

【特邀稿】

# 铝合金丝状腐蚀研究综述

张杨广<sup>1,2</sup>, 陈跃良<sup>1</sup>, 卞贵学<sup>1</sup>, 张勇<sup>1</sup>, 张柱柱<sup>1</sup>, 王安东<sup>1</sup>

(1. 海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041; 2. 32102 部队, 山东 烟台 265200)

**摘 要:** 在综合国内外相关研究的基础上, 对铝合金丝状腐蚀这一现象进行了描述, 指出了铝合金发生丝状腐蚀的四个必要条件(高湿度、涂层缺陷、氧气及腐蚀性离子)。分析了腐蚀丝的引发和发展机理, 列举了影响丝状腐蚀发展的重要因素(大气环境、基体金属、表面预处理和涂层), 总结对比了国内外常用的丝状腐蚀试验标准和研究方法(扫描开尔文探针检测法、电化学阻抗谱法、电化学仿真法以及自然环境试验法)。从环境控制、表面预处理和涂层使用等三个方面讨论了丝状腐蚀的抑制及防护措施。最后提出了尚需解决的四个问题: 标准丝状腐蚀试验与实际大气腐蚀的相关性、有机涂层耐丝状腐蚀性能标准的制定、航空铝合金的丝状腐蚀研究、表面预处理方法的改进。

**关键词:** 铝合金; 丝状腐蚀; 腐蚀机理; 研究方法; 抑制与防护

**中图分类号:** TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0116-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.013

## A Review of Research on Filiform Corrosion of Aluminum Alloy

ZHANG Yang-guang<sup>1,2</sup>, CHEN Yue-liang<sup>1</sup>, BIAN Gui-xue<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>1</sup>,  
ZHANG Zhu-zhu<sup>1</sup>, WANG An-dong<sup>1</sup>

(1. Naval Aviation University (Qingdao Campus), Qingdao 266041, China; 2. Unit 32102, PLA, Yantai 265200, China)

**ABSTRACT:** The work aims to describe the filiform corrosion phenomenon of aluminum alloy based on relevant researches at home and abroad, points out the four necessary conditions (high humidity, coating defect, oxygen, and corrosive ions) for the occurrence of filiform corrosion. The initiation and development mechanism of the filaments was analyzed. Important factors (atmospheric environment, base metal, surface pretreatment, and coating) affecting filiform corrosion were listed. Commonly used test standards and research methods (scanning Kelvin probe detection method, electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical simulation method, and natural environment exposure) of filiform corrosion were summarized and compared. Inhibition and protection measures of filiform corrosion were discussed from three aspects of environmental control, surface pretreatment and coating application. Finally, four problems that need to be solved were pointed out: the correlation between the standard filiform corrosion test and the actual atmospheric corrosion, the formulation of standard for the filiform corrosion

收稿日期: 2020-05-20; 修订日期: 2020-05-31

Received: 2020-05-20; Revised: 2020-05-31

基金项目: 山东省高等学校“青创科技计划”资助项目(2020KJA014)

Fund: Supported by the “Green Innovation Science and Technology Plan” of Colleges and Universities in Shandong Province (2020KJA014)

作者简介: 张杨广(1986—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为飞机结构的腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Yang-guang (1986—), Male, Doctoral candidate, Research focus: corrosion and protection of aircraft structure.

通讯作者: 陈跃良(1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为飞机结构强度、腐蚀与防护等。邮箱: cyl0532@sina.com

Corresponding author: CHEN Yue-liang (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: aircraft structural strength, corrosion and protection. E-mail: cyl0532@sina.com

引文格式: 张杨广, 陈跃良, 卞贵学, 等. 铝合金丝状腐蚀研究综述[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 116-126.

ZHANG Yang-guang, CHEN Yue-liang, BIAN Gui-xue, et al. A review of research on filiform corrosion of aluminum alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 116-126.

resistance of organic coatings, the study on the filiform corrosion of aviation aluminum alloys, and the improvement of surface pretreatment methods.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; filiform corrosion; corrosion mechanism; research method; inhibition and protection

海洋大气环境下使用的飞机不仅受到高温、高湿及高盐雾的海洋大气自然环境的侵蚀,还会受到设备工作散发的热量或排泄的废气所形成的诱发环境的影响,特别是两者结合形成的酸性潮湿液膜,极易导致机体结构发生腐蚀<sup>[1-6]</sup>。对沿海服役飞机进行调研发现,在机身铝合金蒙皮紧固件周围及蒙皮边缘普遍存在着丝状腐蚀<sup>[1,2,5,7]</sup>。

丝状腐蚀是在大气条件下产生的一种特殊形式的缝隙腐蚀,通常发生在有机涂层保护膜下面,并向难以预知的方向扩展<sup>[8-9]</sup>。丝状腐蚀不仅会增加飞机的防腐维修费用,而且会导致蒙皮铝合金更易发生点蚀和晶间腐蚀,危及飞行安全<sup>[2]</sup>。因此,研究铝合金产生丝状腐蚀的原因和影响因素,并提出相应的防护和改进措施,避免发生或减缓蒙皮表面的丝状腐蚀,具有重要的理论和现实意义。

## 1 现象描述

丝状腐蚀(Filiform Corrosion, 缩写为 FFC)这一现象最初是在钢铁上观察到的,最早由 Sharman 于 1944 年在文献[10]中准确地描述,并称之为膜下腐蚀(Underfilm Corrosion)。铝合金的丝状腐蚀于 20 世纪 60 年代首先在航空飞机上被发现,这些飞机在一段时间内暴露在具有侵蚀性的热带大气环境中,铆钉头和铝板边缘有丝状腐蚀的迹象<sup>[11]</sup>。建筑铝合金的丝状腐蚀在 1980—1982 年间首次被发现,这种类型的腐蚀最早出现在同时暴露于海洋大气和工业污染大气环境中的建筑物上<sup>[11-13]</sup>。之后,对丝状腐蚀的关注逐步扩展到汽车等使用涂漆铝合金的其他行业。综合已有的文献报道,丝状腐蚀出现在除 4000 系列之外的所有铝合金系列上。有机涂层航空铝合金上丝状腐蚀的典型外观示例如图 1 所示。



图 1 铝合金丝状腐蚀典型形貌

Fig.1 Typical morphology of filiform corrosion of aluminum alloy

根据 GB/T 10123—2001《金属和合金的腐蚀 基本术语和定义》(等效于 ISO 8044—1999)的定义,丝状腐蚀是在非金属涂层下面的金属表面发生的一种细丝状腐蚀。根据国内外发表的文献<sup>[7,11-16]</sup>,总结出铝合金的丝状腐蚀有以下特征:

1) 腐蚀丝从表面涂层的缺陷或破损处开始,生长方向随机,且可以在一个方向上传播相对较长的距离。对于轧制或者挤压铝合金,腐蚀丝优先沿轧制或挤压方向生长。

2) 腐蚀丝的生长速度和宽度受到多种因素的影响而各不相同。典型的腐蚀丝生长速度平均约为 0.1 mm/d,宽度为 0.3~3 mm 不等,在基体金属上的腐蚀深度可达 15  $\mu\text{m}$ <sup>[7]</sup>。

3) 腐蚀丝可分为一个可移动且充满电解液的头部和由干燥多孔的腐蚀产物组成的尾部。头部又可分为不对称的前部和后部,其中前部含有低 pH 值的溶液,金属呈活性阳极溶解。

4) 腐蚀丝彼此不交叉,当两条腐蚀丝的头部相遇时,合二而一。当一个丝头生长遇上另一条腐蚀丝时,这个丝头的发展受到抑制或以另一特殊角度偏斜。

铝合金丝状腐蚀的发生是多种因素共同作用的结果,其发生的必要条件有:

1) 高的大气相对湿度。丝状腐蚀只发生在周围的空气潮湿到足以使沉积在丝头上的盐溶解的情况下<sup>[17]</sup>。大多数学者认为发生丝状腐蚀的相对湿度区间为 60%~95%<sup>[11]</sup>。

