DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230124

激光选区熔化 Al-Si 合金组织特征及 腐蚀行为研究进展

郭林通¹, 王文礼¹, 杨海鸥², 刘文强³ (1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

(3. 北京科技大学 工程技术研究院, 北京 100083)

摘 要:激光选区熔化(selective laser melting, SLM)制备的 Al-Si 合金在航空航天材料定制化和轻量化的发展中有着 巨大潜力。然而,影响 SLM 成形件寿命的腐蚀行为研究尚有不足。本文结合当前文献报道,根据 SLM 过程中的凝固 特征分析了冶金缺陷和微观组织的形成原因,论述了 SLM 制备的 Al-Si 合金的腐蚀机制,归纳总结了冶金缺陷、微观 组织和热处理工艺对于腐蚀行为的影响。发现试样的致密度,表面状态(粗糙度)和共晶 Si 的含量、形态及分布对腐 蚀性能有重要影响。在此基础上,指出了目前 SLM 工艺下 Al-Si 合金腐蚀研究中存在的工艺参数不够系统,忽视 Mg、 Fe 等元素的作用,研究手段和范围不够完善等不足以及未来进一步发展的方向。

关键词:激光选区熔化;Al-Si合金;腐蚀行为;冶金缺陷;微观组织

中图法分类号: TG146.21; TG665 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2024)03-0870-12

铝及铝合金^[1-3]除了具有密度低、比强度高、易加工 等优势,还以良好的耐腐蚀性、导电性和导热性^[4],广 泛应用于航空航天、交通运输、船舶武器、机械制 造、电力电子等领域,是继钢铁之后应用最为广泛的金 属结构材料^[5-6]。然而,铝合金的传统铸造工艺不仅面临 工序繁琐、耗时耗材、精度低等问题,成型件中的疏松、 缩孔等缺陷也降低了材料的综合力学性能,这些都对铝 合金的加工成型工艺提出了新的挑战^[7]。

激光选区熔化^[8-9](selective laser melting, SLM)是 一种直接制造零件的增材制造技术,不仅具有输入能量 高、冷却速度快、凝固组织晶粒细小、冶金缺陷少等优 势^[10-11],而且可以同时实现金属零部件复杂结构的高性 能和快速成形^[12-15]。AlSi12^[16]和 AlSi10Mg^[17-18]2 种近共 晶 Al-Si 合金,具有较低的热膨胀系数、良好的铸造性 能和较小的缩松率^[19-20],是目前 SLM 加工应用和研究最 为广泛的铝合金^[21-22],在航空航天工业轻量化发展与应 用中有着巨大潜力^[9]。

然而,关于 SLM 制备的 Al-Si 合金的腐蚀行为研究 仍有不足之处,目前还尚未建立起一套完整的腐蚀机制。 据相关报道^[23],全世界每年由于腐蚀引起的损失以及腐 蚀防护方面的相关资金高达 4 万亿美元,并且,在某些 情况下甚至导致危及生命的事故。因此,为了提高 SLM 制备的 Al-Si 合金零部件的使用寿命,有必要对其腐蚀 行为展开全面且深入的研究。

相比于铸造工艺下粗大的晶粒组织和针状、片状、汉 字状的金属间化合物^[24-25], SLM 制备的 Al-Si 合金试样 的粗糙表面、未熔合缺陷、气孔、细小均匀晶粒、网状 共晶 Si 及独特的熔池结构对合金的腐蚀性能有显著影 响。因此,本文着重对 SLM 工艺下 Al-Si 合金的冶金缺 陷和微观组织形貌及其对腐蚀行为的影响展开综述。

1 激光选区熔化 Al-Si 合金的组织特征

1.1 激光选区熔化 Al-Si 合金的冶金缺陷

目前的文献报道中, SLM 过程中影响腐蚀行为的冶 金缺陷主要表现为试样粗糙的表面^[26-27]以及气孔、未熔 合缺陷^[28]导致的低致密度^[29],这与 SLM 过程中的熔池 熔化过程的球化现象^[30-31]、飞溅现象^[32-33]、Marangoni 对流^[34-35]和反冲压力^[36]等因素密切相关。

