

铝合金微电偶腐蚀机理与数值模拟研究进展

黄海亮, 卞贵学, 李一哲, 张泰峰, 李岩, 王玺

(海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041)

摘要: 综述了铝合金微电偶腐蚀在机理研究和数值模拟两方面的研究进展, 针对独立微电偶的腐蚀机理表征、多元微电偶空间随机分布相互作用规律、结构/载荷因素与铝合金微电偶腐蚀驱动力间的竞争机制等 3 个方面进行了展望, 期望为铝合金微电偶腐蚀研究提供方向参考。

关键词: 铝合金腐蚀; 微电偶腐蚀; 腐蚀模拟; 金属间化合物; 多元微电偶; 非稳态模拟

中图分类号: TG172

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)05-0074-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.05.009

Advances in Micro-coupling Corrosion Mechanism and Numerical Simulation of Aluminum Alloy

HUANG Hailiang, BIAN Guixue, LI Yizhe, ZHANG Taifeng, LI Yan, WANG Xi

(Qingdao Campus of Naval Aviation University, Shandong Qingdao 266041, China)

ABSTRACT: In this paper, the progress in both mechanism studies and numerical simulations of micro-couple corrosion of Al alloys was reviewed to provide an outlook on the characterization of the corrosion mechanism of independent micro-couples, the spatially randomly distributed interaction law of multiple micro-couples, and the competing mechanisms between structural/load factors and the corrosion driving force of aluminium alloy micro-couples. It is expected to provide direction reference for the research of Al alloy micro-couple corrosion.

KEY WORDS: Al alloy corrosion; micro-coupling corrosion; corrosion simulation; intermetallic particles; multiple micro-couples; nonstationary simulation

铝合金具有密度小、成本低、比强度高、加工性能好等优点^[1], 是飞机结构的主要材料。据统计, 其在飞机材料中的占比超过 50%^[2]。飞机服役环境复杂, 常面临潮湿大气、海洋大气及工业大气等环境, 环境作用下的腐蚀是飞机结构损伤的重要形式, 对于长期在沿海机场停留或在海洋上空飞行的飞机尤为严重^[2-5]。因此, 摸清铝合金在腐蚀环境下的腐蚀损伤机理, 对于提高飞机的抗腐蚀能力, 延长飞机的服

役寿命具有重要意义^[6]。

铝合金腐蚀以局部腐蚀为主, 金属间化合物 (Intermetallic Particles, IMPs) 是引发腐蚀发生的重要原因^[7], 不仅会在基体表面造成缺陷, 破坏钝化膜的连续性, 还会与铝基体形成微电偶对, 发生微电偶腐蚀, 一旦形成局部腐蚀坑, 就会成为应力集中点, 并在机械负载下作为裂纹源诱发裂纹, 从而显著降低合金的整体使用寿命^[8-10]。因此, 对铝合金的腐蚀研

收稿日期: 2024-02-28; 修订日期: 2024-03-25

Received: 2024-02-28; Revised: 2024-03-25

基金项目: 中国博士后基金 (2022M713836); 山东省高等学校“青创团队”计划 (2022KJ082)

Fund: China Postdoctoral Foundation (2022M713836); Youth Innovation Team Project for Universities in Shandong Province (2022KJ082)

引文格式: 黄海亮, 卞贵学, 李一哲, 等. 铝合金微电偶腐蚀机理与数值模拟研究进展[J]. 装备环境工程, 2024, 21(5): 74-81.

HUANG Hailiang, BIAN Guixue, LI Yizhe, et al. Advances in Micro-coupling Corrosion Mechanism and Numerical Simulation of Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(5): 74-81.

究除了考虑整体腐蚀行为外,还必须考虑微观结构特征对整体腐蚀行为的贡献,阐明 IMPs 与基体形成微电偶的腐蚀机理,以掌握铝合金局部腐蚀的萌生与扩展规律,这对于铝合金在飞机上的安全使用及其未来的合金优化具有重要的工程和学术价值。

本研究在综述铝合金微电偶腐蚀实验研究和数值模拟研究现状基础上,针对独立微电偶的腐蚀机理表征、多元微电偶空间随机分布相互作用规律、结构/载荷因素与铝合金微电偶腐蚀驱动力间的竞争机制 3 个尺度层面的研究进行了展望,期望为铝合金微电偶腐蚀研究提供方向参考。

1 微电偶腐蚀机理研究现状

由于纯铝的强度限制,在工业应用中,为了适应不同的材料服役环境,一般需要在纯铝中添加 Cu、Mg、Zn 等合金元素,通过冶金工艺形成不同牌号的

铝合金,以满足性能要求。合金元素的添加会使铝合金在成形和加工过程中形成种类和尺寸各异的 IMPs,其多呈孤立的棒状、球状、针状或簇状等不规则形态,随机分布在合金内部及表面,如图 1 所示^[11]。通常来说,按照尺寸大小铝合金 IMPs 可分为 3 类:1) 弥散相,在退火或塑性成形中固溶体析出的弥散质点称为弥散相,尺寸一般在 1 μm 以下,如 Al_3Ti 、 Al_3Zr 等;2) 杂质相,合金中含有的粗大化合物,尺寸一般为 0.1~30 μm ,如 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 Al_3Fe 等;3) 析出相,时效处理中沉淀的微细质点,尺寸较小,一般为 0.001~0.1 μm ,如 MgZn_2 等^[12]。

