

6xxx 系铝合金表面腐蚀及其防腐的研究现状

王慧婷¹, 史娜¹, 刘章¹, 邢亚龙², 赵耀¹, 邵闯江¹, 邢亚哲¹

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 澳门城市大学 城市管理学院, 澳门 999078)

摘 要: 6xxx 系 (Al-Mg-Si) 铝合金作为综合性能良好的中强铝合金, 因其较小的密度、良好的耐蚀性和成形性等优点, 被广泛应用在航空航天、交通运输和建筑机械等领域。然而, 该类铝合金在工业应用中依然存在腐蚀问题, 造成巨大的经济损失, 带来严重的安全隐患。针对这一问题, 首先介绍了 6xxx 系铝合金的腐蚀类型, 总结了影响其耐蚀性的影响因素, 重点介绍了合金元素对其耐蚀性的影响。已有的研究结果表明: 铝合金中的 Mg、Si、Cu、Zn 等元素显著影响合金的耐蚀性能, 过量 Si 和 Cu 元素的添加增加了铝合金的晶间腐蚀敏感性; 适当地添加过渡族金属元素及稀土元素, 可有效改善铝合金的耐蚀性。随后, 分析了提高铝合金耐蚀性能的途径, 包括改善热处理工艺、优化合金成分及添加复合物等方法, 并介绍了几种典型的表面防腐处理工艺, 如阳极氧化技术、微弧氧化技术、化学转化膜技术、电镀及化学镀技术。最后总结了以上防护途径存在的一些问题, 并指出了耐蚀铝合金的主要发展方向。

关键词: 铝合金; 腐蚀; 耐蚀性; 合金元素; 表面处理

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0160-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.025

Surface Corrosion and Corrosion Prevention of 6xxx-series Aluminium Alloy

WANG Hui-ting¹, SHI Na¹, LIU Zhang¹, XING Ya-long², ZHAO Yao¹,
SHAO Chuang-jiang¹, XING Ya-zhe¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Faculty of Urban Management of Studies, City University of Macau, Macau 999078, China)

ABSTRACT: As aluminum alloys of medium strength and good comprehensive performance, 6xxx-series (Al-Mg-Si) aluminum alloys have been widely used in aerospace, transportation, construction machinery and other fields due to small density, good corrosion resistance and formability. However, these alloys still face corrosion problem in industrial applications, the corrosion will cause huge economic losses and bring serious security risks. In respect of this problem, corrosion types of 6xxx-series aluminum alloys were introduced firstly, factors affecting corrosion resistance of 6xxx-series aluminum alloys were summarized, and influences of alloying elements on corrosion resistance were emphatically introduced. Results of existing stu-

收稿日期: 2017-06-10; 修订日期: 2017-08-15

Received: 2017-06-10; **Revised:** 2017-08-15

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2016JM5059); 中国博士后科学基金 (2016M592729); 长安大学中央高校基本科研业务基金 (310831161018, 310831161005, 310831163401); 长安大学国家级大学生创新创业训练计划 (201710710126)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (2016JM5059), China Postdoctoral Science Foundation (2016M592729), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, Chang'an University (310831161018, 310831161005, 310831163401) and the National College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program of Chang'an University (201710710126).

作者简介: 王慧婷 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: WANG Hui-ting (1993—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 邢亚哲 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: XING Ya-zhe (1976—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

dies showed that Mg, Si, Cu, Zn and other elements in the aluminum alloys significantly affected the corrosion resistance, excessive Si and Cu elements could improve intergranular corrosion susceptibility of the aluminum alloys. The corrosion resistance of aluminum alloys could be improved by adding proper amount of transitional metal elements and rare earth elements. Then, ways of improving corrosion resistance of the aluminum alloys were analyzed, including improving heat treatment process, optimizing alloy composition and adding compounds. Several typical surface preservative treatment processes were introduced, such as anodizing technology, micro-arc oxidation technology, chemical conversion film technology, electroplating and electroless plating technology. Finally, some problems of the above methods were summarized, and main development directions of corrosion-resistant aluminum alloys were pointed out.

KEY WORDS: aluminum alloy; corrosion; corrosion resistance; alloying element; surface treatment

作为地壳中含量极其丰富的金属, 铝及其合金被广泛应用于各个领域, 其应用量在现代工业生产中仅次于钢铁, 对国民经济的发展起着尤为重要的作用。6xxx 系铝合金作为可热处理强化的变形铝合金, 主要添加的合金元素为 Mg 和 Si, 因此兼有 4xxx 系 (Al-Si) 和 5xxx 系 (Al-Mg) 系铝合金的优点, 具有成形性高、加工成本低、焊接性好、耐腐蚀性良好及强度中等等特点, 被广泛应用于交通运输、建筑机械和航空航天等领域^[1-2]。有关铝合金腐蚀问题的研究很多, 但大都集中在 2xxx 系 (Al-Cu) 和 7xxx 系 (Al-Zn) 铝合金的抗应力腐蚀上^[3-4], 而关于 6xxx 系铝合金的腐蚀及机理等相关研究还较少。本文就 6xxx 系铝合金的腐蚀类型、耐蚀性影响因素及防护途径进行综述。