球化^[37]是由于液态金属在与基材接触不良时,在表面张力的驱动下收缩成球状的一种现象,严重影响了 SLM 成形件的表面质量和致密程度。Ng 等人^[30]认为 SLM 过程中的熔化轨迹是由一系列不连续的球形颗粒

收稿日期: 2023-03-09

基金项目:陕西省重点研发计划(2020GY-255)

作者简介: 郭林通, 男, 1995 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: 429036553@qq.com

组成,这些球形颗粒的形成受表面张力的影响,表面张 力阻碍熔体的均匀扩散,从而导致球化现象。Liu 等人^[31] 研究了不同能量密度下的球化现象。结果表明,存在一 个最佳的能量密度区间,使得球化颗粒较少,样品表面 光滑,当能量密度低于最佳范围时,球化现象严重,当 能量密度高于最佳范围时,样品孔径变小,但表面粗糙 度增大。Tang等人^[38]通过建立的CFD 模型研究表明,较 高能量密度下匙孔塌陷形成了近球形孔隙。较低能量密 度下形成不规则形状的孔隙,主要是当能量强度仅足以 熔化粉末层而非基底时,润湿行为将受到抑制,导致球 化现象,形成粗糙的表面以及层间冶金缺陷。

飞溅是熔体液滴从熔池中喷射出来的一种现象,主 要是由熔池热效应、Marangoni 对流和反冲压力引起的。 Wang 等人^[32]研究了能量密度对飞溅的影响,结果表明, 随着能量密度的升高,飞溅强度和数量增加,飞溅的颗 粒附着在制造零件的表面或与粉末混合,导致了成形件 的粗糙表面和孔隙缺陷。Simonelli 等人^[33]通过研究飞溅 的产生及其对成形件质量的影响发现,材料表面富含合 金中最易挥发元素的氧化物,从而降低了熔池的熔化状 态和基底的润湿性,导致不均匀熔化和球化现象。

Khairallah 等人^[34-35]基于任意拉格朗日欧拉法 (Arbitrary Lagrange-Euler, ALE)研究了能量密度较高 时的单道次粉末熔化凝固成形过程。在熔池形成的前端 凹陷区,反冲压力克服了与反冲压力的压缩效应相反的 表面张力,从而产生凹陷和材料飞溅,当冷却到沸点以 下时,表面张力的作用使得凹陷坍塌形成气孔;在过渡 区和尾端,Marangoni对流占据主导,拉入了邻近的粉 末颗粒并在熔化的地方形成了侧孔。在 Zheng 等人^[39] 的模拟和试验中也得到了相同的结论。

Zhang 等人^[40]通过实验总结出工艺参数与 3 类冶金 缺陷之间的关系,如图 1 所示。此外,研究还指出气孔



图 1 SLM 成型缺陷与工艺参数之间的关系

Fig.1 Relationships between SLM forming defects and process parameters^[40] (*D*-melt pool depth; *t*-powder layer thickness; *W*-melt pool width; *L*-melt pool length) 形成的另一个原因可能是由金属粉末中最初夹带的气体 或打印设备的气体气氛形成的^[41]。

由此可见,工艺参数极大程度影响了冶金缺陷的形成,进一步探究两者之间的联系,将有助于对冶金缺陷 形成的把控。

1.2 激光选区熔化 Al-Si 合金的微观组织

由于 SLM 独特的加工方式,导致其所制备的合金 具有完全不同于传统制造合金的微观组织^[42-43]。Zhao 等 人^[44]总结了 SLM 制备的 AlSi10Mg 微观组织结构特 征,尺度从大到小依次为晶粒和熔池结构、亚微米厚的 网络(胞状)、纳米颗粒和溶质原子。

在晶粒与熔池结构尺度,高温度梯度^[45-46] (10⁵~10⁷ K/m)、高冷却速率^[47](10⁴~10⁶ K/s)和复杂 的热循环导致了 SLM 过程中微观组织的 3 个特点:高 冷却速率带来细小均匀的晶粒尺寸;由于激光重熔导致 难以避免的跨沉积层生长的柱状晶;以及热循环对相邻 区域的加热形成的热影响区。这些特点导致了熔池单元 的 3 个区域^[48],如图 2 所示,在温度高于液相线温度的 熔池区域(MP),凝固生成柱状或者等轴状的 *a*-Al 枝 晶和沿枝晶分布的含 Si 的网状共晶;在温度低于固相线 温度的热影响区(HAZ),热源对先前沉积层起到热处 理作用,使得 Si 网络发生球化;在液固相线温度之间则 是介于两者之间的半固态区域(MPB)。