铝合金的腐蚀与基体和各种 IMPs 之间的电化学反应息息相关^[1],IMPs 的存在不仅能影响铝合金表面氧化膜的组成和结构^[13],还会作为阳极相或者阴极相引发与铝基体的微电偶反应,导致点蚀萌生^[14-15]。近年来,国内外研究人员对铝合金的微电偶腐蚀机理进行了广泛的试验研究,主要从以下 3 个方面进行。

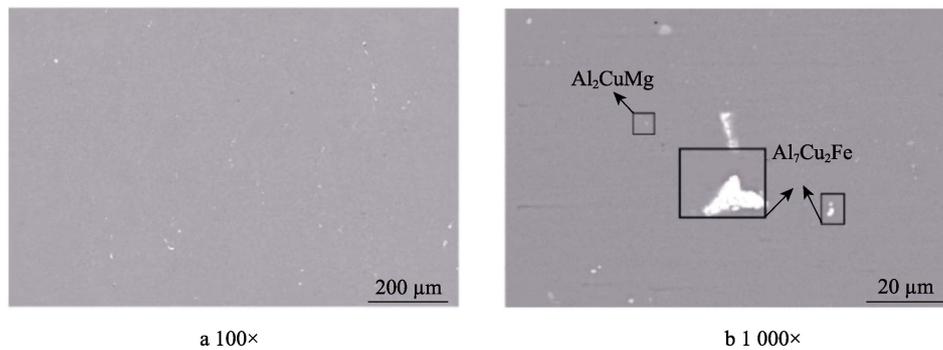


图 1 铝合金 IMPs 分布^[11]
Fig.1 Distribution of IMPs for Al alloys^[11]

1) IMPs 的成分表征与演化。IMPs 的电化学性能与其化学成分密切相关^[11]。一般来说,若 IMPs 主要由活泼元素(如 Mg、Li、Zn 等)构成,当其与铝基体形成电偶对时,IMPs 作为阳极优先溶解,发生“脱合金”现象;若 IMPs 主要由惰性元素(如 Cu、Fe 等)组成,当其与铝基体组成电偶对时,IMPs 作为阴极,周围铝基体优先发生腐蚀,从而形成“沟槽(Trench)”腐蚀的现象,如图 2 所示^[16]。也有研究表明^[17],部分 IMPs 颗粒在微电偶腐蚀过程中虽表现为阴极特性,但仍会发生阳极氧化,导致成分和形貌发生变化,进而影响其阴极反应。以铝合金 S 相- Al_2CuMg 为例,在与基体形成的微电偶反应中, Al_2CuMg 通常会先经历 Mg、Al 等活性元素的阳极脱合金,留下富含 Cu 的纳米团簇残余物,变成微电偶反应的阴极^[16]。另外,IMPs 的阴阳极极性也不是一成不变的,有研究表明^[18-19],在 NaCl 溶液中,部分 IMPs 阴阳极极性非常依赖于 pH 值的大小,在中性和酸性 NaCl 溶液中,极性恰好相反。还有研究表明^[14],当暴露于 NaCl 水溶液时,IMPs 周围会发生沟槽腐

蚀,但当暴露于大气中的含氯薄膜电解质时不会发生。这也说明了对 IMPs 与相邻铝基体形成的微电偶体系来说,阴阳极极性往往并不是完全由微观结构组成和类型预先决定的,而是随着电解液形态和 pH 的不同,IMPs 脱合金进程等发生动态变化的。

2) IMPs 的电化学性能测试。IMPs 的电化学性能测试是定量表征其电化学性能的必要手段,然而传统电化学测试手段通常是在毫米到厘米甚至更大尺度上,无法有效揭示微米尺度的电化学特性。随着微区电化学手段的不断发展,微米级电化学测试也开始不断出现,主要分为 2 类:扫描微探针技术(Scanning Microprobe Technology, SMPT)和微毛细管技术(Micro Capillary Technology, MCT)。目前大多数报道的局部腐蚀实验都是采用 SMPT 技术进行的,包括扫描参比电极技术、扫描振动电极技术、局部电化学阻抗谱及扫描开尔文探针技术等。尽管这些方法能够提供关于腐蚀表面的局部电化学电位、局部电流分布、局部阻抗响应、Volta 电位等数据,但由于整个测试表面都暴露在电解质中,无法提供 IMPs 的独立