1 铝合金的腐蚀类型

1.1 均匀腐蚀

铝及其合金在强酸或强碱性溶液中, 其表面自然生成的氧化膜的溶解速度较大, 使氧化膜层逐渐减薄。同时, 铝也可以在醇燃料中腐蚀^[5-6], 增加乙醇含量和升高温度会增加铝合金的腐蚀敏感性, 而添加水则可抑制腐蚀。原因是氧和水都通过形成保护性含水氧化物膜来增强铝的耐腐蚀性。另外, 温度超过 90 °C 时, 铝及其合金在水中也会发生严重腐蚀^[7]。水中氧的扩散系数随着温度的升高不断增大, 使阴极表面产生更多的溶解氧而产生氧去极化作用, 提高了腐蚀速率。温度升高, 还增加了溶液的导电性, 降低了水的黏度, 增大了腐蚀电流。

1.2 局部腐蚀

铝合金的局部腐蚀主要包括点蚀、晶间腐蚀、剥蚀、电偶腐蚀等。

1.2.1 点蚀

在含有 Cl^- 等其他侵蚀性阴离子的潮湿环境中,

铝合金极易因表面氧化膜被破坏而发生点蚀^[8]。在中性水溶液中, 腐蚀坑一旦形成即会加速进行, 具有“挖深的本领”。随着铝合金不断腐蚀, 氧化膜下的溶液会随着 H^+ 的聚集而逐渐变成酸性, 阻碍了表面氧化膜的修复。图 1 为点蚀机制^[9]。在碱性溶液中, 点蚀可发生于氧化膜的物理缺陷处。

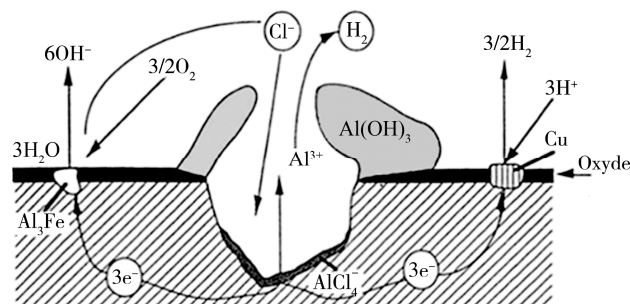
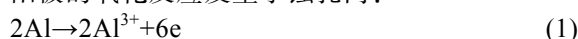


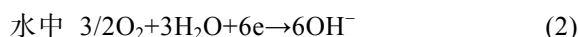
图 1 点蚀机制示意图^[9]

Fig.1 Schematic diagram of pitting mechanism

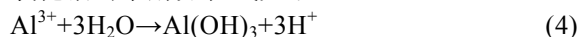
阳极的氧化反应发生于蚀孔内:



阴极的还原反应在孔外发生:



由于铝溶解形成 Al^{3+} , 在蚀孔底部的 Al^{3+} 会产生一个电场, 加快了 Cl^- 朝蚀孔底部移动的速度, 形成铝的氯化物。 Cl^- 的活性在所有参与反应的离子中最强。氯化铝的水解方程式如下:



通过该反应可知, 蚀孔底部的 pH 值将会减小, 而逐渐成为酸性的腐蚀环境, 这种腐蚀环境对铝合金的侵蚀性更强, 导致孔蚀自动沿重力方向发展。

1.2.2 晶间腐蚀 (IGC)

若铝合金中元素含量不合理或热处理工艺不当, 就会导致晶间腐蚀。Svenningsen 等^[10]认为, 影响 6xxx 系铝合金晶间腐蚀最主要的因素是铜含量, 其次是热处理工艺。Liang 等^[11]认为, Mg、Si 质量比对晶间腐蚀有显著影响。为了预防及改善晶间腐蚀, Minoda

等^[12]对铝合金进行冷轧包铝并再结晶处理, Wang 等人^[13]在不降低强度的情况下对铝合金进行两步时效处理, 但这显然增加了工业生产成本。

1.2.3 剥落腐蚀

剥落腐蚀是由最初的点蚀引起并逐渐过渡到晶间腐蚀, 最终形成剥蚀。它会导致被腐蚀的合金发生剥皮、粉化及鼓泡, 更严重者会使合金表面金属片大范围脱落, 使材料的强度及塑性显著降低。Robinson 等人^[14]的研究表明, 剥蚀发生需要两个条件, 一是拉长的晶粒, 二是晶界电偶腐蚀。而 Reboul 等^[15]认为, 发生剥蚀的前提条件是存在纤维组织, 如果结晶不充分, 亚晶还会造成穿晶剥蚀。

1.2.4 电偶腐蚀

由于铝合金的标准电极电位较低, 当与其他合金或碳纤维复合材料接触时, 存在腐蚀电位差, 常常作为阳极发生电偶腐蚀^[16]。在潮湿大气环境中, 当铝合金表面成分不均匀或粘附杂质时, 由杂质、不均匀相构成阴极, 由铝基体构成阳极, 也会形成微小的局部电池^[17]。