在亚微米厚的网络(胞状)尺度,与铸态类似^[49],Si 元素主要以富硅共晶的形式存在^[50-51],但由于冷却速度 过快,共晶Si相以包裹着超细α-Al晶粒的形式网状分 布,呈三维蜂窝状结构。快速凝固还可以使共晶处于亚 稳状态,如图3所示,由沿[001]区轴取向的2个Al晶 胞包围的共晶区的透射电镜(TEM)照片,矩形和 圆形分别指出非晶区和晶体区,可以看到富硅共晶主要 含有非晶态结构,其中弥散地嵌入了局部有序的晶 体硅。



在原子尺度, SLM 快速凝固过程中会导致 Al-Si 合

图 2 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金的微观组织 Fig.2 Microstructure of AlSi10Mg alloy by SLM^[48]



图 3 SLM 制备 AlSi10Mg 合金富硅共晶的 TEM 表征

Fig.3 TEM characterizations of Si-rich eutectic in SLMed AlSi10Mg alloy: (a) HRTEM of a eutectic zone surrounded by two Al cells oriented along a [001] zone axis; (b) FFT image of the whole image in Fig.3a; (c) enlarged HRTEM view of the eutectic area^[27]

金的过饱和基体^[52-53]。Lefebvre 等人^[27]采用原子探针断 层扫描(APT)对 AlSi10Mg 合金进行了详细分析,发现 Al 基体中的平均固溶体含量 Si 为 3 at%,Mg 为 0.14 at%, 其中 Si 含量明显高于理论溶解度 1.6%(质量分数)。APT 研究还表明,在粉床不预热的情况下,金属间化合物 (IMC)Mg₂Si 不存在的可能性很高。

为了减轻残余应力并提高 SLM 制备的 Al-Si 合金的 力学性能,目前研究中采用了各种热处理方式,即去应 力退火、固溶处理、T6 处理等^[3,54]。由于 SLM 工艺中的 快速冷却,制备的 Al-Si 合金在 Al 基体中具有过饱和的 Si,因此,过饱和固溶体中的 Si 会在热处理过程中析出 并形成 Si 颗粒。在这种情况下,Si 颗粒的尺寸随着热处 理温度的升高而增大。

如图 4 所示,热处理导致组织随温度变化明显。根据 TEM 进行的原位加热试验^[55],富硅共晶在 160 ℃以下几乎保持不变,当温度高于 200 ℃时,开始变粗并略微球化。共晶 Si 网络特征在 260 ℃时仍能很好地保留,300 ℃时网络开始破裂,随着温度的进一步升高,Si 颗粒逐渐球化。

综上,由于 SLM 过程中的高冷却速率、高温度梯 度和热循环作用,导致 Al-Si 合金的跨尺度微观组织特 征:从微米到纳米依次为独特的熔池结构、均匀细小的 晶粒、沿晶界分布的三维网状共晶 Si、过饱和固溶体等。 热处理对合金共晶 Si 相的影响显著,表现为 Si 网络的 断裂和 Si 颗粒的析出与球化。



图 4 热处理对 SLM 制备 AlSi10Mg 合金显微组织的影响 Fig.4 Influences of post printing heat treatment on the microstructure of SLMed AlSi10Mg alloy^[55]