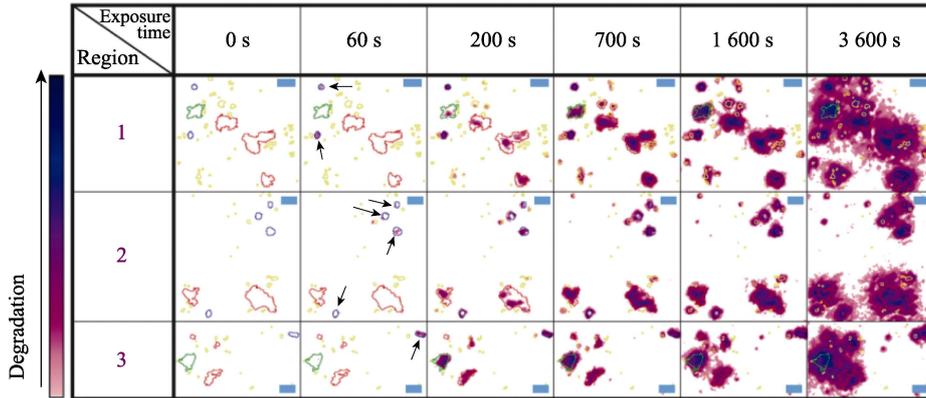


图2 Al₂CuMg 随时间演化的 SEM-BSE 图像^[16]
Fig.2 SEM-BSE image of Al₂CuMg evolution over time^[16]

信息，并且扫描开尔文探针技术测试得到 Volta 电位与腐蚀电位间尚存在有争议的不确定转换关系，这也限制了 SMPT 的应用。MCT 技术已被用于在微米到毫米尺度上对微小区域进行电化学测量（如图 3 所示），通常测试直径最小可达 50 μm^[11,20-21]。该技术虽然解决了微米级小区域电化学测量的难题，但也存在许多缺点和局限性：（1）微毛细管制作和操作困难，微毛细管通常采用拉拔法制成，比较成熟的是激光拉拔的方式，但开口大小和形状几乎没有可重复性；（2）高欧姆电阻，传统电化学测量采用的三电极体系相对于该系统存在参比电极与工作电极较大欧姆激降的问题，导致测试结果的可靠性较差；（3）电解液泄漏，为了避免微毛细管内电解液的渗漏，通常在毛细管管口使用硅胶制成垫圈，从而使得管口与测试平面形成柔性接触，但该方法对于绝对平整的平面尚为可行，但表面稍有不平就会造成电解液泄漏，从而无法有效控制待测区域面积；（4）毛细管阻塞，强极化等测试方法会迅速破坏基体表面，产生气泡或腐蚀产物阻塞毛细管，导致测试结果不准确，甚至试验无法进行。针对这些问题，近年来北京科技大学金莹老师课题组^[22]将半导体领域常用的光刻掩膜技术

引入微区电化学测试中（如图 4 所示），该方法的核心思想是通过在试样表面制备具有一定图形的光刻膜，通过光刻膜控制实际金属与电解质接触面积和测试区域的数量。该技术可实现的最小分辨率为 2 μm，但光刻掩膜需严格的操作环境要求，涂胶、曝光、显影、坚膜等操作技术专业性强，且光刻胶种类繁多，不同光刻胶在酸性、碱性溶液中还会发生不同程度的溶解，这在一定程度上限制了该技术的推广使用。

3) 微电偶腐蚀行为原位观测。对于微电偶腐蚀行为的原位观测近年来研究较多，各种高精尖显微镜和成分分析设备被应用其中，包括扫描开尔文探针力显微镜 (SKPFM)^[14,18,23]、能量色散光谱 (EDS)^[1,14,23]、透射电子显微镜 (TEM)^[1,18,23-24]、扫描电子显微镜 (SEM)^[14,18,25]、飞行时间二次离子质谱仪 (ToF-SIMS)^[15]、原子力显微镜 (AFM)^[24-25]、原子探针断层扫描 (APT)^[11]等，研究主要集中于 IMPs 与基体间微电偶“沟槽”腐蚀行为、IMPs 脱合金、Volta 电位评估等定性或半定量分析^[11,23,25]。这些研究虽然提供了对铝合金局部微电偶腐蚀行为较为深入的解释，但多停留在二维表面腐蚀行为表征上，没有给出局部腐蚀如何发展，以及侵蚀区内局部化学环境如何

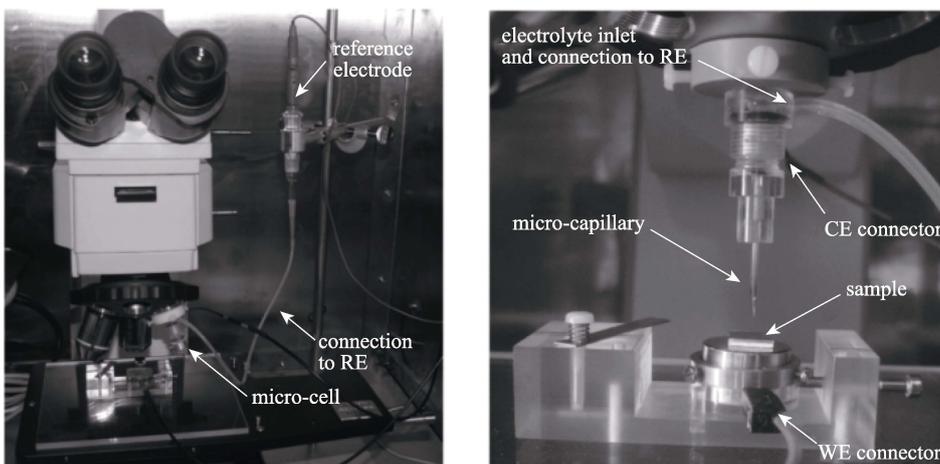


图3 微毛细管电化学测量装置^[21]
Fig.3 Microcapillary electrochemical measurement device^[21]