2 影响耐蚀性的因素

2.1 纯度

较纯的铝的氧化膜与基体结合力强, 因而提高铝合金纯度可有效增强其耐蚀性能。在大多数非卤化物盐的近中性溶液中, 其保护性的氧化物层十分稳定, 耐点蚀性强。久松敬弘等^[18]发现, 提高铝合金的纯度后, 其点蚀深度明显降低。基于此, 纯铝常常被作为抗腐蚀的涂层保护基体^[19-20]。陈东等^[20]采用冷喷涂技术在 30CrMnSiA 钢基体上制备纯铝涂层, 制得的纯铝涂层的孔隙率小, 且涂层中基本不存在氧化物, 可有效保护基体不受介质腐蚀。

2.2 合金元素

2.2.1 Mg 和 Si

在 6xxx 系铝合金中, 合金元素 Mg 与 Si 主要形成强化相 Mg_2Si 。镁、硅元素的质量比同时影响合金的强度及耐蚀性。在生产实践中, 很难完全生成强化相 Mg_2Si , 因此不能保持正常的质量比 ($m_{Mg}:m_{Si}=1.73$), 多数铝合金都含有过量的 Mg 或 Si^[21]。当 Mg、Si 质量比大于 1.73 时, 存在过剩的 Mg。Mg 过剩使铝合金的晶间腐蚀敏感性降低^[22], 这是因为铝合金在晶界处形成的 Mg_2Si 颗粒不能连续分布, 因而难以形成连续的腐蚀通道, 使合金晶间腐蚀的敏感性降低^[23]。但高爱华等^[24]发现, 在不溶物或晶界处易发生局部腐蚀, Mg_2Si 的析出正好促进了局部腐蚀的发生, 导致材料的耐蚀性降低。在制备阳极氧化膜的过

程中, 析出的 Mg_2Si 很容易长大粗化, 导致在碱洗过程中出现黑色斑点, 发生剥落腐蚀而降低合金的耐蚀性能^[25]。

当 Mg、Si 的质量比小于 1.73 时, 存在过剩的 Si。Si 过量有利于提高机械强度, 且不损失可成形性和可焊性, 但是增加了形成晶间腐蚀的倾向^[26]。曾锋利等认为, Si 与 Mg_2Si 协同作用促进晶间腐蚀。一方面, Si 粒子与其附近无沉淀区域的电位相差较大, 导致附近无沉淀区域出现严重的阳极溶解; 另一方面, 晶界 Mg_2Si 的电位比其边缘 Al 基体的负, 在腐蚀初期作为阳极发生阳极溶解, Mg_2Si 中活性 Mg 优先溶解, 导致 Si 富集, Si 加快了 Mg_2Si 和晶界无沉淀带的极性转换, 加速了 Mg_2Si 沉淀的相邻周边沉淀物区 (PFZ) 的腐蚀^[23]。Larsen 等^[27]发现, 过剩的 Si 易沿晶界偏析, 使塑性降低, 从而引起晶界脆化, 最终使耐蚀性变差。

此外, 过剩的 Si 还可与合金中的杂质铁形成 $AlFeSi$ 相, $AlFeSi$ 相的电位比铝基体正, 因此铝基体作为阳极发生腐蚀^[28]。Andersen^[29]还发现, 过剩的 Si 使合金晶粒粗化, 然而当硅质量分数超过 0.3% 时, 随着 Si 含量的增加, 晶粒却开始逐渐细化。张建新等人^[25]发现, 硅过剩量小于 0.06% 时, 合金的耐蚀性能基本不受影响, 机械性能得到有效提高。因此, 在不降低铝合金综合性能的前提下, 要改善 Al-Mg-Si 系合金的腐蚀性能, Mg、Si 的质量比应略小于 1.73。

2.2.2 Cu

Cu 能有效增强铝合金强度并提高合金在热加工时的塑性, 同时可降低铝合金因添加 Mn 元素而呈现出各向异性的趋势^[13]。然而, Cu 含量的增加也提高了合金的晶间腐蚀敏感性和过烧敏感性^[30-31]。He 等人通过浸渍实验发现, 在铝合金中添加 Cu, 腐蚀从点蚀逐渐转变为晶间腐蚀, 并随着 Cu 含量的增加, 腐蚀加剧^[30]。晶间腐蚀归因于阴极 $AlMgSi(Cu)$ 中 $Al_4Mg_8Si_7Cu_2$ (Q) 相的析出与晶界无沉淀带区 (PFZ) 之间的微电偶耦合作用^[31]。Svenningsen^[10]经过一系列研究认为, 当 Cu 质量分数低至 0.0005% 时, 材料的抗晶间腐蚀性能极高。

2.2.3 Zn

Zn 在 6xxx 系铝合金中常被认作杂质元素。若 Zn 含量控制不当, 会在材料表面形成粗晶结构, 甚至在阳极氧化过程中产生“镀锌”缺陷^[32], 即不均匀分布的 Zn 元素, 在铝型材碱洗时, 随铝的溶解以 $Zn(OH)_4^{2-}$ 或 $Zn(OH)_3^-$ 的形式在金属表面形成。由于 Zn 的标准电极电位比铝正, 碱液中的 Zn^{2+} 被铝置换出来, 并选择性地在此区域发生沉积, 导致型材表面出现“白色斑点”, 加速腐蚀^[33]。但是, 由于 Zn 在强化方面的巨大潜力, 向 Al-Mg-Si-Cu 合金中添加 Zn