2) 涂层缺陷的存在。铝合金的丝状腐蚀发生在涂层的各种不连续处(如切割边缘<sup>[16]</sup>、划痕<sup>[11,18]</sup>和铆钉头<sup>[11]</sup>等),且涂层缺陷深达金属基体。

3) 氧气的存在。这种元素对于腐蚀过程中所涉及的氧化还原反应的发生是绝对必要的。丝状腐蚀已被证实不会在惰性气体环境中发生<sup>[11]</sup>。

4) 卤素离子污染。金属基体表面必须受到腐蚀性盐的污染才能发生丝状腐蚀。研究发现,丝状腐蚀一般是由氯离子、溴化物离子和硫酸盐离子等引起<sup>[7,11,19]</sup>。

## 2 丝状腐蚀机理

丝状腐蚀机理的研究最先在钢基体上展开<sup>[17,20-23]</sup>,而后国内外许多学者<sup>[9,16,18,24-39]</sup>在钢的丝状腐蚀机理的基础上,对铝合金的丝状腐蚀机理开展了进一步研究,形成了较为一致的观点:铝合金的丝状腐蚀是在氧浓差控制下的电化学腐蚀,是一种阳极破坏过程,其腐蚀过程包括丝状腐蚀引发和丝状腐蚀发展两个

阶段。丝状腐蚀机理分析模型如图2所示<sup>[18]</sup>。这一模型也被称为“尾部透气模型”，最早由Kaesche<sup>[22]</sup>于1959年在对钢铁进行丝状腐蚀研究的基础上提出，

Ruggieri<sup>[16]</sup>和Lenderink<sup>[34]</sup>通过实验证实了这一模型，黎靓<sup>[25]</sup>通过计算验证了这一模型同样适用于铝合金的丝状腐蚀。

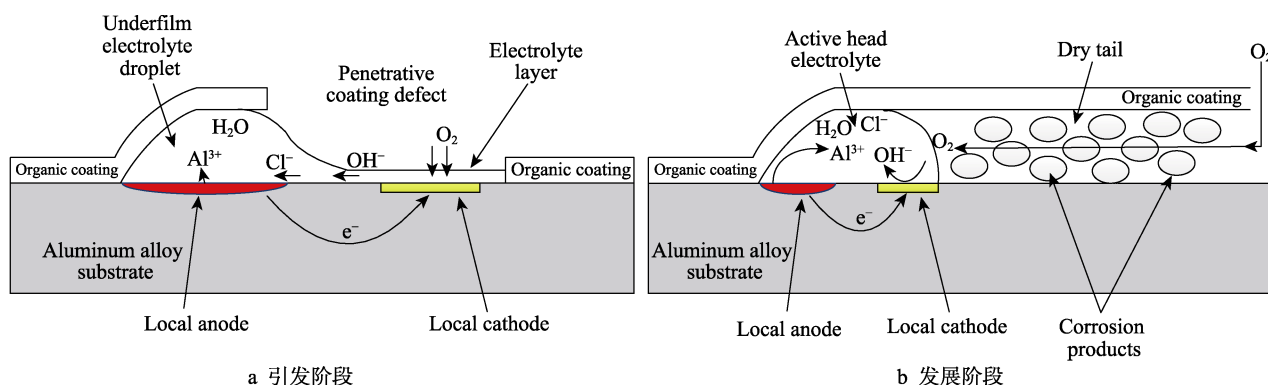


图2 铝合金丝状腐蚀机理

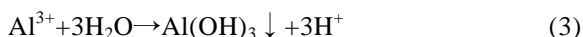
Fig.2 Filiform corrosion mechanism of aluminum alloy: a) the initiation phase; b) the propagation phase

分析模型中，两个阶段的分析如下：

1) 引发阶段。在涂层缺陷处，氯化物通过与铝合金氧化膜反应生成水溶性氯氧铝络合物来破坏铝的钝化性，进而在铝合金表面产生氯化铝或部分水解的氯化铝。在高湿度下，这些盐在薄液膜中溶解，形成了能够支撑腐蚀的电解液。钝化层的破坏通常是局部性的，从而形成了点蚀。在点蚀向缺陷周边涂层下方进行迁移的过程中，一旦形成了氧浓差电池，丝状腐蚀即可被激发。如图2a所示，在这一过程中，氧通过裸露铝合金表面的薄液膜传输到金属表面，在贫氧的金属-电解液-涂层界面上发生铝的阳极溶解反应（式1），而在缺陷处富氧的铝合金表面发生阴极氧还原反应（式2）。随着反应式(1)的进行，Cl<sup>-</sup>将迁移到涂层下，以保持电中性，而水将通过渗透作用被引入，从而产生电解液液滴。



2) 发展阶段。如图2b所示，在氧浓差电池的影响下，腐蚀丝向远离涂层缺陷的方向传播。在腐蚀丝头部，前部阳极区（贫氧区）的铝发生阳极溶解所生成的Al<sup>3+</sup>向后部的阴极区（富氧区）迁移，并与阴极氧还原反应生成的OH<sup>-</sup>结合。Al<sup>3+</sup>的逐步水解最终导致不溶于水的腐蚀产物Al(OH)<sub>3</sub>沉淀，并生成游离酸（式3）。阴极区和阳极区之间的腐蚀电位差导致氯离子不断向前部迁移，这使得所有的氯离子始终存在于头部。另一方面，通过渗透作用，所有的液态水也保留在头部。如此形成一个“自催化过程”<sup>[25]</sup>，使丝状腐蚀过程持续进行下去。在尾部区域留下的Al(OH)<sub>3</sub>腐蚀产物缓慢地失水，并转化为多孔的水合氧化铝（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O）。O<sub>2</sub>通过水合氧化铝传输相对容易，这使得氧浓差电池得以维持，从而使丝状腐蚀能够在相当远的距离内不断扩展。



根据上述模型，大部分学者认为丝状腐蚀是向缺氧区发展的，氧的浓度决定了丝状腐蚀的走向。如果氧的补充受阻或丝状腐蚀头部的渗氧能力增加（例如遇到另一个涂层破损处），丝状腐蚀将会停止或者转向。也有学者<sup>[30-31,40]</sup>认为，腐蚀丝跳跃式生长的原因是存在于或者接近于表面的金属间化合物，腐蚀丝的前进方向是由距离丝头最近的金属间化合物的位置决定的。

多位学者<sup>[18,26,29,33]</sup>采用扫描开尔文探针技术观察了腐蚀丝沿长度方向上的自腐蚀电位（ $E_{\text{corr}}$ ）变化趋势，发现自腐蚀电位值趋向于朝着腐蚀丝头部降低，朝着尾部升高。这一结果与阳极去极化的程度一致，因此阳极溶解发生在腐蚀丝头部，同时也解释了腐蚀丝彼此不交叉的经验观察结果。腐蚀丝尾部沉积的水合氧化铝导致尾部自腐蚀电位值较高，因此，当一个低自腐蚀电位值的丝头遇上另一个腐蚀丝尾时，将被迫转向邻近的未腐蚀区域。

### 3 丝状腐蚀发展的影响因素

环境因素、基体金属和表面预处理方式以及涂层性质等多种因素均与铝合金丝状腐蚀的发展相关。

#### 3.1 环境因素

温度和湿度是最重要的环境因素。Hahin<sup>[7]</sup>认为，铝在相对湿度为75%~95%、温度为20~40℃时易受丝状腐蚀，相对湿度为85%时，腐蚀丝生长速度最快。实验室条件下，当使用盐酸作为丝状腐蚀的引发剂时，30%的相对湿度也能引发丝状腐蚀。当相对湿度值高于96%时，丝状腐蚀转变为涂层起泡<sup>[14]</sup>。Le-Bozec<sup>[41]</sup>研究了温度、相对湿度和干湿循环等因素对涂层铝合金6016丝状腐蚀起始和扩展的影响，发现在5~50℃的温度范围内，丝状腐蚀随温度的升高显