2 激光选区熔化 Al-Si 合金的腐蚀研究

2.1 Al-Si 合金的腐蚀机理

普遍研究认为,铝及其合金上的氧化过程属于阳离 子间隙型氧化物的金属氧化^[56-57],氧化膜为 n 型半导 体^[58],可以采用点缺陷模型^[59]进行分析。图 5 给出了水 溶液中铝表面钝化膜发生的物理化学过程示意图^[60],图 中 Al_{Al} 和 O_0 分别表示处于正常位置的阳、阴离子, Al_i^{3+} 为位于间隙处的阳离子, V_{Al} 和 V_{δ} 分别表示铝空位和氧 空位。反应(1)、反应(2)分别表示间隙阳离子和阴 离子空位的产生过程,反应(3)、反应(4)则对应于 二者的消失。可以看到,在 V_{δ} 和 Al_i^{3+} 从金属/氧化膜界面 向氧化膜/溶液界面运动过程中,同时出现了氧化膜的生 长(反应(2))和溶解过程(反应(5)),换而言之, 氧化膜层的生长速率主要取决于点缺陷的扩散和膜层的 溶解速度^[57]。

含 Cl⁻环境中, 钝化膜的破裂速度加快, 主要是由 于 Cl⁻对氧化膜的渗透、溶解和对金属的侵蚀^[61]。详细 化学反应如方程式(1)~(4)所示^[57]。方程(1)表示 当铝钝化膜浸入 pH 值低于其氧化物零电荷点(8.9~9.2) 的溶液中时, 铝钝化膜的表面呈现正电荷, 式中, Al(oxide)表示与 Al 相邻的氧化层, OH 表示氧化物表面 的羟基外层。

 $Al(oxide)OH + H^+ \leftrightarrow Al(oxide)OH_2^+$ (1)

方程(2)表示了该正电荷膜对 Cl⁻的吸附, *n* 表示 与表面相互作用的 Cl⁻数目:

Al(oxide)OH₂⁺ + nCl⁻ ↔ Al(oxide)OH₂Cl_n⁻ⁿ⁺¹ (2) 方程(3)为吸附的 Cl⁻通过氧空位在氧化膜层中的 扩散, Cl_o表示占据氧化物晶格中氧空位的离子:

$Al(oxide)OH_2Cl_n^{-n+1} + nV_{\ddot{O}} \rightarrow$	
Al $\left[n(Cl_{0})(oxide) \right] OH_{2}^{+}$	(3)



图 5 腐蚀反应的物理化学过程示意图

Fig.5 Schematic diagrams of physicochemical process occurring in the barrier layer^[60] (Al_{Al}: aluminum cation in a normal cation position; Al_i^{3+} : interstitial aluminum cation, O₀: oxygen ion in anion site; V₀: oxygen vacancy; V_{Al}: aluminum vacancy at metal phase) 方程(4)表示金属/氧化物界面铝原子发生的3个 电子转移的反应,类似于金属的溶解,生成三价阳离子:

 $Al[n(Cl_{o})(oxide)]OH_{2}^{+} \leftrightarrow Al^{3+}[m(Cl_{o})(oxide)]OH_{2}^{+} (4)$ $+(n-m)Cl^{-} + 3e^{-}$

Pech-Canul 等人^[60]结合 XPS、电化学测试、Mott-Schottky 分析等手段比较了 Al-12Si 和纯 Al 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的电化学行为。研究表明,与纯 Al 相比,Al-Si 合金表面的钝化膜更薄,并具有更低的电流密度和更高 的点蚀电位,Si 的添加对钝化膜的抗点蚀性能有一定的 改善作用。Pech-Canul 等人认为,这主要是由于分布在 合金表面钝化膜 Al₂O₃/AlOOH 中的-Si-O-Si-链能够阻止 Cl⁻的吸附,抑制了其在钝化膜中的渗透和扩散。

Zeng 等人^[62]研究了在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液 中 Al-Mg-Si 合金晶界组成相(Al-Mg₂Si/Al-Mg₂Si-Si) 间的电化学行为和动态电化学耦合行为。结果表明,最 低电位的 Mg₂Si 相比其它两相更容易腐蚀。腐蚀开始时, Si 颗粒对合金基体始终为阴极, Mg₂Si 对合金基体为阳 极,腐蚀发生在 Mg₂Si 相和 Si 边缘的无沉淀带(precipitate free zone, PFZ)处,随后由于 Mg 的优先溶解和 Si 的富 集使 Mg₂Si 从阳极转变为阴极,导致 Al 基体发生阳极 溶解和腐蚀。图 6 为 Mg 与 Si 的摩尔比小于 1.73 的 Al-Mg-Si 合金腐蚀机制示意图。