以提高强度已经受到了关注^[34]。在耐蚀性研究方面,高青^[35]发现,在铸态和固溶处理后的铝合金中添加适量 Zn,能使耐蚀电位升高,腐蚀电流降低,显著改善了合金的耐腐蚀性能。因为 Zn 可在合金晶界处形成 $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ 相,该相能够抑制 Mg_2Si 相在晶界连续析出,使合金的耐蚀性能得以提高。

2.2.4 过渡族元素

铝合金中常常加入 Mn、Cr、Ti 等过渡族元素,加入少量的 Mn 元素可改善富 Fe 相的形态,促进长条状 $\beta-AlFeSi$ 相向球状 α 相转变,并减少 $\beta-AlFeSi$ 相及 Mg_2Si 的数量。同时,弥散相 Al_6Mn 可细化晶粒,从而提高合金的强韧性和耐腐蚀性^[36]。Mn 还可消除过量 Si 带来的不利影响,生成 Al-Fe-Mn-Si 金属间化合物,提高耐蚀性。当 Mn 的质量分数超过 0.35% 时,合金中细小弥散相和粗大夹杂相的数量将同时增加^[37]。

添加适量的 Cr 不仅有助于提高铝合金的耐磨性,还可延缓自然时效过程,提高人工时效后工件的强度,同时细化晶粒,使人工时效后的晶粒呈细长状,从而使合金的耐蚀性能提高。如果合金中含有 Cu 元素,Cr 还可降低由于添加 Cu 引起的耐腐蚀性变差的趋势^[38]。

Ti 对铝合金的晶粒起到明显的细化作用,并能抑制 Mg_2Si 相的析出,提高铝合金的强度和耐蚀性能^[39]。适量的 Ti 在铝合金基体中以 Al_3Ti 的形式存在。CEVIK 等的研究表明^[40],在均质化和老化条件下,随着 Ti 含量的增加,细针状 Al_3Ti 抑制 Mg_2Si 的形成,使铝合金的耐腐蚀性能先增加,后减小,其中, Ti 质量分数小于 1% 的铝合金的腐蚀速率最低。研究表明,复合添加多种过渡元素的作用效果更加明显^[41]。

2.2.5 稀土元素

稀土元素由于其特殊的化学活性,被广泛添加于 Mg、Al 等合金中。铝合金中常加入 Ce、La、Se 等稀土元素。添加适量的 Ce 可以细化粗大的第二相,并使其均匀分布,从而减少第二相与基体构成的腐蚀微电池数量。同时, Ce 还能在合金表面形成一层钝化膜,从而提高 Al-Mg-Si-Fe 合金的耐腐蚀性^[42]。La 可显著细化铝合金中铸锭的枝晶组织,提高合金的耐蚀性及力学性能,但 La 过量,会使合金中形成粗大的 $AlFeSiLa$ 化合物,降低了合金的力学及耐蚀性能^[43]。添加适量的 Sc,可降低杂质元素 Fe 对 6xxx 系铝合金耐腐蚀性带来的不良影响,Sc 与铝、过剩的硅以及杂质铁可生成类似 Al-Fe-Mn-Si 的 Al-Fe-Sc-Si 金属间化合物,提高合金的耐蚀性能^[44]。

提高铝合金的耐腐蚀性,RE 的添加量不宜超过 0.2%,一旦超过 0.2%,RE 可使铝合金形成溶质消耗区,产生晶界电偶腐蚀,加剧合金的剥落腐蚀^[45]。目前,微合金化已成为制取新型铝合金的主要方法之

一。经过微合金化作用的铝合金,在不影响原有合金性能的同时,还能改善合金的某些缺陷,因而得到广泛应用。

3 提高铝合金耐蚀性的途径

3.1 新型耐蚀合金的开发

可通过改善热处理工艺、优化合金成分及添加复合物来提高铝合金的耐蚀性能。Wang 等人^[46]通过两步时效工艺,有效改善了铝合金的腐蚀状况。魏梅红等^[47]通过采用添加覆盖剂、除气精炼、在红砂中掺硼酸粉及增加排气孔的熔炼方法,生产出具有优良耐蚀性的新合金。季凯等^[48]对 6005A 铝合金进行成分优化,自制合金的化学成分(质量分数)为: Mg 1.0%, Si 0.8%, Mn 0.7%, Cu 0.4%, Cr 0.2%, Al 余量。与 6005A 铝合金相比,其耐蚀性显著提高。Alaneme 等人^[49-50]通过添加适量稻壳灰(RHA)和氧化铝或碳化硅(SiC),提高了 Al-Mg-Si 合金的耐蚀性。新合金的开发在一定程度上缓解了铝合金的腐蚀问题,但多数仍处于实验研究阶段,因工艺复杂、成本高而未广泛应用于工业生产,因此仍需进一步开发新合金。