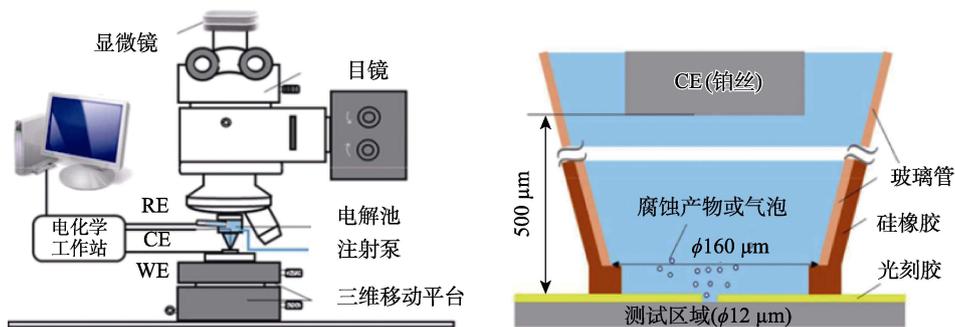


图 4 采用光刻掩膜技术测量电化学性能^[22]

Fig.4 Measurement of electrochemical properties using photolithographic mask technique^[22]

变化的详细信息, 因此很难准确预测和评估局部腐蚀的演化进程。同时, 许多技术也存在局限性。例如, SEM 和 TEM 这类高空间分辨率显微镜虽可详细观察微电偶腐蚀特征, 但此类实验装置需要高真空度, 因此不能提供铝合金所需的腐蚀环境, 故仅限于非原位分析。但也有研究人员通过使用液相扫描 TEM (LP-TEM) 尝试研究在原位或准原位条件下亚微米级

微电偶腐蚀行为, 如图 5 所示^[26]。利用这种方法实时捕获 IMPs 脱合金和微电偶“沟槽”腐蚀的动态过程, 有助于对暴露于腐蚀性溶液中的单个 IMPs 颗粒微电偶腐蚀动态扩展的定量解释, 但忽略了合金整体腐蚀行为和 IMPs 间的相互作用, 对于侵蚀区内化学环境如何改变, 特别是局部酸化、氧浓差电池等作用影响仍无法有效揭示, 因此仍无法量化揭示微电偶腐蚀机理。

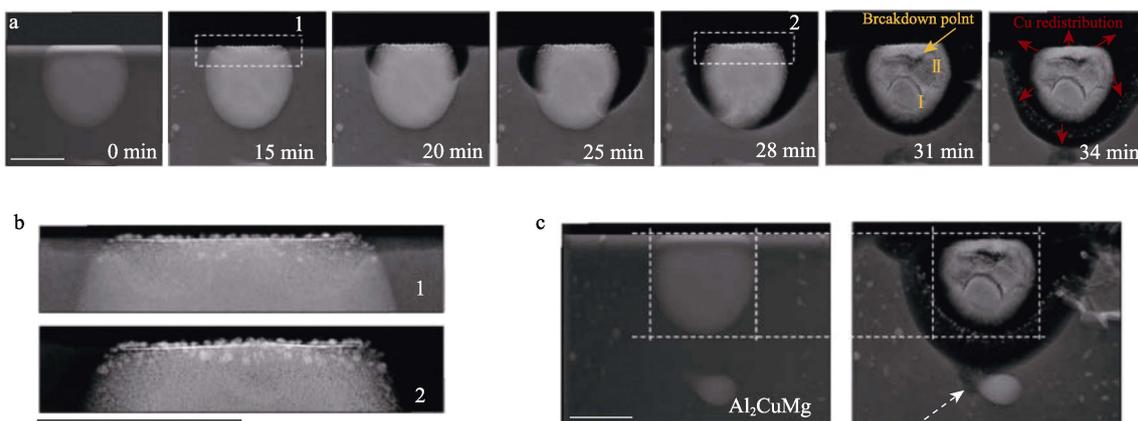


图 5 LP-TEM 原位观察 Al₂CuMg (S 相) 断面腐蚀演化^[26]

Fig.5 LP-TEM in-situ observation of Al₂CuMg (S phase) section corrosion behaviour evolution^[26]

2 微电偶腐蚀数值模拟研究现状

试验是机理探究的有效手段, 但对于微电偶微纳尺度界面如何演化, 局部侵蚀区内部化学环境如何改变, 以及空间内各个微电偶间相互作用的量化表征等问题上, 仅采用试验的方法存在较强的局限性, 无法做到定量地描述其演化过程。近年来, 腐蚀数值模拟得到了迅速发展, 其在控制材料宏/微观结构、腐蚀环境等方面提供了更大的自由度, 作为传统试验手段的补充已变得越来越重要, 可以极大地促进对各种局部腐蚀现象和机制的解释。一些由于技术或成本的原因, 难以在实验室中再现的材料结构或服役环境, 通过数值模拟可以很轻松地计算得到, 极大地减少了人力物力成本。目前, 腐蚀数值模拟主要有以下 3 个关键问题^[27]。