对于 Al-Si 合金在含氯化合物中的腐蚀机制分析表 明,-Si-O-Si-链能够一定程度上抑制 Cl⁻的吸附,含 Mg 合金中 Mg₂Si 析出相的出现则加速了 Si 颗粒边缘 PFZ 的腐蚀。



图 6 在 n(Mg)/n(Si)<1.73 时 Al-Mg-Si 合金晶间腐蚀中 Mg₂Si 和 Si 析出相作用机制示意图

Fig.6 Schematic diagram of function mechanism of Mg₂Si and Si precipitates in intergranular corrosion of Al-Mg-Si alloys with n(Mg)/n(Si)<1.73: (a) Mg₂Si and Si particles along grain boundary; (b) corrosion initiation on Mg₂Si surface and on PFZ at adjacent periphery of Si particle at the beginning; (c) corrosion of PFZ at adjacent periphery of corroded Mg₂Si and Si particles at a later stage^[62]

2.2 冶金缺陷对腐蚀行为的影响

SLM 过程产生的气孔、未熔合缺陷等不规则冶金缺陷会造成侵蚀液的富集,极易引起点蚀^[41]。另一方面, 球化、飞溅现象导致的粗糙表面会增加与溶液的接触面积,同时这些粗糙表面上的氧化膜并不连续,导致腐蚀 过程不断加快^[63]。

Leon 等人^[64]对比了铸造和 SLM 工艺下 AlSi10Mg 合金在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的低周腐蚀疲劳

(low cycle corrosion fatigue, LCCF)性能。结果表明, SLMed 合金具有更好的耐腐蚀疲劳性能,铸造合金相对 较短的寿命可能与该合金中的裂纹萌生和扩展主要沿着 典型的铸造缺陷有关。如图 7a 和 7b 所示, SLMed 合金 的裂纹是从表面点蚀开始的,并在样品上扩展,在最终 断裂之前产生相对光滑的断口;而铸造合金的裂纹是从 靠近表面的不规则缺陷开始的,并且穿过样品的裂纹主 要沿着铸造缺陷扩展,如图 7c 和 7d 所示。



图 7 在 3.5%NaCl 溶液中 LCCF 后 AlSi10Mg 合金断口形貌 Fig.7 Fracture morphologies of AlSi10Mg alloy after LCCF in 3.5%NaCl solution^[64]: (a-b) printed alloy and (c-d) cast alloy

进一步地, Leon 等人^[65]研究了 AlSi10Mg 合金打印 原始样品(as-built, AB)和抛光后的对应样品在 3.5%(质 量分数) NaCl 溶液中的耐腐蚀性和 LCCF 行为。图 8 中 显示了 2 个样品在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 和 12 h 后的 Nyquist 图, 抛光样品的 Nyquist 曲线的曲率半径相对较 大,这清楚地表明,与未抛光样品相比,其耐蚀性相对 提高。这主要与 SLM 样品外表面产生过多的孔洞和其 他表面缺陷有关,这些缺陷是 SLM 过程中的固有现象。 同样地,这些缺陷以点蚀的形式诱导局部腐蚀,形成大 量的裂纹萌生部位并促进了裂纹的萌生和扩展,导致相 对加速的腐蚀疲劳破坏。

Cabrini 等人^[66]对比了 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金 AB 样品、喷丸处理和机械抛光处理后的样品表面在 Harrison 溶液中的耐腐蚀性能。结果表明,喷丸或抛光 对表面的改性提高了点蚀电位,降低了腐蚀速率。分析 这可能是因为 AB 样品表面粉末在沉积过程中被强烈氧 化,粉末上分散的氧化铝颗粒干扰了连续钝化膜层的形 成。喷丸和抛光的机械作用便是去除 SLM 工艺表面形



图 8 SLMed 合金未抛光和抛光样品在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图 Fig.8 Nyquist plot measurements of SLM unpolished and polished specimens obtained in 3.5%NaCl solution after immersion for 1 h (a) and 12 h (b)^[65]