3.2 表面防腐技术

铝合金表面的保护性氧化膜虽能起到一定的耐蚀作用,但当其暴露于极端 pH 条件时,氧化膜会遭到破坏。因此,迫切需要开发更加有效的方法来避免这种现象。目前,通常在铝合金表面形成保护膜来隔绝腐蚀介质,以提高合金的耐蚀性能。

3.2.1 阳极氧化

阳极氧化是工业中广泛研究和接受的铝及其合金表面处理技术,用于防止铝及其合金表面的腐蚀和磨损^[51]。目前,阳极氧化处理大多在硫酸中进行。Bouchama 等^[52]对比了通过单步和两步阳极氧化工艺在硫酸中形成的阳极膜的耐腐蚀性能,研究结果发现,两步阳极氧化工艺由于在金属表面上形成了连续均匀的氧化铝层,从而显著增强了其耐腐蚀性。

然而,铝合金表面生成的阳极氧化膜呈多孔蜂窝状,因而有较高的孔隙率。常通过微孔封闭使膜层具有更好的保护作用,常使用的封孔方法包括沸水封孔、重铬酸盐封孔、常温金属盐封孔等。但是,沸水封孔对水质的要求高且易出现粉霜;重铬酸盐中的六价铬有致癌性,会造成环境污染;铬盐、镍盐等金属盐的封孔效果虽好,但污染环境。目前,出现了一些新的绿色环保封孔工艺,如有机物封孔^[53]、稀土盐封孔^[54]、溶胶凝胶封孔^[55]等。刘莉等^[56]采用磷酸盐进行封孔处理,使铝合金的阳极氧化膜的耐蚀性显著提高,且封孔效果比常用的沸水封孔和铈盐封孔好。磷

酸盐封孔处理的时效性较好,因此可为阳极氧化膜封孔处理提供一种新途径。

3.2.2 微弧氧化(MAO)

作为普通阳极氧化技术的延伸,微弧氧化是在 Al、Mg、Ti 等有色金属材料表面原位生长陶瓷涂层的一种新技术^[57]。由于工艺简单、无污染且处理工件能力强,可显著提高合金的性能,因此被广泛应用于铝合金的表面处理中,具有很好的发展前途。

微弧氧化前对试样进行表面处理,对试样的耐蚀性有很大的影响。Shen 等^[58]系统比较了不同处理工艺的 6061 铝合金上涂层的显微组织和耐腐蚀性,发现经预处理的高温氧化薄膜(HTO)有利于降低起弧电压,提高陶瓷层的生长速度,同时也会使涂层中的 Mg 富集,导致涂层表面不及经微弧氧化(MAO)处理后的涂层致密均匀,在涂层与氧化物凸起部位易产生裂纹,耐蚀性有所下降。但与 6061 铝合金相比,HTO、MAO 和 HTO-MAO 涂层的耐蚀性均显著提高,耐蚀性顺序:MAO 涂层>HTO-MAO 涂层>HTO 涂层>6061 铝合金基体。

3.2.3 化学转化膜

化学转化膜技术由于具有工艺简单、操作方便、成本低等优点而被广泛应用。传统的铬酸盐转化膜受到破坏时能自我修复而保护基体不受腐蚀,但是六价铬具有高毒性及致癌性,对人体伤害较大,因此近年来无铬化学转化膜的研究成为热点。其中,稀土转化膜被认为是最有希望代替铬酸盐转化膜的方法之一^[59],多采用稀土金属盐如 Ce、La 和 Y 盐等,通过形成不溶性氢氧化物/氧化物层,阻碍局部腐蚀发生。同时添加氧化剂、成膜促进剂、辅助成膜剂等可提高成膜速度。

3.2.4 金属镀层

金属镀层一般采用电镀或化学镀使基体表面获得保护层。由于铝合金表面的氧化膜阻碍镀层与基体的紧密结合,同时铝易与比它电位低的金属离子发生置换反应,生成的置换层若疏松多孔,则会显著影响镀层与基体之间的结合力。基于此,镀前需前处理^[60]。Yin 等人^[61]在铝上电化学镀 Ni-P 层,采用双镍浸渍预处理(NIP)后的涂层可显著提高材料的耐蚀性,并提出了类似于双锌酸盐处理方法的双 NIP 方法,该方法由于磷含量高和微孔率低而表现出极高的耐蚀性。张冠军等^[62]发现三元化学镀层与化学复合镀层同二元化学镀层相比,其力学性能及耐蚀性能均显著提高。这也可作为铝合金表面化学镀耐蚀涂层的研究方向。

4 结语

以上的防腐技术虽然取得了一定的成果,但大都

处于研究阶段,很多方法在生产中并未广泛使用和大批生产,经济性好、适用性广、实际可操作范围广的工艺仍然比较缺乏,铝合金的腐蚀问题未能完全解决。针对这一问题,除了继续开发出符合要求的高力学性能、强耐蚀性的新型铝合金外,还要不断优化目前已有的表面防腐工艺,以提高其可靠性、实用性和经济性。同时,仍要不断开发铝合金表面处理新技术,既要能满足苛刻环境下的防腐要求,又要能满足处理过程中绿色环保的需求。

参考文献:

- [1] LI Z, LI C, GAO Z, et al. Corrosion Behavior of Al-Mg₂Si Alloys with/without Addition of Al-P Master Alloy[J]. Materials Characterization, 2015, 110(3): 170-174.
- [2] LI H, ZHAO P, WANG Z, et al. The Intergranular Corrosion Susceptibility of a Heavily Overaged Al-Mg-Si-Cu Alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 107: 113-122.
- [3] GHOSH K S, HILAL M, BOSE S. Corrosion Behavior of 2024 Al-Cu-Mg Alloy of Various Tempers[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3215-3227.
- [4] RAO A C U, VASU V, GOVINDARAJU M, et al. Stress Corrosion Cracking Behaviour of 7xxx Aluminum Alloys: A Literature Review[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1447-1471.
- [5] YOO Y H, PARK I J, KIM J G, et al. Corrosion Characteristics of Aluminum Alloy in Bio-ethanol Blended Gasoline Fuel: Part 1. The Corrosion Properties of Aluminum Alloy in High Temperature Fuels[J]. Fuel, 2011, 90(3): 1208-1214.
- [6] THOMSON J K, PAWEL S J, WILSON D F. Susceptibility of Aluminum Alloys to Corrosion in Simulated Fuel Blends Containing Ethanol[J]. Fuel, 2013, 111(9): 592-597.
- [7] FU C, LIU Y, YU M, et al. Effect of Cerium Acetate Doping on Corrosion Behavior of Sol-Gel Coatings on 2A12 Aluminum Alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(3): 2014-2025.
- [8] YOUNIS A A, EL-SABBAH M M B, HOLZE R. The Effect of Chloride Concentration and pH on Pitting Corrosion of AA7075 Aluminum Alloy Coated with Phenyltrimethoxysilane[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(3): 1033-1040.
- [9] VARGEL C, JACQUES M, SCHMIDT M P. Corrosion of Aluminium[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004: 113-122.
- [10] SVENNINGSEN G, LEIN J E, BJORGUM A, et al. Effect of Low Copper Content and Heat Treatment on Intergranular Corrosion of Model AlMgSi Alloys[J].

- Corrosion Science, 2006, 48(1): 226-242.
- [11] LIANG W J, ROMETSCH P A, CAO L F, et al. General Aspects Related to the Corrosion of 6xxx Series Aluminium Alloys: Exploring the Influence of Mg/Si Ratio and Cu[J]. Corrosion Science, 2013, 76(10): 119-128.
- [12] MINODA T, YOSHIDA H. The Effect of Microstructure on Intergranular Corrosion Resistance of 6061 Alloy Extrusion[J]. Materials Science Forum, 2000, 331-337(5911): 1689-1694.
- [13] WANG Z, LI H, MIAO F, et al. Improving the Intergranular Corrosion Resistance of Al-Mg-Si-Cu Alloys without Strength Loss by a Two-step Aging Treatment[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 590(104): 267-273.
- [14] ROBINSON M J. The Role of Wedging Stresses in the Exfoliation Corrosion of High Strength Aluminium Alloys[J]. Corrosion Science, 1983, 23(8): 887-899.
- [15] REBOUL M C, BAROUX B. Metallurgical Aspects of Corrosion Resistance of Aluminium Alloys[J]. Materials & Corrosion, 2015, 62(3): 215-233.
- [16] UCHIYAMA I, SATO E. Galvanic Corrosion of Stainless Steel and Al Alloy Anodes for Cathodic Protection in Sodium Chloride Solution[J]. Zairyo-to-Kankyo, 2009, 25: 439-444.
- [17] 孙宝德, 李克. 铝及铝合金防腐蚀表面处理技术的研究现状与发展[J]. 腐蚀与防护, 1998(5): 195-198.
SUN Bao-de, LI Ke. Present Research Situation and Development Trend of Corrosion Protection Treatment of Al and Al Alloys[J]. Corrosion & Protection, 1998 (5): 195-198.
- [18] 久松敬弘, 辻川茂男. 防食技术便览[M]. 东京: 日刊工业新闻社, 1986: 426-427
KUMATSU K, TSUJIKAWA S. Corrosion Technology [M]. Tokyo: Journal of Industrial News Agency, 1986: 426-427
- [19] DIAB M, PANG X, JAHED H. The Effect of Pure Aluminum Cold Spray Coating on Corrosion and Corrosion Fatigue of Magnesium (3%Al-1%Zn) Extrusion [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 309: 423-435.
- [20] 陈东, 李忠盛, 吴护林, 等. 冷喷涂纯铝涂层耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 174-179.
CHEN Dong, LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, et al. Corrosion Resistance of Cold Sprayed Pure Al Coating[J]. Surface Technology, 2016, 45(12): 174-179.
- [21] DELIJIC K, MARKOLI B. The Influence of the Chemical Composition on the Corrosion Performances of a Medium Strength Al-Mg-Si (6xxx) Type Alloys[J]. Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 2014, 20(2): 131-140.
- [22] MUKHOPADHYAY P. Alloy Designation, Processing, and Use of AA6xxx Series Aluminium Alloys[J]. Isrn Metallurgy, 2012(2): 369-377.
- [23] ZENG F L, WEI Z L, LI J F, et al. Corrosion Mechanism Associated with Mg_2Si and Si Particles in Al-Mg-Si Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2559-2567.
- [24] 高爱华, 王福荣. 镁硅质量比对 6063 铝合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(16): 23-25.
GAO Ai-hua, WANG Fu-rong. Effect of Mg/Si Mass Ratio on Microstructure and Properties of 6063 Alloy [J]. Hot Working Technology, 2012, 41(16): 23-25.
- [25] 张建新, 高爱华, 陈昊. 合金元素对 Al-Mg-Si 系铝合金组织及性能的影响[J]. 铸造技术, 2007, 28(3): 373-375.
ZHANG Jian-xin, GAO Ai-hua, CHEN Hao. Influence of Alloying Element on Microstructure and Property of Al-Mg-Si Aluminum Alloy[J]. Foundry Technology, 2007, 28(3): 373-375.
- [26] HIRTH S M, MARSHALL G J, COURT S A, et al. Effects of Si on the Aging Behaviour and Formability of Aluminium Alloys Based on AA6016[J]. Materials Science & Engineering A, 2001, s319-321(12): 452-456.
- [27] LARSEN M H, WALMSLEY J C, LUNDER O, et al. Intergranular Corrosion of Copper-containing AA6xxx AlMgSi Aluminum Alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(11): C550-C556.
- [28] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993: 121-157.
LIU Yong-hui, ZHANG Pei-fen. Principles of Metal Corrosion[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1993: 121-157.
- [29] ANDERSEN S J, MARIOARA C D, FROSETH A, et al. Crystal Structure of Precipitate in the Al-Mg-Si Alloy System and Its Relate to the Phase[J]. Materials Science and Engineering A, 2005(390): 129-133.
- [30] HE L Z, CHEN Y B, CUI J Z, et al. Effect of Cu Content on Intergranular Corrosion of a New Type Al-Mg-Si Alloy[J]. Corrosion Science & Technology Protection, 2004, 589: 568-576.
- [31] ZHAN H, MOL J M C, HANNOUR F, et al. The Influence of Copper Content on Intergranular Corrosion of Model AlMgSi(Cu) Alloys[J]. Materials & Corrosion, 2008, 59(8): 670-675.
- [32] DOWELLOWELL A J. Metal Structure and Composition Effects in the Alkaline Etching of Al[J]. Transactions of the Institution of Metal Finishing, 1987, 65(4): 147-150.
- [33] 张建新, 杨迎新. 6063 铝型材表面斑点腐蚀的成因分析[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(6): 38-40.
ZHANG Jian-xin, YANG Ying-xin. Causes for Spot Corrosion on Surface of Type 6063 Aluminum Alloy Sections[J]. Electroplating & Finishing, 2002, 21(6): 38-40.
- [34] CAI Y H, WANG C, ZHANG J S. Microstructural Characteristics and Aging Response of Zn-containing Al-Mg-Si-Cu Alloy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2013, 20(7): 659-664.

