSALVE A. Porous anodic film formation on an Al-3.5 wt% Cu alloy[J]. Revista De Metalurgia, 2003(S): 243-249.
- [9] SCULLY J R, INMAN S B, GERARD A Y, TAYLOR C D, WINDL W, SCHREIBER D K, LU P, SAAL J E, FRANKEL G S. Controlling the corrosion resistance of multi-principal element alloys[J]. Scripta Materialia, 2020, 188: 96-101.
- [10] 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 & Coatings Technology, 2015, 270: 249-258.
- [11] CHANG C L, ENGELHARD M H, RAMANATHAN S. Superior nanoscale passive oxide layers synthesized under photon irradiation for environmental protection[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(26): 263103.
- [12] 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.
- [13] WANG Z X, CHEN P, LI H, FANG B J, SONG R G, ZHENG Z G. The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re-ageing after solution treating and cold-rolling[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 156-168.
- [14] WANG S, HE C, LUO B, BAI Z H, JIANG G. The role of trace Ag in controlling the precipitation and stress corrosion properties of aluminium alloy 7N01[J]. Vacuum, 2021, 184: 109948.
- [15] ZHANG B, WANG J, WU B, GUO X W, WANG Y J, CHEN D, ZHANG Y C, DU K, OGUZIE E E, MA X L. Unmasking chloride attack on the passive film of metals[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2559.
- [16] WANG R, WANG D T, NAGAUMI H, WU Z B, ZHANG X Z, LI X Z. Effect of Zn content on corrosion resistance of as-cast Al-6Si-3Cu alloy[J]. Materials Letters, 2022, 312: 131658.
- [17] ZHOU P F, WANG R, WANG D T, NAGAUMI H, ZHANG M H, LI X Z, WU Z B, ZHANG X Z, HUA F, 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.
- [18] WANG R, ZHONG J K, WANG D T, NAGAUMI H, ZHANG X Z, LIU Z B, SUN L X, WU F F, WU Z B, ZHANG B. Modeling passive film breakdown in corroded Cu-containing Al-Si alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 39: 818-830.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] ZHANG X Z, SUN L X, WANG D T, NAGAUMI H, ZHANG M H, WU Z B, WANG R, WENG W P, WANG P F, HUA F, ZHANG B.

- Si-induced aging response acceleration for high strength-ductility in cast Al-Cu-Mg alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1037(10): 182382.
- [22] RIBEIRO T M, CATELLAN E, GARCIA A, DOS SANTOS C A. The effects of Cr addition on microstructure, hardness and tensile properties of as-cast Al-3.8 wt.% Cu-(Cr) alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 6620-6631.
- [23] LIU Q B, FAN G L, TAN Z Q, LI Z Q, ZHANG D, WANG J, ZHANG H. Precipitation of Al₂Zr by two-step homogenization and its effect on the recrystallization and mechanical property in 2195 Al-Cu-Li alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 821: 141637.
- [24] MELCHERS R E. Effect on marine immersion corrosion of carbon content of low alloy steels [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(11): 2609-2625.
- [25] 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.
- [26] ZHANG X L, JIANG Z H, YAO Z P, SONG Y, WU Z D. Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(3): 581-587.
- [27] 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.
- [28] VARSHNEY P, KUMAR N. Exploring the influence of tensile load on the nature of passive film during stress corrosion cracking in a TRIP Fe₃₀Mn₂₀Co₂₀Cr₁₅Si₅Al₁ (at.%) high entropy alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 497: 144591.
- [29] ARTHANARI S, JANG J C, SHIN K S. Corrosion performance of high pressure die-cast Al-Si-Mg-Zn alloys in 3.5 wt% NaCl solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 494-502.
- [30] TAN Z W, YANG L Y, ZHANG D L, WANG Z B, CHENG F, ZHANG M Y, JIN Y H. Development mechanism of internal local corrosion of X80 pipeline steel[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 49: 186-201.
- [31] DONG B J, LIU W, CHEN L J, ZHANG T Y, FAN Y M, ZHAO Y G, LI H, YANG W J, SUN Y P. Unraveling the effect of chloride ion on the corrosion product film of Cr-Ni-containing steel in tropical marine atmospheric environment[J]. *Corrosion Science*, 2022, 209: 110741.
- [32] MAHATO N, SINGH M M. Investigation of passive film properties and pitting resistance of AISI 316 in aqueous ethanoic acid containing chloride ions using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)[J]. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2011, 29(4): 233-251.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] BRUG G J, VANDENEEDEN A L G, SLUYTERSREHBACH M, SLUYTERS J H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1984, 176(1-2): 275-295.
- [36] PECH-CANUL M A, PECH-CANUL 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.
- [37] MIRA C, DUPIN J C, TARDELLI J, THOMAS L, FRAYRET J, BAGUE V, SINOPOLI D. Mechanisms of novel Cr(III)/Zr(IV) impregnation and sodium silicates sealing of anodized aluminium alloy for enhancing corrosion performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2025, 504: 131999.

(责任编辑: 宫文婧)