成的氧化薄膜,减小表面的粗糙程度并形成连续的钝化 膜层,随着表面粗糙程度的减小,样品的耐蚀性将逐渐 提高。

然而,Fathi 等人^[67]对比了 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金 AB 样品表面与研磨后表面在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液的腐蚀行为发现,AB 样品具有更高的耐腐蚀 性。与 Leon 和 Cabrini 等人不同的是,研磨表面处理比 抛光处理具有更高的粗糙程度,并且试验是在样品研磨 后 1~2 h 进行的,而不是以往的 48 h 以后。这可能均会 导致电化学测试中研磨样品上的固液界面接触面积增 加,从而提高了腐蚀速率。AB 样品表面耐腐蚀性更高 的原因是打印后的样品被沉积的部分熔化的粉末颗粒覆 盖,而粉末的表面被严重氧化,这些粉末颗粒上的稳定 钝化层覆盖在表面并保护其余材料免于进一步被腐蚀。 如图 9 所示,AB 样品表面氧浓度明显高于研磨后的样 片表面。

基于以上研究不难发现, SLM 工艺下合金的冶金缺陷与铸态有着显著区别,导致了不同的腐蚀行为。AB 样品的粗糙表面由于孔隙、沉积粉末表面不连续的氧化 层和较大的接触面积出现了较为严重的腐蚀,并以点蚀 的形式诱导局部腐蚀。通过喷丸、研磨和抛光处理后可 降低试样表面粗糙程度,从而形成连续的钝化层,提高 耐蚀性。应当注意的是,这些缺陷的形成还可通过优化 工艺参数加以避免,根据图1所总结的工艺参数-成型缺 陷之间的关系,进一步地,可以建立起工艺参数-成型缺 陷-腐蚀行为的联系,了解工艺参数及缺陷对材料耐蚀性 的综合影响。

2.3 微观组织对腐蚀行为的影响

SLM 工艺下形成了细小的晶粒和沿晶界分布的三 维蜂窝状共晶 Si 网络^[26],完整且细小的 Si 网络和金属 基体分别对应于电偶腐蚀中的小阴极和大阳极,能快速 形成致密的薄膜以抑制进一步的腐蚀^[68]。换言之,连续 Si 网络的存在阻碍了后续金属基体和电解质的直接接触,限制了来自腐蚀表面的 Al³⁺向电解液的转移速率,导致腐蚀速率下降。因此,共晶 Si 相的含量、形态和分布对合金的腐蚀行为有着重要影响。

Zhang 等人^[69]比较了铸态和 SLM 制备的 Al-12Si 合金 在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中腐蚀性能的差异。图 10 为浸泡 14 d 后未去除表面腐蚀产物的 SEM 照片。结果 表明, SLM 制备的 Al-12Si 合金表面形成了较为致密的 氧化膜,故具有更好的耐腐蚀性,这归因于共晶硅颗粒 在微观结构上的显著差异。铸态 Al-12Si 合金中,粗大 共晶 Si 颗粒分散在铝基体周围,形成大量的宏观电偶, 导致腐蚀过程中的持续溶解和腐蚀。而 SLM 制备的 Al-12Si 合金中均匀的超细共晶 Si 颗粒作为微阴极,极 大促进了阳极铝基体的溶解和 Al(OH)₃ 的生成,随后 Al(OH)₃迅速脱水形成了相对致密的 Al₂O₃ 保护膜。

Fathi 等人^[67]对比了 SLM 制备的 AlSi10Mg 与压铸 铝合金 A360.1 在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的腐蚀 行为。研究表明, SLM 制备的合金具有更好的耐蚀性。 这归因于 SLM 过程中高冷却速率提高了 Si 在 α-Al 中的 固溶度,降低了凝固过程中的成分过冷,形成了精细的 胞状晶和沿晶界均匀分布的 Si 颗粒,未生成任何 IMC。 相比之下,A360.1 铸造铝合金试样在含 Fe 的 IMC 和 Si 相的边缘发生了严重的铝基体局部腐蚀,以及含 Mg 的 IMC 的腐蚀。与之类似的是,Revilla 等人^[70]对比 2 种工 艺 AlSi10Mg 的腐蚀特征也得到了相似的结论,认为铸 态合金中 Si、Mg 偏析的存在提高了样品表面电偶的数 量,加剧了铸态 AlSi10Mg 合金的局部腐蚀。