- [35] 高青. 抗菌 Al-Mg-Si 合金组织与性能研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2015.
GAO Qing. Microstructure and Properties of Antibacterial Al-Mg-Si Alloys[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2015
- [36] 潘青林, 李绍禄, 邹景霞, 等. 微量 Mn 对 Al-Mg-Si 合金微观组织与拉伸性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 972-976.
PAN Qing-lin, LI Shao-lu, ZOU Jing-xia, et al. Effects of Minor Manganese Addition on Microstructures and Tensile Properties of Al-Mg-Si Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 972-976.
- [37] 何立子, 陈彦博, 张海涛, 等. Mn 和 Si 对 Al-Mg-Si-Cu 合金组织和性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(7): 992-995.
HE Li-zi, CHEN Yan-bo, ZHANG Hai-tao, et al. Effects of Mn and Si on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Mg-Si-Cu Alloy[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2008, 29(7): 992-995.
- [38] TANAKA H, NAGAKUBO E. The Effects of Various Addition of Elements on the Tensile Properties and Corrosion Resistance of Al-Mg-Si Alloy[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1953, 1953(6): 46-55.
- [39] BIRBILIS N, BUCHHEIT R G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys—An Experimental Survey and Discussion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): 467-472.
- [40] CEVIK E, SUN Y, AHLATCI H. Effect of Peak-Aged Heat Treatment on Corrosion Behavior of the AA6063 Alloy Containing Al₃Ti[J]. Archives of Metallurgy & Materials, 2012, 57(2): 469-477.
- [41] 李海, 史志欣, 王芝秀, 等. Mn 和 Cr 对 Al-Mg-Si-Cu 合金组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(10): 100-105.
LI Hai, SHI Zhi-xin, WANG Zhi-xiu, et al. Effects of Mn and Cr on Microstructure and Properties of Al-Mg-Si-Cu Alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(10): 100-105.
- [42] 万彬. 稀土改性和热处理对 Al-Mg-Si-Fe 合金组织及性能影响的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
WAN Bin. Research on Microstructure and Properties of Al-Mg-Si-Fe Alloy for Rare Earth Modification and Heat Treatment[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [43] 赖人铭, 熊计, 赵国忠, 等. 稀土元素 La 对 6063 铝合金组织和性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(10): 28-32.
LAI Ren-ming, XIONG Ji, ZHAO Guo-zhong, et al. Effect of Rare Earth La on Microstructure and Properties of 6063 Al Alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, 35(10): 28-32.
- [44] 华明凯, 杨凯, 黄新民, 等. 钎对 6201 铝合金组织和性能的影响[J]. 热处理, 2016, 31(1): 30-33.
HUA Ming-kai, YANG Kai, HUANG Xin-min, et al. The Influence of Scandium on Microstructure and Property of 6201 Aluminum Alloy[J]. Heat Treatment, 2016, 31(1): 30-33.
- [45] 贺素霞, 刘忠侠. 稀土含量对 Al-Mg-Si 汽车板材耐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(5): 468-471.
HE Su-xia, LIU Zhong-xia. Effect of Rare Earth Content on Corrosion Resistance of Al-Mg-Si Automotive Sheet[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2011, 31(5): 468-471.
- [46] WANG Z, LI H, MIAO F, et al. Improving the Intergranular Corrosion Resistance of Al-Mg-Si-Cu Alloys without Strength Loss by a Two-step Aging Treatment[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 590(104): 267-273.
- [47] 魏梅红, 刘徽平. 一种新型 Al-Mg-Si 耐蚀合金的成分、熔炼与热处理[J]. 热处理技术与装备, 2005, 26(2): 9-11.
WEI Mei-hong, LIU Hui-ping. Composition, Melting and Heat Treatment of a New Al-Mg-Si Corrosion Resistant Alloy[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2005, 26(2): 9-11.
- [48] 季凯, 祖国胤, 姚广春. 一种新型可焊耐蚀 6××× 系铝合金材料[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 1907-1912.
JI Kai, ZU Guo-yin, YAO Guang-chun. A Novel Welded and Corrosion-Resistant 6xxx Aluminum Alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1907-1912.
- [49] ALANEME K K, OLUBAMBI P A. Corrosion and Wear Behaviour of Rice Husk Ash—Alumina Reinforced Al-Mg-Si Alloy Matrix Hybrid Composites[J]. Journal of Materials Research & Technology, 2013, 2(2): 188-194.
- [50] ALANEME K K, ADEWALE T M, OLUBAMBI P A. Corrosion and Wear Behaviour of Al-Mg-Si Alloy Matrix Hybrid Composites Reinforced with Rice Husk Ash and Silicon Carbide[J]. Journal of Materials Research & Technology, 2014, 3(1): 9-16.
- [51] ZUBILLAGA O, CANO F J, AZKARATE I, et al. Corrosion Performance of Anodic Films Containing Polyaniline and TiO₂ Nanoparticles on AA3105 Aluminium Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(24): 5936-5942.
- [52] BOUCHAMA L, AZZOUZ N, BOUKMOUCHE N, et al. Enhancing Aluminum Corrosion Resistance by Two-step Anodizing Process[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235(235): 676-684.
- [53] WANG S, PENG H, SHAO Z, et al. Sealing of Anodized Aluminum with Phytic Acid Solution[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 286: 155-164.
- [54] SUN H, WANG H, MENG F. Study of Corrosion Protection of the Composite Films on A356 Aluminum Alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(10): 991-