1) 控制方程。常用的数值模拟控制方程有 2 个,

分别为能斯特-普朗克 (Nernst-Planck) 方程和拉普拉斯 (Laplace) 方程。其中 Laplace 方程 (见式 (1)) 是在假设溶液混合良好、没有浓度梯度、无流动的前提下选择的^[28], 这种方式仅适用于粒子浓度变化不大, 对电导率值影响可忽略的情况。点蚀、缝隙腐蚀这类在腐蚀过程中会产生粒子迁移, 导致浓差极化的腐蚀过程, 则必须采用 Nernst-Planck 方程进行计算。

$$\nabla^2 \phi_1 = \Delta \phi_1 = 0 \quad (1)$$

式中: ϕ_1 为电解质电势。

Nernst-Planck 方程是描述电化学系统中各带电粒子 (i) 物质平衡的最完整方法, 它可以表示为扩散、电迁移、对流和均相反应净通量的总和, 如式 (2) 所示。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\underbrace{-D_i \nabla c_i}_{\text{扩散}} + \underbrace{c_i \mathbf{u}}_{\text{对流}} - \underbrace{z_i m_i F c_i \nabla \phi_1}_{\text{电迁移}} \right) + \underbrace{R_i}_{\text{净通量}} \quad (2)$$

式中： F 为法拉第常数； c_i 代表不同粒子浓度； \mathbf{u} 代表溶液流速矢量； D_i 代表扩散系数； z_i 为粒子所带电荷数； m_i 为电迁移系数。

基于电中性假设，求解 Nernst-Planck 方程可以得到电解质电位、电流密度和相关粒子浓度分布等完整的非稳态描述。与此同时，这种方法在建模复杂性和计算成本方面，相比于基于 Laplace 方程建模显著提高，特别是当模拟过程中涉及界面上的法拉第反应、静电力作用下的离子迁移以及浓度梯度下的物种扩散时，必须考虑反应快慢带来的时间尺度差异。这种大范围的时间尺度，加上高度非线性的电化学动力学作为边界条件，导致在非稳态研究中需要在相关边界处进行非常精细的空间网格剖分和非常小的时间步长。此外，基于 Nernst-Planck 方程的建模采用的电中性假设，其参考离子的选择也会导致建模结果的差异^[27]。

2) 边界条件。腐蚀模型中，界面动力学参数设置一般以极化曲线作为基本输入，这是由于极化曲线包含了腐蚀动力学的所有信息，可以判断电极反应的特征及控制步骤，也可以通过处理得到金属在给定体系下可能发生的反应及腐蚀速率，故以极化曲线及其处理得到的动力学参数作为电极腐蚀界面边界条件理论上是必需的^[3]。极化曲线在某些情况下可以用数学方法来描述，例如在电荷转移控制、传质控制或混合控制下的阴极/阳极的 Butler-Volmer 方程。但通常测量的极化行为并不遵循任何规定的规律，如对于包含主动-被动跃迁的系统。在这种情况下，通过数值拟合阳极和阴极反应的极化行为来精确描述动力学是必需的。再者，腐蚀产物的生成、防护体系的衰退等是影响电化学反应的重要因素，直接决定了腐蚀动力学进程，这些因素如何体现在边界条件的设置上也是目前研究的一大难点。

3) 相边界的迁移。金属腐蚀固-液相界面的迁移会改变其表面粒子和电位、电流密度分布，进而改变其腐蚀速率，而腐蚀速率的改变又会直接决定金属界面的腐蚀扩展，故腐蚀相界面迁移是腐蚀模型构建准确与否的关键，这是数值模拟目前研究的一大难点。电化学腐蚀反应的发生必须同时具备电解质与电极 2 个条件，其中电解质一般为液相，而电极一般为固相，且均呈不可压缩状态，这与流体力学中不可压缩两相流问题原理相似，所以一些处理两相流的成熟模型理论上经过改进也可引入解决腐蚀动界面追踪问题。例如：(1) 水平集方法 (Level Set Method, LSM)，该方法使用曲线演化和零水平集理论，将 n 维的轮廓用 $n+1$ 维的水平集函数来表达，使曲线的运动依赖于曲线的几何曲率和法向矢量，由于该函数在界面上是光滑的，因此更容易对界面进行平动，可以更好地处理曲线运动过程中拓扑结构的变化^[28-30]；(2) 相场法 (Phase Field, PF)，近两年在国际上已有该方法

应用于点蚀、电偶腐蚀等腐蚀问题数值模拟的相关研究，经过验证，其模拟结果可以较好地重现腐蚀过程^[31]；(3) 流体体积法 (Volume of Fluid Method, VOF)，该方法的主要优点是能够准确保持 2 种液体的体积，然而其界面由全局定义的不连续函数表示，由于界面的非连续性和表面张力计算对界面的平均曲率的依赖性，使界面运动和表面张力的计算变得困难，故必须使用特定的设计方法来改进界面，一般的有限元离散将不起作用^[32]；(4) 近场动力学模型 (Peridynamic Model, PD)，类似于流体体积法 (VOF)，同样是利用离子浓度隐式识别界面位置，是界面追踪的一种方法，在电偶腐蚀和缝隙腐蚀的建模研究中已开始应用^[33-34]。尽管在处理相界面移动问题上的应用方法较多，但大多模型还是依靠研究者逐行编写程序来实现。由于这些方法需要研究者具备一定的电化学基础、相关的数学功底以及计算机编程能力，使得许多研究者望而生畏，也很大程度上制约了这些方法的应用^[3]。