著增加,而相对湿度和干湿循环对丝状腐蚀的影响受到其他参数(如预处理、涂层系统和温度等)的强烈制约。丝状腐蚀在 75%~95%的相对湿度范围内最为严重,在某些涂层体系中,当相对湿度为 85%时,丝状腐蚀最为严重。经过钛锆预处理的样品在干湿循环试验中的丝状腐蚀程度要比在恒定相对湿度下的试验结果严重。

### 3.2 基体金属

合金成分,特别是铜、铁等元素的含量,对铝合金的耐丝状腐蚀性能有一定的影响。Mol<sup>[42]</sup>等对二元合金(Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Zn)、三元合金(Al-Mg-Si)和两种商用合金(2024-T351 和 7075-T651)进行了丝状腐蚀对比试验,结果表明,随着合金元素浓度的增加,所有铝合金的丝状腐蚀敏感性增大,特别是铜元素的影响较为明显。Leth-Olsen 等<sup>[43]</sup>发现,1 系铝合金的丝状腐蚀敏感性随着铁含量的增加而增大。Schneider 等<sup>[44]</sup>采用共焦激光扫描显微镜对涂覆有机涂层的 2024-T3 铝合金进行了研究,发现金属间化合物颗粒是涂层下电化学活动的重要部位。Little 等<sup>[45]</sup>的研究则显示,最初存在于和/或从金属间化合物颗粒中再生出来的铜在加速 2024-T3 铝合金的丝状腐蚀速率方面发挥了关键作用。在 2024-T4 铝合金中,当铁元素的质量分数超过 0.25%时,会促进长腐蚀丝的形成<sup>[7]</sup>。杨欢等<sup>[46]</sup>发现,回收铝合金带来的超标铜元素、锰元素均会增大 6063 铝合金的丝状腐蚀速度。

铝合金的热机械加工和/或剪切变形会产生一层与本体组织大不相同的表面微观结构<sup>[7,25,29,43,47-60]</sup>,这一变形层通常厚达几个微米,被称为近表面变形层<sup>[29]</sup>(Near surface deformed layer, NSDL)或者表面活性层<sup>[7]</sup>(Surface-active layers, SALs)。根据目前的文献报道,在 4 系铝合金以外的所有系列铝合金上均发现了近表面变形层,然而,这一领域的大部分研究集中在 3 系(铝-锰)<sup>[43,47-50,52,53]</sup>和 6 系(铝-镁-硅)<sup>[28,56,57,61,62]</sup>汽车用铝合金上,也有学者研究了 7 系(铝-锌)航空铝合金近表面变形层对丝状腐蚀的影响<sup>[58]</sup>。许多研究人员已经证明,近表面变形层的存在和层内金属间相的热促进析出与涂层铝合金对丝状腐蚀的敏感性之间存在着很强的相关性<sup>[43,47-54]</sup>。含有近表面变形层的涂层铝合金容易发生丝状腐蚀,表现为许多窄细的腐蚀丝沿着平行方向传播,仅以很小的距离横向分离,深度仅限于变形层自身的深度<sup>[15]</sup>。当变形层被移除后,丝状腐蚀的程度大大降低,腐蚀丝的形状又可恢复成图 1 所示的典型形状<sup>[50,54]</sup>。

### 3.3 表面预处理

铝合金丝状腐蚀过程的一个关键步骤是腐蚀性离子对铝合金表面钝化层的破坏。未经表面预处理的

铝合金基体表面只有一层极薄的氧化铝膜,不仅耐蚀能力差,而且与涂层的结合力也不高。因此,铝合金表面预处理主要是从提高表面钝化层的耐久性和涂层的附着力这两个方面来增强耐丝状腐蚀能力<sup>[13,25,63-64]</sup>。

一些研究者已经证实,在进行涂层涂装前对含有近表面变形层的铝合金进行刻蚀(酸或碱),可以控制丝状腐蚀敏感性增加的问题<sup>[50,54,57,65]</sup>。铝合金经铬酸阳极氧化或铬酸盐转化或铬酸盐-磷酸盐转化处理后,可以有效地抑制丝状腐蚀的发生<sup>[7,42,66]</sup>。杨欢等<sup>[46]</sup>采用不同的方法对 6063 铝合金进行了表面预处理,发现采用磷酸锌盐的磷化前处理方法比采用磷酸铁盐磷化的耐丝状腐蚀性能好,Ti-Zr 系钝化预处理方法的耐丝状腐蚀性能弱于铬化预处理。Spoelstra 等<sup>[67]</sup>对铝合金 3005、3103 和 6063 进行硫酸阳极氧化处理,并通过洛克希德试验研究了多孔层厚度对丝状腐蚀行为的影响,发现硫酸阳极氧化处理可用于防止铝合金的丝状腐蚀,而且所有铝合金的丝状腐蚀都是随着多孔层厚度的增加而减弱。

### 3.4 涂层

涂层的选择和涂装工艺也是影响铝合金丝状腐蚀的重要因素。虽然当前报道的所有类型的有机涂层(如丙烯酸、环氧聚酰胺、环氧胺和聚氨酯涂层等)不论其采取的涂装工艺如何<sup>[68-69]</sup>,都无法完全抑制铝合金的丝状腐蚀,但是涂层的性能差异以及厚度会影响丝状腐蚀的发生和发展速度<sup>[11,32]</sup>。例如,对于在海洋环境下服役的飞机蒙皮铝合金来说,双层聚氨酯面漆和双组分环氧底漆的涂料体系的丝状腐蚀发生率远低于单涂层体系<sup>[70]</sup>。Beck 等<sup>[71]</sup>考察了四种不同的工业用环氧树脂涂层及其对应的阴极电泳工艺对铝合金丝状腐蚀的影响,并从中筛选出了最佳组合。

## 4 研究和试验方法

为了对不同铝合金-涂层体系的耐丝状腐蚀性能进行快速评判和比较,现已提出许多实验室加速试验方法。这些方法的重复性和再现性较好,所得出的定性和/或定量评价结果能够为铝合金的各种涂层和表面预处理方法的快速筛选和比较提供依据<sup>[7,11,13,72]</sup>。这些方法有些已经被制定为标准,有的仅限于实验室研究。

### 4.1 标准试验方法

常用的铝合金丝状腐蚀测试标准有 GB/T 26323<sup>[73]</sup>、ISO 4623-2<sup>[74]</sup>、ASTM D2803<sup>[75]</sup>、EN 3665<sup>[76]</sup>和美军标 MIL-PRF-23377K<sup>[77]</sup>等,另外还有一些学会标准及企业标准,如美国汽车工程师学会标准 SAE J2635<sup>[78]</sup>、波音公司标准 BMS10-79 等。测试所涉及的程序步骤



基本相同,即:对试板进行划痕—在划痕处引入腐蚀性离子(即活化)—将试板放置在可引起丝状腐蚀的受控温度和湿度条件下一试验结果评判。

试板的划痕方法一般参照 ISO 17872(对应的国家标准为 GB/T 30786)或者 ASTM D1654,划痕的形状一般为 X 形、T 形或一条单线,均需划透涂层到金属基体。试验结果的评定标准有 ISO 4628-10、GSB AL631 和 ISO 21227-4 等,评价指标有最长的腐蚀丝长度、出现频率最多的腐蚀丝长度、腐蚀丝扩展速度和单位长度上腐蚀丝条数等<sup>[52,79-80]</sup>,也有国内学者提出以从丝状腐蚀图像上所得到的腐蚀面积密度、腐蚀扩展速度以及垂直于切口方向投影值等参数作为评价

指标<sup>[81]</sup>。德国 Schäfter+Kirchhoff 公司还专门开发了用于腐蚀丝定量分析的丝状腐蚀分析仪<sup>[82]</sup>。各腐蚀测试标准的对比情况见表 1。

各项标准试验由于活化方式和放置条件的不同,会造成丝状腐蚀的严重程度不一,因此需要根据试验目的和具体测试对象选择合适的试验标准。即使是同一组试验,各个试板上划痕的不一致也可能造成试验结果的重复性较差,有学者认为使用直接切边法可能比划痕法得到更加一致的结果<sup>[13]</sup>。为了对丝状腐蚀进行更精确的定量研究以及提高试验的可重复性,也有部分学者<sup>[29,33,57,83]</sup>选择通过向划痕位置注入 1  $\mu\text{L}$  的稀盐酸来引发丝状腐蚀。