- 996.
- [55] WHELAN M, CASSIDY J, DUFFY B. Sol-Gel Sealing Characteristics for Corrosion Resistance of Anodised Aluminium[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235(12): 86-96.
- [56] 刘莉, 张鲲, 骆晓伟, 等. 磷酸盐封孔处理对铝合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(2): 129-134.
- LIU Li, ZHANG Kun, LUO Xiao-wei, et al. Effect of Aluminum Phosphate Sealing Treatment on Corrosion Resistance of Anodic Oxide Films on Al-alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(2): 129-134.
- [57] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷涂层研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 94-99.
- MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Research Progress of Ceramic Coatings Formed on Aluminum Alloys by Micro-arc Oxidation[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 94-99.
- [58] SHEN D, LI G, GUO C, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Coating on 6061 Aluminum Alloy Pre-treated by High-temperature Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2013, 287(24): 451-456.
- [59] HINTON B R W. Electroless Plating and the Metallizing of Nonconductors[J]. Asia Pacific Interfinish, 1990, 90: 261-273.
- [60] MONTEIRO F J, BARBOSA M A, GABE D R, et al. Surface Pretreatments of Aluminium for Electroplating [J]. Surface & Coatings Technology, 1988, 35(35): 321-331.
- [61] YIN Z, CHEN F. Effect of Nickel Immersion Pretreatment on the Corrosion Performance of Electroless Deposited Ni-P Alloys on Aluminum[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228(9): 34-40.
- [62] 张冠军, 来维亚, 尹成先, 等. 金属表面 Ni-P 化学镀层研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(2): 8-16.
- ZHANG Guan-jun, LAI Wei-ya, YIN Cheng-xian, et al. Research Status of Ni-P Electroless Plating on Metal Surface[J]. Surface Technology, 2016, 45(2): 8-16.