总之，微电偶腐蚀非稳态数值模拟是一种同界面阴阳极自识别，空间存在大变形的多相、多动力学耦合的非稳态建模，不仅需要考虑电极表面的电化学反应、电解质中发生的质量传递 (扩散、电迁移等) 和均相反应 (离子水解反应等) 以及具有多孔结构的腐蚀产物沉积等 3 类化学/电化学过程的多动力学耦合，还需要解决不规则 IMPs 生成，连续界面阴阳极界定，电极表面新相形成/旧相溶解造成的几何变化及其对后续动力学方程的影响，相界面高效率、高保真自由迁移、多相共存后的相互作用机制，结构/载荷等外因素的影响等问题，相比于宏观腐蚀，缝隙腐蚀要复杂得多。Deshpande^[35]提出的在同一界面上区分微区阴阳极的水平集方法为微电偶同界面阴阳极界定提供了必要条件，在此之后，也有相关的研究工作者对微电偶腐蚀进行了建模，如 Jxiao 等^[36]、Abodi 等^[37]。近年来，比较有代表性的是北京科技大学金莹老师课题组^[38-41]发表的关于铝合金微电偶腐蚀扩展的系列文章，分别构建了考虑腐蚀产物沉积、微电偶粒径和位置、局部化学环境变化等对微电偶腐蚀影响的动态数值模型，并将其扩展到了不锈钢中 MnS、基体、钝化膜三相选择性腐蚀的非稳态建模研究中。但这些模型均只考虑了 1 个微电偶对在短时间内的面扩展及粒子传输问题^[42]，未考虑长时间腐蚀导致 IMPs 粒子脱落而引发的单元生死、IMPs 间相互作用以及载荷对微电偶扩展的影响，并且基于 ALE 的建模方法当空间大拓扑变形时是不适用的。

3 展望

关于微电偶腐蚀研究的发展不仅取决于不同的局部动力学和热力学进程，还与局部阴极大小、腐蚀

产生的沟槽形状、微电偶间的相互作用以及宏观结构/载荷等影响有关,是一个空间多尺度且随时间变化的非稳态复杂过程。从微观尺度来说, IMPs 的成分、大小、形态等与微电偶腐蚀发展密切相关, IMPs 的成分往往直接决定了其阴阳极极性,其大小和形态决定了微电偶腐蚀扩展的大小和方向。从介观尺度来说,各个微电偶在空间内随机分布,在连续/非连续介质中相互影响、相互作用,其本质是一个多电极随机耦合选择性腐蚀的过程,存在优化组合和排列顺序问题。从宏观尺度来说,异种金属、缝隙、应力等结构/载荷因素会改变铝合金微电偶的腐蚀发展规律^[43],各类微电偶的驱动力与结构/载荷因素对铝合金腐蚀的影响是存在竞争关系的。

综上所述,表征铝合金微电偶腐蚀机理尚需解决以下关键问题:

1) 微观尺度——独立微电偶的腐蚀机理表征。微电偶腐蚀是一个界面微区电化学腐蚀过程,是一个多相、多动力学进程(如液相传质、界面电化学反应、均相反应、力学与电化学交互作用等)耦合的复杂体系。由于 IMPs 的尺寸很小,加上 IMPs 和基体间电化学过程通常会使得局部腐蚀边界动态化,这使得微电偶相互作用的测试和分析变得复杂。对于微观尺度下微电偶如何演化,以及局部腐蚀区内部化学环境如何改变,通过现有的实验手段很难对其进行原位实时追踪。作为传统试验手段的补充,数值模拟已变得越来越重要,可以极大地促进对各种局部腐蚀现象和机制的解释。对于微电偶的非稳态建模,重点需解决相界面高保真、高效率的自由迁移问题,特别是当腐蚀较长时间, IMPs 会出现脱落、湮没等情况,导致空间电场、离子迁移等重新分布,其有限元模拟需涉及单元生死和刚度矩阵重组,这是研究的一大重难点。

2) 介观尺度——多元微电偶空间随机分布相互作用规律。在铝合金表面, IMPs 往往不是单独存在的,各类 IMPs 数量、大小、分布都是影响界面腐蚀的重要因素,且随着腐蚀时间延长,界面法相方向上还会出现新的 IMPs 暴露,以及旧 IMPs 的脱落等问题,改变腐蚀发展规律。多元微电偶耦合作用的过程本质上是多电极选择性溶解的过程,不仅包含了微电偶的动力学问题,还涉及了连续介质下多电极的阴阳极择定、新生、消融、动态转换等过程。目前对此研究极少,主要是由于一般的电化学测试技术是平均整个表面的电化学行为,获得的信息与腐蚀系统的整体特性有关,各微电偶间的相互作用很难仅通过试验手段测试得到。

3) 宏观尺度——结构/载荷因素与铝合金微电偶腐蚀驱动力间的竞争机制。铝合金在服役过程中,常伴随异种金属搭接、连接出现缝隙、应力与腐蚀环境耦合等情况,表现为宏观电偶腐蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀或腐蚀疲劳等不同腐蚀形式,异种金属、缝隙、