表 1 标准丝状腐蚀试验对比  
Tab.1 Comparison of standard filiform corrosion test

Standard Code	ISO 4623-2 <sup>[74]</sup>	GB/T 26323 <sup>[73]</sup>	ASTM D2803 <sup>[75]</sup>	EN 3665 <sup>[76]</sup>	MIL-PRF-23377K <sup>[77]</sup>	
Issuer	ISO	SAC	ASTM	CEN	DoD of USA	
Scratch shape	T	T	User-defined	T	X	
Activation condition	(23±2) °C , 605 min, place test panels in the container, face down above the liquid, with the scribe marks exposed to the HCl vapour (analytical grade)	The same as the ISO 4623-2	(procedure A) (35±2) °C , 5wt.% NaCl solution, neutral salt spray, support or suspend test panels between 15° and 30° from the vertical for at least 4 h and not more than 24 h	The same as the ISO 4623-2	Room temperature, 60 min, place test panels vertically in the container with HCl vapour (12 mol/L)	
Transition condition	(23±2) °C , 50%±5% relative humidity, 15~30 min	The same as the ISO 4623-2	Thoroughly rinse with distilled or demineralized water	Exposure to air for 15~30 min	Exposure to air, no more than 5 min	
Placing conditions	Direction of panels	Horizontal	Horizontal	User-defined	Vertical	User-defined
	Relative humidity	82%±5%	82%±5%	82%±10%	82%±3%	80%±5%
	Temperature	(40±2) °C	(40±2) °C	(25±2) °C	(40±2) °C	(40±2) °C
	Time	According to the product standard	According to the product standard	1008 h	According to the product standard	1000 h
	Evaluation criteria	The length of the longest filament $L$ , The most frequent filament length $M$	(1) The length of the longest filament $M$ , The most frequent filament length $m$ ; (2) The length of the longest filament of single side $I_{\max}$ 、Frequency of filaments $H$ and Degree of filiform corrosion $F$	(1) Photographs of filiform failure and /or (2) The length of the longest filament $L$ , The most frequent filament length $M$	(1) The length of the longest filament $M$ , The most frequent filament length $m$ ; (2) visually comparing with a series of standard photographs	The length of the longest filament shall not beyond 6.35 mm, and the majority of the filaments shall be less than 3.175 mm in length

## 4.2 研究方法

### 4.2.1 扫描开尔文探针

近年来,随着微区电化学技术,特别是扫描开尔文探针(scanning Kelvin probe, SKP)技术,被广泛地应用到腐蚀研究领域,铝合金丝状腐蚀的定量电

化学研究取得了重大进展,铝合金丝状腐蚀的机理得以从原位微观角度进行揭示。目前,SKP 已经被用于研究发生在 6016<sup>[26-27,57,84-85]</sup>、6111<sup>[29,61]</sup>和 2024 铝合金上的丝状腐蚀<sup>[18,24,33,83,86-88]</sup>。研究表明,SKP 能够显示与单个腐蚀丝相关的自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )分布<sup>[24,26,30-31,89-91]</sup>。通过原位研究,SKP 还可以生成一

系列随时间变化的自腐蚀电位分布图, 这些分布图能够提供有关腐蚀丝引发、发展和终止的相关信息<sup>[18,33]</sup>。Williams 等<sup>[33]</sup>采用 SKP 对 2024-T3 铝合金上的丝状腐蚀传播速率进行了量化, 结果表明, 腐蚀丝传播速率强烈依赖于起始氯化物的数量, 为了提高丝状腐蚀试验的再现性, 需要提高对进入腐蚀丝头部的氯离子数量的把控能力。SKP 也被用于研究涂层内的颜料对 2024-T3 铝合金丝状腐蚀的抑制作用<sup>[83,86,92-93]</sup>。

其他原位技术, 如傅里叶变换红外光谱<sup>[27]</sup> (FTIR)、扫描开尔文探针力显微镜<sup>[30,94-95]</sup> (SKPFM) 等, 与 SKP 结合使用, 可以提供关于丝状腐蚀的更多信息。SKP 的分辨率不足以显示亚微观结构或只有几微米大的金属间化合物, SKPFM 则可以弥补这一不足。SKP 和 SKPFM 的共同缺点在于针尖和所测表面之间距离的大小对测量结果的影响较大, 因此在对丝状腐蚀过程进行研究时, 需要对下针高度进行精确控制。另外, 为了获得足够的分辨率, 在使用 SKPFM 对丝状腐蚀过程进行亚微观尺度研究时, 涂层厚度必须尽可能小<sup>[94]</sup>。

#### 4.2.2 电化学阻抗谱方法

电化学阻抗谱 (EIS) 是评价有机涂层的阻隔性能和吸水率的有效工具<sup>[96]</sup>, 近年来也有学者采用 EIS 来评价铝合金-涂层系统的耐丝状腐蚀性能, 其主要优点是能够在很短的时间内获得丝状腐蚀敏感性的定量评估<sup>[63,65,79,97]</sup>。这种方法基于 Kendig<sup>[79]</sup>提出的等效电路模型, 通过对湿面积 (Wet area,  $A_w$ ) 的估计来评估丝状腐蚀的敏感性。该电路由两个时间常数组成, 在高频下观察到的第一个时间常数与涂层的性能有关, 在低频下观察到的第二个时间常数则与金属基体的腐蚀反应有关。当涂层电容非常低 ( $10^{-10}$  F/cm<sup>2</sup>) 且划痕样品的缺陷很大时, 第一个时间常数通常会向比常规方法所能达到的更高的频率偏移<sup>[63,98]</sup>。Olivier 等<sup>[63]</sup>采用 ISO 4623 和电化学阻抗谱两种方法研究了 6082 铝合金基体/预处理层/电泳涂层体系对丝状腐蚀的敏感性, 结果表明, 高频时间常数的出现与丝状腐蚀敏感性之间具有直接联系, EIS 结果与标准丝状腐蚀试验的目测结果有很好的相关性。

采用这种方法时, 对划痕试板进行 EIS 测量前, 需要将划痕试板浸泡在酸性溶液中一段时间, 以溶解在划痕附近涂层下形成的腐蚀产物, 溶解不足或者溶解过度均会影响最终的结果。因此, 这一过程需要考虑对许多参数进行优化, 如酸的选择、电化学阻抗谱电解液、测量前的浸泡时间等, 故这种方法在实际操作过程中存在一定的难度。

#### 4.2.3 其他研究方法

1) 电化学仿真方法。丝状腐蚀本质上是一种特殊的缝隙腐蚀。王晨光等<sup>[5]</sup>运用缝隙腐蚀仿真原理, 以 7B04 铝合金-涂层体系为模拟对象, 建立了丝状腐蚀数学模型, 计算并研究了头部缝隙内铝合金界面

的腐蚀电流密度分布、溶液的电势分布等参数随时间的变化及电位对缝隙内腐蚀产物生成速率和铝合金腐蚀速率的影响, 结果表明, 电位对丝状腐蚀的扩展影响很大。

2) 自然环境暴露试验方法。舒德学等<sup>[32]</sup>在海南万宁以汽车铸铝轮毂为对象, 开展了长达 24 个月的棚下和户外自然环境暴露试验, 发现丙烯酸清漆下铝合金发生了丝状腐蚀, 并对丝状腐蚀的几个特点、类型、形成过程 and 影响因素进行了分析和讨论。

## 5 丝状腐蚀的抑制及防护

目前, 铝合金的丝状腐蚀机理已基本明确, 国内外对铝合金丝状腐蚀的研究主要集中在如何抑制这一腐蚀过程上面。学者们针对影响丝状腐蚀起源和发展的各项因素进行了单因素研究和/或多因素综合研究, 通过调整环境参数、改进基体表面预处理方式和研制耐丝状腐蚀涂层等方法预防和减缓丝状腐蚀, 取得了一系列成果。