静应力、交变应力等因素的作用改变了铝合金局部微电偶腐蚀进程,各因素与铝合金微电偶腐蚀驱动力间存在竞争关系,这种竞争关系直接决定了铝合金宏观表现形式。目前的研究重在以试验手段对宏观腐蚀行为进行宏/微观揭示,对其机理的探究还多停留在定性描述或半定量表征,特别是对于力学电化学耦合问题,多遵照的是 Gutman 力学电化学原理。该理论在弹性变形区间内的可操作性较大,但当金属进入塑性区间时,模型引入了位错密度等一系列难以测量的参数,从根本上限制了 Gutman 理论在材料塑性变形时的应用,使得理论与实验的统一还存在差距,同时也限制了力学电化学建模的发展。

参考文献:

- [1] 陈跃良, 卞贵学, 张勇, 等. 飞机结构电偶腐蚀数值模拟[M]. 北京: 国防工业出版社, 2020.
CHEN Y L, BIAN G X, ZHANG Y. Numerical Simulation of Galvanic Corrosion in Aircraft Structures[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2020.
- [2] 陈跃良. 海军飞机结构腐蚀控制及强度评估[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
CHEN Y L. Corrosion Control and Strength Evaluation of Naval Aircraft Structure[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009.
- [3] 黄海亮, 陈跃良, 张柱柱, 等. 飞机结构常见腐蚀形式仿真研究进展[J]. 航空学报, 2021, 42(5): 524026.
HUANG H L, CHEN Y L, ZHANG Z Z, et al. Research Progress of Corrosion Simulation of Aircraft Structures[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2021, 42(5): 524026.
- [4] 骆晨, 李明, 孙志华, 等. 海洋大气环境中飞机的环境损伤和环境适应性[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 101-107.
LUO C, LI M, SUN Z H, et al. Environmental Damage and Environmental Adaptability of the Aircraft in Marine Atmosphere[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 101-107.
- [5] 孙盛坤, 孙志华, 汤智慧, 等. 舰载飞机腐蚀控制与防护技术[J]. 装备环境工程, 2017, 14(3): 18-22.
SUN S K, SUN Z H, TANG Z H, et al. Corrosion Control and Protection Technology of Carrier-Borne Aircraft[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(3): 18-22.
- [6] 侯悦, 田原, 赵志鹏, 等. 海洋工程用铝合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 1-14.
HOU Y, TIAN Y, ZHAO Z P, et al. Corrosion and Protection of Aluminum Alloy for Marine Engineering[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 1-14.
- [7] KOSARI A, TICHELAR F, VISSER P, et al. Dealloying-Driven Local Corrosion by Intermetallic Constituent Particles and Dispersoids in Aerospace Aluminium Alloys[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108947.