### 5.1 调整环境参数

防止丝状腐蚀的唯一可靠方法是将大气相对湿度降低到 60% 以下, 从而使腐蚀丝丝头脱水, 其他方法只能延迟, 但不能完全防止丝状腐蚀在无法控制湿度的环境中发生<sup>[7,11,99]</sup>。虽然这是最直接的方法, 但对于暴露在自然环境中的铝合金结构来说, 降低相对湿度显然是不切实际的。然而, 对于在室内储存的物品而言, 则可以通过控制湿度来抑制丝状腐蚀的发生, 例如, 密封包装、使用干燥风扇和恒湿器或者在狭小的密闭空间内添加干燥剂等。另外, 通过优化结构设计以达到更好的排水效果或者完全阻止水分进入, 也能有效地预防丝状腐蚀的发生<sup>[7]</sup>。

### 5.2 改进表面预处理方法

金属间化合物可以在热轧和退火过程中分散、沉淀和结块, 因此, 可以通过改进热处理工艺来改善铝合金表面的非均质性, 以提高其耐丝状腐蚀性能。肖钢等<sup>[100]</sup>通过实验发现, 在热轧前对铝合金进行均匀化处理能够大大减小铝合金中  $MnAl_6$  的偏析, H14 比 H24 的热处理状态, 更能够有效地提高 3004 和 3005 铝合金的耐丝状腐蚀能力。

化学刻蚀、化学转化和阳极氧化是目前常用的几种表面预处理方法。酸蚀或者碱蚀可以有效地消除铝合金近表面变形层的影响<sup>[62,65,101]</sup>。传统的铬酸盐处理曾经得到广泛的使用, 并且已被证明可以有效地提高铝合金耐丝状腐蚀能力, 但  $Cr^{6+}$  的潜在致癌性质使其应用受到了限制<sup>[11]</sup>。学者们研究了多种无铬化学转化方法, 如基于铈和钨盐、磷酸盐、Zr-Ti 以及  $Cr^{3+}$  转化层的预处理, 也有学者<sup>[102]</sup>采用蒸汽法制备铝合金表面氧化层, 但多数情况下还不能达到铬酸盐转化的

效果。

目前效果最好、应用较为广泛的是阳极氧化处理<sup>[67,103-104]</sup>，虽然铬酸阳极氧化或磷酸阳极氧化的效果比硫酸阳极氧化更好<sup>[11]</sup>，但是其处理过程复杂，因此硫酸阳极氧化法的应用范围最广。一些学者通过向硫酸溶液中添加其他酸类（如硼酸、酒石酸等）或者稀土材料等<sup>[19]</sup>对传统硫酸阳极氧化法进行了改进，取得了较好的效果。如空中客车公司开发了硼硫酸阳极氧化法，波音公司开发了酒石酸-硫酸阳极氧化法。

近年来，部分学者研究了环境友好型的硅烷溶胶-凝胶（sol-gel）预处理方法应用于电泳涂层 6016 铝合金丝状腐蚀防护的可能性<sup>[85,105]</sup>。这种方法中，有机官能硅烷分子通过溶胶凝胶法被应用于金属表面，作为金属基材与电泳涂层之间的偶联剂。结果表明，使用这种方法时，固化温度对电泳涂层的性能有较大影响，虽然电泳后的样品具有很好的阻隔性能和较弱的吸水能力，但是对丝状腐蚀速率的影响轻微。

### 5.3 优化涂层使用

涂层影响丝状腐蚀的机理目前还不清楚，多数学者认为有效地阻止丝状腐蚀依赖于涂层与金属基体的适当粘附，这在很大程度上取决于表面预处理过程<sup>[11]</sup>。然而，Delplancke 等<sup>[80]</sup>认为涂层的附着力和力学性能都不能单独决定其耐丝状腐蚀的能力。Liu<sup>[64]</sup>的研究表明，虽然附着力在抑制腐蚀产物剥离涂层并进而影响丝状腐蚀传播方面发挥了重要作用，但涂层附着力的增加并不能保证涂层的耐丝状腐蚀性能，它必须与其他因素（如金属基体的反应性）相结合，以抑制腐蚀丝的传播。

由于丝状腐蚀通常从涂层的不连续处开始，因此应通过采用正确的涂装工艺避免涂层缺陷，并尽可能有效地对边缘涂覆涂层，防止涂层厚度在边缘处的明显下降。另外，使用低渗透性涂层和多层涂层能够减缓水分的渗透，而且多层涂层能够有效抵抗机械磨损，使涂层具有更少的渗透和缺陷部位<sup>[7]</sup>。

新的耐丝状腐蚀性能优异的涂层的研发和运用也是一项正在持续进行的工作。例如，为了避免在汽车成形板上引入昂贵的磨削后蚀刻或清洗工艺，研究人员开发了溶解在聚乙烯醇缩丁醛基体中的苯基膦酸涂层<sup>[61]</sup>。涂层中的颜料影响涂层的渗透性，也可作为丝状腐蚀抑制剂，Williams 和 McMurray<sup>[86-87,92]</sup>比较了涂层内不同的阳离子和阴离子交换颜料对有机涂层 2024-T3 铝合金丝状腐蚀的抑制效率，结果可为新涂层的开发提供依据。

目前对涂层耐丝状腐蚀性能的评价主要依靠开展标准丝状腐蚀试验来完成，而且鉴于表面预处理对丝状腐蚀的重要影响作用，需要将基体金属-预处理层-涂层作为一个整体来评价，单独对涂层进行评价是无意义的。

## 6 结语

随着我国深海远海战略的实施，材料腐蚀问题得到了越来越多的关注。回顾铝合金丝状腐蚀研究的发展历程，还有如下几个问题需要解决：

1) 标准丝状腐蚀试验与实际大气腐蚀的相关性。由于标准丝状腐蚀试验试验箱中固定温湿度条件下的连续雾化环境不同于干湿循环交替的实际大气环境，而铝合金在两种环境下的腐蚀机理存在差别<sup>[7]</sup>，因此标准丝状腐蚀试验主要用来对不同铝合金-涂层体系的耐丝状腐蚀性能进行快速评判和比较。对于某一具体的涂层系统，标准丝状腐蚀试验能否反映其在实际服役环境下的丝状腐蚀敏感性，两种条件下的丝状腐蚀结果之间能否建立当量折算关系，这两个问题还需要进一步研究。

2) 有机涂层耐丝状腐蚀性能标准的制定。有机涂层防护体系的耐蚀性能和附着力主要依靠底漆<sup>[106]</sup>，标准丝状腐蚀试验的试验条件较为恶劣，在这种情况下，涂层很难不出现丝状腐蚀。相比于涂层的其他物理性能，耐丝状腐蚀性能对涂层质量的要求更高。美军标 MIL-PRF-23377K 对底漆耐丝状腐蚀性能专门做出了规定，而目前国内的标准，如 GJB 5591、GJB 385A、GJB 150 等，均未涉及到对涂层耐丝状腐蚀性能的考核。为了更全面地评价涂层性能，有必要在相关标准中增加丝状腐蚀的考核标准。

3) 2 系、7 系铝合金的丝状腐蚀研究。从目前可见的国内外文献资料来看，铝合金丝状腐蚀的研究主要集中在汽车和建筑行业常用的 3 系和 6 系铝合金上，也有一些研究以 2024 铝合金作为研究对象<sup>[18,24,33,36-38,41-42,45,83,86-87,92-93,107]</sup>，但是对 7 系铝合金丝状腐蚀的研究鲜有报道。2 系、7 系铝合金广泛应用于航空领域，特别是 2024、2A12、7075、7B04 等铝合金是典型的飞机蒙皮用铝合金，因此有必要进一步开展这两个系列铝合金的丝状腐蚀研究。

4) 耐蚀性好、更加环保的表面预处理方法。基于六价铬的转化层以相对较低的成本提供了较好的耐丝状腐蚀保护，但是  $\text{Cr}^{6+}$  所引起的环境和健康问题使人们开始开发一些不仅成本效益和环境友好，而且在耐蚀性和涂层附着力方面能够媲美铬转化层的替代技术。近年来，三价铬工艺、稀土化学转化层、Zr/Ti 基化学转化层和溶胶-凝胶层等在航空航天领域得到了较多研究，但距离真正实现工业化应用还有很大差距<sup>[108]</sup>。此外，各项替代技术很少与有机涂层结合起来作为一个整体研究，应更深入地讨论。