- [8] JI Y, XU Y, ZHANG B, et al. Review of Micro-Scale and Atomic-Scale Corrosion Mechanisms of Second Phases in Aluminum Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(11): 3205-3227.
- [9] NIVERTY S, KALE C, SOLANKI K N, et al. Multiscale Investigation of Corrosion Damage Initiation and Propagation in AA7075-T651 Alloy Using Correlative Microscopy[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109429.
- [10] LI Q, YAO Q, SUN L, et al. Effect of Micro-Galvanic Corrosion on Corrosion Fatigue Cracking of the Weld Joint of High Strength Bridge Steel[J]. International Journal of Fatigue, 2023, 170: 107568.
- [11] ZHU Y K, SUN K, GARVES J, et al. Micro- and Nano-Scale Intermetallic Phases in AA2070-T8 and Their Corrosion Behavior[J]. Electrochimica Acta, 2019, 319: 634-648.
- [12] 李妮. 铝合金中化合物微电偶效应的第一性原理计算与腐蚀行为预测研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
LI N. Study on First-Principles Calculation of Micro-Galvanic Effect of Compounds and Prediction of Corrosion Behavior of Aluminum Alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [13] ZHANG F, ÖRNEK C, NILSSON J O, et al. Anodisation of Aluminium Alloy AA7075-Influence of Intermetallic Particles on Anodic Oxide Growth[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108319.
- [14] LIEW Y, ÖRNEK C, PAN J S, et al. Towards Understanding Micro-Galvanic Activities in Localised Corrosion of AA2099 Aluminium Alloy[J]. Electrochimica Acta, 2021, 392: 139005.
- [15] LI M C, SEYEUX A, WIAME F, et al. Insights on the Al-Cu-Fe-Mn Intermetallic Particles Induced Pitting Corrosion of Al-Cu-Li Alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 109040.
- [16] OLGATI M, DENISSEN P J, GARCIA S J. When all Intermetallics Dealloy in AA2024-T3: Quantifying Early Stage Intermetallic Corrosion Kinetics under Immersion[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109836.
- [17] JIN Z L, CAI C R, HASHIMOTO T, et al. The Behaviour of Iron-Containing Intermetallic Particles in Aluminium Alloys in Alkaline Solution[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109134.
- [18] DU L L, ZHANG G T, WEI L, et al. Inhomogeneous Phases in Cu-Zn-Al-Fe-Mn and the Micro-Galvanic Coupling in 3.5wt% NaCl Solutions at Different pH[J]. Corrosion Science, 2022, 195: 110005.
- [19] FENG B J, LIU G N, YANG P X, et al. Different Role of Second Phase in the Micro-Galvanic Corrosion of WE43 Mg Alloy in NaCl and Na₂SO₄ Solution[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(6): 1598-1608.
- [20] BIRBILIS N, BUCHHEIT R G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): B140.
- [21] JIN Y, LAI Z G, BI P, et al. Combining Lithography and Capillary Techniques for Local Electrochemical Property Measurements[J]. Electrochemistry Communications, 2018, 87: 53-57.
- [22] 赖召贵. 微区腐蚀电化学高通量表征技术的开发与应用[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
LAI Z G. Development and Application of High Throughput Micro-Electrochemical Characterization Technique for Corrosion Study[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [23] ZHU Y K, SUN K, FRANKEL G S. Intermetallic Phases in Aluminum Alloys and Their Roles in Localized Corrosion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(11): C807-C820.
- [24] YI P, DONG C F, XIAO K, et al. Study on Corrosion Behavior of B-Sn and Intermetallic Compounds Phases in SAC305 Alloy by In-Situ EC-AFM and First-Principles Calculation[J]. Corrosion Science, 2021, 181: 109244.
- [25] SUN Y W, PAN Q L, SUN Y Q, et al. Localized Corrosion Behavior Associated with Al₇Cu₂Fe Intermetallic in Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 329-340.
- [26] KOSARI A, ZANDBERGEN H, TICHELAAR F, et al. In-Situ Nanoscopic Observations of Dealloying-Driven Local Corrosion from Surface Initiation to In-Depth Propagation[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108912.
- [27] LIU C, KELLY R G. A Review of the Application of Finite Element Method (FEM) to Localized Corrosion Modeling[J]. CORROSION, 2019, 75(11): 1285-1299.
- [28] ILMAN E C, WANG Y K, WHARTON J A, et al. A Hybrid Corrosion-Structural Model for Simulating Realistic Corrosion Topography of Maritime Structures[J]. Thin-Walled Structures, 2021, 169: 108481.
- [29] 郁大照, 张彤, 刘琦. 基于水平集方法研究 H62 铜合金腐蚀沉积分布[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(7): 263-268.
YU D Z, ZHANG T, LIU Q. Corrosion Deposit Distribution of H62 Copper Alloy Based on Level Set Method[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2021, 42(7): 263-268.
- [30] 谢强军. 变分水平集理论及其在医学图像分割中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
XIE Q J. Theory of Variational Level Set Method and Its Application to Medical Image Segmentation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [31] LIN C, RUAN H H. Multi-Phase-Field Modeling of Localized Corrosion Involving Galvanic Pitting and Mechano-Electrochemical Coupling[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108900.
- [32] ONISHI Y, TAKIYASU J, AMAYA K, et al. Numerical Method for Time-Dependent Localized Corrosion Analysis with Moving Boundaries by Combining the Finite Volume Method and Voxel Method[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 210-224.
- [33] ZHAO J M, JAFARZADEH S, RAHMANI M, et al. A

- Peridynamic Model for Galvanic Corrosion and Fracture[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 391: 138968.
- [34] JAFARZADEH S, ZHAO J M, SHAKOURI M, et al. A Peridynamic Model for Crevice Corrosion Damage[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 401: 139512.
- [35] DESHPANDE K B. Numerical Modeling of Micro-Galvanic Corrosion[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(4): 1737-1745.
- [36] XIAO J, CHAUDHURI S. Predictive Modeling of Localized Corrosion: An Application to Aluminum Alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(16): 5630-5641.
- [37] ABODI L C, DEROSE J A, VAN DAMME S, et al. Modeling Localized Aluminum Alloy Corrosion in Chloride Solutions under Non-Equilibrium Conditions: Steps Toward Understanding Pitting Initiation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 169-178.
- [38] YIN L T, JIN Y, LEYGRAF C, et al. A FEM Model for Investigation of Micro-Galvanic Corrosion of Al Alloys and Effects of Deposition of Corrosion Products[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 310-318.
- [39] WANG Y C, YIN L T, JIN Y, et al. Numerical Simulation of Micro-Galvanic Corrosion in Al Alloys: Steric Hindrance Effect of Corrosion Product[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): C1035-C1043.
- [40] YIN L T, JIN Y, LEYGRAF C, et al. Numerical Simulation of Micro-Galvanic Corrosion in Al Alloys: Effect of Geometric Factors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2): C75-C84.
- [41] YIN L T, JIN Y, LEYGRAF C, et al. Numerical Simulation of Micro-Galvanic Corrosion of Al Alloys: Effect of Chemical Factors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): C768-C778.
- [42] LI W C, LI D, YU Z G, et al. A FEM Model for Simulating Trenching Process around a MnS Inclusion Embedded in Stainless Steel[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 882: 114977.
- [43] LI N, DONG C F, MAN C, et al. Insight into the Localized Strain Effect on Micro-Galvanic Corrosion Behavior in AA7075-T6 Aluminum Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2021, 180: 109174.