### 参考文献：

- [1] 田秀云，杜洪增，吴志巨. MD-82 型飞机蒙皮的丝状腐蚀与防腐改进措施[J]. 民用飞机设计与研究, 2004(2):

- 46-49.  
TIAN Xiu-yun, DU Hong-zeng, WU Zhi-ju. Filiform corrosion of MD-82 aircraft skin and improvement measures for anticorrosion[J]. Civil aircraft design and research, 2004(2): 46-49.
- [2] 陶春虎, 刘昌奎. 舰载机的腐蚀失效及其预防[J]. 中国材料进展, 2014, 33(9-10): 625-628.  
TAO Chun-hu, LIU Chang-kui. Corrosion failure and prevention of carrier-based aircraft[J]. Materials China, 2014, 33(9-10): 625-628.
- [3] 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 Chen, LI Ming, SUN Zhi-hua, et al. Environmental damage and environmental adaptability of the aircraft in marine atmosphere[J]. Journal of aeronautical materials, 2016, 36(3): 101-107.
- [4] 刘成臣, 赵连红, 王浩伟. 飞机表面涂层海洋环境试验与实验室环境试验相关性研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(6): 16-20.  
LIU Cheng-chen, ZHAO Lian-hong, WANG Hao-wei. Correlation between marine atmospheric environmental test and laboratory environmental test of aircraft surface coating[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(6): 16-20.
- [5] 王晨光, 陈跃良, 张勇, 等. 飞机铝合金/涂层体系丝状腐蚀的仿真研究[J]. 材料开发与应用, 2017(1): 80-88.  
WANG Chen-guang, CHEN Yue-liang, ZHANG Yong, et al. Simulation study on filiform corrosion of aircraft aluminum alloy/coating system[J]. Development and application of materials, 2017(1): 80-88.
- [6] 卞贵学, 陈跃良, 张勇, 等. 飞机用铝合金腐蚀行为和腐蚀预测研究现状及问题分析[J]. 装备环境工程, 2018, 15(5): 48-55.  
BIAN Gui-xue, CHEN Yue-liang, ZHANG Yong, et al. Research status and problems analysis on corrosion behavior and corrosion prediction of aircraft aluminum alloy [J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(5): 48-55.
- [7] HAHN C, BUCHHEIT R G. Filiform corrosion, corrosion: Fundamentals, testing, and protection[M]. Materials Park, OH: ASM International, 2003.
- [8] 于美, 刘建华, 李松梅. 航空铝合金腐蚀防护与检测方法[M]. 北京: 科学出版社, 2017.  
YU Mei, LIU Jian-hua, LI Song-mei. Corrosion protection and inspection methods of aviation aluminum alloy [M]. Beijing: Science press, 2017.
- [9] 吴志巨. MD 系列飞机缝隙腐蚀原因分析及其改进措施研究[D]. 天津: 中国民用航空学院, 2002.  
WU Zhi-ju. Cause analysis of crevice corrosion of MD series aircraft and its improvement measures[D]. Tianjin: Civil Aviation University of China, 2002.
- [10] SHARMAN C F. Filiform underfilm corrosion of lacquered steel surfaces[J]. Nature, 1944, 153: 621-622.
- [11] BAUTISTA A. Filiform corrosion in polymer-coated metals[J]. Progress in organic coatings, 1996, 28(1): 49-58.
- [12] STEELE G D. Filiform corrosion on architectural aluminium[J]. Anti-corrosion methods and materials, 1994, 41(1): 8-12.
- [13] 朱祖芳. 建筑铝型材聚合物膜下的丝状腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(6): 255-256.  
ZHU Zu-fang. Filiform corrosion on aluminum profile for architectural application[J]. Corrosion and protection, 1999, 20(6): 255-256.
- [14] KALENDA P, PETRÁŠEK M. Study of the resistances of organic coatings to filiform corrosion[J]. Macromolecular symposia, 2002, 187(1): 387-396.
- [15] MCMURRAY H N, WILLIAMS G. Shreir's corrosion—Under film/coating corrosion[M]. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [16] RUGGERI R T, BECK T R. An analysis of mass transfer in filiform corrosion[J]. Corrosion, 1983, 39(11): 452-465.
- [17] FUNKE W. Blistering of paint films and filiform corrosion[J]. Progress in organic coatings, 1981, 9(1): 29-46.
- [18] WILLIAMS G, MCMURRAY H N, HAYMAN D, et al. Time-lapse potentiometric imaging of active filiform corrosion using a scanning Kelvin probe technique[J]. Phys chem comm, 2001, 4(6): 26-31.
- [19] POULAIN V, PETITJEAN J-P, DUMONT E, et al. Pretreatments and filiform corrosion resistance of cathodic painted aluminium characterization by EIS and spectroscopic ellipsometry[J]. Electrochimica acta, 1996, 41(7-8): 1223-1231.
- [20] VAN LOO M, LAIDERMAN D D, BRUHN R R. Filiform corrosion[J]. Corrosion, 1953, 9: 277-283.
- [21] SLABAUGH W H, GROTHEER M. Mechanism of filiform corrosion[J]. Industrial & engineering chemistry, 1954, 46(5): 1014-1016.
- [22] KAESCHKE H. Investigations on filiform corrosion of varnished steel plates[J]. Materials and corrosion, 1959, 10(11): 668-681.
- [23] KOEHLER E L. The Influence of contaminants on the failure of protective organic coatings on steel[J]. Corrosion, 1977, 33(6): 209-217.
- [24] SCHMIDT W, STRATMANN M. Scanning Kelvin probe investigations of filiform corrosion on aluminum alloy 2024-T3[J]. Corrosion science, 1998, 40(8): 1441-1443.
- [25] 黎靛. 热处理对铝合金抗丝状腐蚀性能影响的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 2000.  
LI Liang. Study on the effect of heat treatment on the resistance of aluminum alloy to filiform corrosion[D]. Changsha: Central South University of Technology, 2000.
- [26] BOZEC N L, PERSSON D, NAZAROV A, et al. Investigation of filiform corrosion on coated aluminum alloys by FTIR microspectroscopy and scanning Kelvin probe [J]. Journal of the electrochemical society, 2002, 149(9): B403-B408.



- [27] LEBOZEC N, PERSSON D, THIERRY D. In situ studies of the initiation and propagation of filiform corrosion on aluminum[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2004, 151(7): B440-B445.
- [28] COLEMAN A J, MCMURRAY H N, WILLIAMS G, et al. Filiform corrosion on 6000 series aluminium: kinetics and inhibition strategies[J]. *Materials science forum*, 2006, 519-521: 629-634.
- [29] MCMURRAY H N, HOLDER A, WILLIAMS G, et al. The kinetics and mechanisms of filiform corrosion on aluminium alloy AA6111[J]. *Electrochimica acta*, 2010, 55(27): 7843-7852.
- [30] SENÖZ C, ROHWERDER M. Scanning Kelvin probe force microscopy for the in situ observation of the direct interaction between active head and intermetallic particles in filiform corrosion on aluminium alloy[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(26): 9588-9595.
- [31] SENÖZ C, BORODIN S, STRATMANN M, et al. In situ detection of differences in the electrochemical activity of  $\text{Al}_2\text{Cu}$  IMPs and investigation of their effect on FFC by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. *Corrosion science*, 2012, 58: 307-314.
- [32] 舒德学, 皮玉龙, 罗勇. 涂膜下铝合金的丝状腐蚀[J]. *装备环境工程*, 2004, 1(6): 74-78.  
SHU De-xue, PI Yu-long, LUO Yong. The filiform corrosion of coated aluminum alloy[J]. *Equipment environmental engineering*, 2004, 1(6): 74-78.
- [33] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. The kinetics of chloride-induced filiform corrosion on aluminum alloy AA2024-T3[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2003, 150(8): B380-B388.
- [34] LENDERINK H J W. Filiform corrosion of coated aluminium alloys: a study of mechanisms[D]. *Netherlands: Technische Universiteit Delft*, 1995.
- [35] HOOVER S E. A mechanism for filiform corrosion of aluminum [D]. *USA: Oregon State University*, 1972.
- [36] MOL J M C, HUGHES A E, HINTON B R W, et al. A morphological study of filiform corrosive attack on chromated and alkaline-cleaned AA2024-T351 aluminium alloy[J]. *Corrosion science*, 2004, 46(5): 1201-1224.
- [37] SZYMANSKI R, JAMIESON D N, HUGHES A E, et al. Filiform corrosion imaged beneath protection layers on Al alloys[J]. *Nuclear instruments methods in physics research*, 2002, 190(1-4): 365-369.
- [38] HUGHES A E, MOL J M C, HINTON B R W, et al. A morphological study of filiform corrosive attack on cerated AA2024-T351 aluminium alloy[J]. *Corrosion science*, 2005, 47(1): 107-124.
- [39] JENKINS A T A, ARMSTRONG R D. The breakdown in the barrier properties of organic coatings due to filiform corrosion[J]. *Corrosion science*, 1996, 38(7): 1147-1157.
- [40] DE WIT J H W. New knowledge on localized corrosion obtained from local measuring techniques[J]. *Electrochimica acta*, 2001, 46(24-25): 3641-3650.
- [41] LEBOZEC N, PERSSON D, THIERRY D, et al. Effect of climatic parameters on filiform corrosion of coated aluminium alloys[J]. *Corrosion*, 2004, 60(6): 584-593.
- [42] MOL J M C, HINTON B R W, VAN DER WEIJDE D H, et al. A filiform corrosion and potentiodynamic polarisation study of some aluminium alloys[J]. *Journal of materials science*, 2000, 35(7): 1629-1639.
- [43] LETH-OLSEN H, NISANCIOGLU K. Filiform corrosion of aluminium sheet. I. Corrosion behaviour of painted material[J]. *Corrosion science*, 1998, 40(7): 1179-1194.
- [44] SCHNEIDER O, ILEVBAR G O, KELLY R G, et al. In situ confocal laser scanning microscopy of AA2024-T3 corrosion metrology III. Underfilm corrosion of epoxy-coated AA2024-T3[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2007, 154(8): C397-C410.
- [45] LITTLE D A, JAKAB M A, SCULLY J R. Effect of surface pretreatment on the underpaint corrosion of AA2024-T3 at various temperatures[J]. *Corrosion*, 2006, 62(4): 300-315.
- [46] 杨欢, 陈东初, 潘学著, 等. 带喷涂层的 6063 铝合金型材丝状腐蚀性能的电化学研究[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(6): 533-536.  
YANG Huan, CHEN Dong-chu, PAN Xue-zhu, et al. Electrochemical research of filiform corrosion of painted 6063 aluminum alloy profile[J]. *Corrosion and protection*, 2014, 35(6): 533-536.
- [47] LETH-OLSEN H, AFSETH A, NISANCIOGLU K. Filiform corrosion of aluminium sheet. II. Electrochemical and corrosion behaviour of bare substrates[J]. *Corrosion science*, 1998, 40(7): 1195-1214.
- [48] LETH-OLSEN H, NORDLIEN J H, NISANCIOGLU K. Filiform corrosion of aluminium sheet. III. Microstructure of reactive surfaces[J]. *Corrosion science*, 1998, 40(12): 2051-2063.
- [49] AFSETH A, NORDLIEN J H, SCAMANS G M, et al. Influence of heat treatment and surface conditioning on filiform corrosion of aluminium alloys AA3005 and AA5754[J]. *Corrosion science*, 2001, 43(12): 2359-2377.
- [50] AFSETH A, NORDLIEN J H, SCAMANS G M, et al. Effect of heat treatment on filiform corrosion of aluminium alloy AA3005[J]. *Corrosion science*, 2001, 43(11): 2093-2109.
- [51] AFSETH A, NORDLIEN J H, SCAMANS G M. Filiform corrosion of binary aluminium model alloys[J]. *Corrosion science*, 2002, 44(11): 2529-2542.
- [52] AFSETH A, NORDLIEN J H, SCAMANS G M, et al. Filiform corrosion of AA3005 aluminium analogue model alloys[J]. *Corrosion science*, 2002, 44(11): 2543-2559.
- [53] AFSETH A, NORDLIEN J H, SCAMANS G M, et al. Effect of thermo-mechanical processing on filiform corrosion of aluminium alloy AA3005[J]. *Corrosion science*, 2002, 44(11): 2491-2506.
- [54] ZHOU X, THOMPSON G E, SCAMANS G M. The influence of surface treatment on filiform corrosion resis-

- tance of painted aluminium alloy sheet[J]. Corrosion science, 2003, 45(8): 1767-1777.
- [55] AMBAT R, DAVENPORT A J, AFSETH A, et al. Electrochemical behavior of the active surface layer on rolled aluminum alloy sheet[J]. Journal of the electrochemical society, 2004, 151(2): B53-B58.
- [56] LIU Y, ZHOU X, THOMPSON G E, et al. Precipitation in an AA6111 aluminium alloy and cosmetic corrosion[J]. Acta materialia, 2007, 55(1): 353-360.
- [57] MCMURRAY H N, COLEMAN A J, WILLIAMS G, et al. Scanning Kelvin probe studies of filiform corrosion on automotive aluminum alloy AA6016[J]. Journal of the electrochemical society, 2007, 154(7): C339-C348.
- [58] ZHAO Z. Role of surface active layers on localized breakdown of aluminum alloy 7075[D]. USA: The Ohio State University, 2006.
- [59] NORDLIEN J H, DEFRANCQ J, ZÜST W, et al. Filiform corrosion formation on painted aluminium extrusions[J]. Materials and corrosion, 2000, 51(7): 473-480.
- [60] THOMÉ T, MARTINEZ S, CZECHOWSKI C, et al. Filiform corrosion of aluminium alloys after a phosphate treatment[J]. Surface & interface analysis, 2014, 46(3): 157-163.
- [61] COLEMAN A J, MCMURRAY H N, WILLIAMS G, et al. Inhibition of filiform corrosion on AA6111-T4 using in-coating phenylphosphonic acid[J]. Electrochemical solid-state letters, 2007, 10(5): C35-C38.
- [62] MOL J M C, VAN DE LANGKRUIS J, DE WIT J H W, et al. An integrated study on the effect of pre- and post-extrusion heat treatments and surface treatment on the filiform corrosion properties of an aluminium extrusion alloy[J]. Corrosion science, 2005, 47(11): 2711-2730.
- [63] OLIVIER M-G, POELMAN M, DEMUYNCK M, et al. EIS evaluation of the filiform corrosion of aluminium coated by a cataphoretic paint[J]. Progress in organic coatings, 2005, 52(4): 263-270.
- [64] LIU X F. Filiform corrosion attack on pretreated aluminum alloy with tailored surface of epoxy coating[J]. Corrosion science, 2007, 49(9): 3494-3513.
- [65] FEDRIZZI L, BIANCHI A, DEFLORIAN F, et al. Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys[J]. Electrochimica acta, 2002, 47(13): 2159-2168.
- [66] VANDER KLOET J, SCHMIDT W, HASSEL A W, et al. The role of chromate in filiform corrosion inhibition[J]. Electrochimica acta, 2004, 48(9): 1211-1222.
- [67] SPOELSTRA M B, BOSCH A J, VAN DER WEIJDE D H, et al. Anodising as pretreatment of durable aluminium: the behaviour of several aluminium alloys to filiform corrosion[J]. Materials and corrosion, 2000, 51(3): 155-160.
- [68] VARGEL C. Corrosion of aluminium[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004.
- [69] FEDRIZZI L, STENICO M, DEFLORIAN F, et al. Effect of powder painting procedures on the filiform corrosion of aluminium profiles[J]. Progress in organic coatings, 2007, 59(3): 230-238.
- [70] MIL-PRF-85582C, Primer coatings: epoxy, waterborne [S].
- [71] BECK F, KRÜGER U A, BLECHER A, et al. Corrosion of pretreated aluminium after cathodic electrodeposition of paint[J]. Materials and corrosion, 1995, 46(8): 447-459.
- [72] 陈贝贝, 许芳芳, 范晓宁. 丝状腐蚀测试简介[J]. 涂层与防护, 2018, 39(3): 1-5.
- CHEN Bei-bei, XU Fang-fang, FAN Xiao-ning. A brief introduction of filiform corrosion and test[J]. Coating and protection, 2018, 39(3): 1-5.
- [73] GB/T 26323—2010, 色漆和清漆铝及铝合金表面涂膜的耐丝状腐蚀试验[S].
- GB/T 26323—2010, Paints and varnishes—Determination of resistance to filiform corrosion on aluminium and aluminium alloys[S].
- [74] ISO 4623-2: 2016, Paints and varnishes-determination of resistance to filiform corrosion-Part 2: aluminium substrates[S].
- [75] ASTM D2803—2015, Standard guide for testing filiform corrosion resistance of organic coatings on metal[S].
- [76] EN 3665—1997, Test methods for paints and varnishes—Filiform corrosion resistance test on aluminium alloys[S].
- [77] MIL-PRF-23377K, Primer coatings: epoxy, high-solids [S].
- [78] SAE J2635—2015, Filiform corrosion test procedure for painted aluminum wheels and painted aluminum wheel trim[S].
- [79] FEDRIZZI L, DEFLORIAN F, ROSSI S, et al. Study of aluminium filiform corrosion by using electrochemical techniques[J]. Materials science forum, 1998, 289-292: 485-498.
- [80] DELPLANCKE J L, BERGER S, LEFÈBVRE X, et al. Filiform corrosion: interactions between electrochemistry and mechanical properties of the paints[J]. Progress in organic coatings, 2001, 43: 64-74.
- [81] 刘晓方, 江良洲, 陈桂明, 等. 铝合金 AA6061-T4 的丝状腐蚀图像分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(1): 54-57.
- LIU Xiao-fang, JIANG Liang-zhou, CHEN Gui-ming, et al. Image analysis of filiform corrosion for aluminum alloy AA6061-T4[J]. Corrosion science and protection technology, 2007, 19(1): 54-57.
- [82] GIPS P, BECKER T, OECHSNER U, et al. Analyzing filiform corrosion[J]. Optik & photonik, 2016, 11(4): 36-39.
- [83] MCMURRAY H N, WILLIAMS G, O'DRISCOLL S. Chromate inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3 studied using the scanning Kelvin probe [J]. Journal of the electrochemical society, 2004, 151(7): B406-B414.
- [84] ROMANO A P, OLIVIER M-G, NAZAROV A, et al. Influence of crosslinking density of a cataphoretic coating on initiation and propagation of filiform corrosion of

- AA6016[J]. Progress in organic coatings, 2009, 66(3): 173-182.
- [85] NAZAROV A, ROMANO A P, FEDEL M, et al. Filiform corrosion of electrocoated aluminium alloy: role of surface pretreatment[J]. Corrosion science, 2012, 65: 187-198.
- [86] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. Anion-exchange inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3 aluminum alloy by hydrotalcite-like pigments[J]. Electrochemical and solid state letters, 2003, 6(3): B9-B11.
- [87] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. Inhibition of filiform corrosion on organic-coated AA2024-T3 by smart-release cation and anion-exchange pigments[J]. Electrochimica acta, 2012, 69: 287-294.
- [88] FEDEL M, DEFLORIAN F, ROSSI S. Correlations between the volta potential and filiform corrosion on painted AA2024 aluminum alloy[J]. Surface and interface analysis, 2010, 42(4): 199-204.
- [89] GRUNDMEIER G, SCHMIDT W, STRATMANN M. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation[J]. Electrochimica acta, 2000, 45(15-16): 2515-2533.
- [90] MCMAHON M E, SANTUCCI JR R J, GLOVER C F, et al. A review of modern assessment methods for metal and metal-oxide based primers for substrate corrosion protection[J]. Frontiers in materials, 2019, 6: 190.
- [91] NAZAROV A, THIERRY D. Application of scanning Kelvin probe in the study of protective paints[J]. Frontiers in materials, 2019, 6: 192.
- [92] MCMURRAY H N, WILLIAMS G. Inhibition of filiform corrosion on organic-coated aluminum alloy by hydrotalcite-like anion-exchange pigments[J]. Corrosion, 2004, 60(3): 219-228.
- [93] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. Inhibition of filiform corrosion on polymer coated AA2024-T3 by hydrotalcite-like pigments incorporating organic anions[J]. Electrochemical and solid state letters, 2004, 7(5): B13-B15.
- [94] ROHWERDER M, HORNUNG E, STRATMANN M. Microscopic aspects of electrochemical delamination: an SKPFM study[J]. Electrochimica acta, 2003, 48(9): 1235-1243.
- [95] ROHWERDER M, TURCU F. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)[J]. Electrochimica acta, 2007, 53(2): 290-299.
- [96] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J, et al. EIS studies of coated metals in accelerated exposure[J]. Progress in organic coatings, 2003, 46(2): 149-158.
- [97] ROMANO A-P, OLIVIER M-G, VANDERMIERS C, et al. Influence of the curing temperature of a cataphoretic coating on the development of filiform corrosion of aluminium[J]. Progress in organic coatings, 2006, 57(4): 400-407.
- [98] ROMANO A-P, OLIVIER M-G. Investigation by electrochemical impedance spectroscopy of filiform corrosion of electrocoated steel substrates[J]. Progress in organic coatings, 2015, 89: 1-7.
- [99] SØRENSEN P A, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Anticorrosive coatings: a review[J]. Journal of coatings technology & research, 2009, 6(2): 135-176.
- [100] 肖刚, 黎靓. 热处理状态对铝合金抗丝状腐蚀的影响[J]. 铝加工, 1999(2): 33-35.
- XIAO Gang, LI Liang. The effect of heat treatment state on the resistance of aluminum alloy to filiform corrosion[J]. Aluminum fabrication, 1999(2): 33-35.
- [101] 杨欢, 陈东初, 尹诗衡, 等. 前处理对 6063 铝合金材料表面微观特性及耐丝状腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(10): 947-951.
- YANG Huan, CHEN Dong-chu, YIN Shi-heng, et al. Effect of pretreatment on surface micro-characteristic and filiform corrosion resistance of 6063 aluminum alloy[J]. Corrosion and protection, 2015, 36(10): 947-951.
- [102] DIN R U, JELLESEN M S, AMBAT R. Performance comparison of steam-based and chromate conversion coatings on aluminum alloy 6060[J]. Corrosion, 2015, 71(7): 839-853.
- [103] KNUDSEN O Ø, TANEM B S, BJØRGUM A, et al. Anodising as pre-treatment before organic coating of extruded and cast aluminium alloys[J]. Corrosion science, 2004, 46(8): 2081-2095.
- [104] RUDOLF A, KAISER W-D. Investigation of filiform corrosion of coated aluminium[J]. Macromolecular symposia, 2002, 187(1): 121-128.
- [105] ROMANO A P, FEDEL M, DEFLORIAN F, et al. Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cataphoretic coating[J]. Progress in organic coatings, 2011, 72(4): 695-702.
- [106] 甘志宏, 王浩伟. 中美军用飞机及武器装备部分底漆标准差异浅析[J]. 装备环境工程, 2014, 11(5): 69-74.
- GAN Zhi-hong, WANG Hao-wei. A brief analysis of military specifications for primer coatings of aircraft and military equipment between China and America[J]. Equipment environmental engineering, 2014, 11(5): 69-74.
- [107] VANDER KLOET J, HASSEL A W, STRATMANN M. Effect of pretreatment on the intermetallics in aluminum alloy 2024-T3[J]. Zeitschrift für physikalische chemie, 2005, 219: 1505-1518.
- [108] BECKER M. Chromate-free chemical conversion coatings for aluminum alloys[J]. Corrosion reviews, 2019, 37(4): 321-342.