Revilla 等人^[71]通过比较分析评估了 3 种通过 SLM 加工的 Al-Si 合金(Al-Si7-Mg、AlSi10Mg 和 Al-Si12) 的耐腐蚀性,探讨了 Si 含量对这些合金的微观结构和腐 蚀行为的影响。研究表明,随着 Si 含量的升高,合金的 耐腐蚀性能依次升高,主要原因是逐渐升高 Si 含量提高



图 9 不同表面状态的 AlSi10Mg_200C 合金样品的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of the as-printed (a) and as-polished (b) AlSi10Mg_200C samples (the enclosed images show the oxygen concentration maps taken from the surface of each sample)^[67]





图 10 Al-12Si 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后表面的腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphologies on the surfaces of Al-12Si alloy after immersion in the aerated 3.5%NaCl solution for 14 d: (a) as-cast Al-12Si alloy; (b) a loose and porous oxide film formed on the surface of as-cast alloy; (c) SLMed Al-12Si alloy; (d) a compact oxide film on the surface of SLM-produced alloy^[69]

了 Si 网络的连续性,并减小熔池边缘热影响区残余应力 的释放和裂纹的产生。此外,研究结果还显示 3 种类型 合金不同构建平面的腐蚀行为没有明显差异。

然而, Chen 等人^[72]对于 SLM 制备的 Al-12Si 合金 不同构建平面在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的腐蚀 行为研究表明,平行于构建方向面(XZ面)比垂直于构 建方向面 (XY 面) 具有更好的耐蚀性。认为造成这种差 异的原因是 2 个平面的 Si 壳形状不同。如图 11a 和 11b 表示所研究平面的样品在硝酸中浸泡 3.5 h 后铝基体完 全溶解后的 Si 壳形状, XY 平面的 Si 壳呈圆形胞 状,口径较小,类似垂直放置的花生壳;而 XZ 面的 Si 壳则是圆柱状、口径较大,类似水平放置的花生壳。在 腐蚀过程中, XY 平面小而深的 Si 壳会造成腐蚀产物的 生长和沉积,如图 11c 所示,这些腐蚀产物逐渐挤压 Si 壳并最终导致其开裂;对于 XZ 面,腐蚀产物很难在浅 而大的 Si 壳中沉积, 能顺利排出到试验溶液中, 如图 11d 所示。未损坏的 Si 壳和形成的氧化膜构成保护层能 一定程度阻挡 CI⁻的进一步侵蚀,因而 XZ 面显示出良好 的耐腐蚀性能。

对于 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金 XZ 面的耐蚀性低 于 XY 面结果, Cabrini 等人^[66]给出了另外一种思路: XZ 面较高比例的熔池边缘密度导致不同于 XY 表面的腐蚀 行为。相当多的研究发现, 膜层击穿和局部腐蚀发生 后, α-Al 相总是优先沿熔池边缘溶解^[71], 对于不同 Si 含量^[71]、不同粗糙程度表面^[66,73]和不同打印平面^[66,70]的 合金均是如此。

因此, 文献报道中不同平面对腐蚀行为影响的各种 矛盾可能是 Si 壳形状、合金元素、和熔池边缘密度综合 作用的结果。

图 12 给出了 Cabrini 等人^[73]关于熔池边缘的详细研 究结果。采用开尔文探针力显微镜(SKPFM)测试的熔 池边缘电位分布图。可以看到, Si 颗粒与 α-Al 相之间的 电位差在接近熔池边缘处(~100 mV)高于熔池中心处 (~50 mV), Revilla 等人^[70]也得到了相类似的结果。

更高电位意味着更强的电偶腐蚀驱动力,这与熔池 边缘特殊的微观组织密切相关。主要有三方面原因:首 先,相对熔池边缘,熔池中心更高的冷速在细化晶粒的 同时提高了 Si 在 *a*-Al 基体中的固溶度,降低了晶界处 Si 的偏析程度以及该处的腐蚀电位^[66];其次,SLM 过程 中熔池边缘经历了至少一次重熔,受到加热的热影响区 共晶 Si 出现粗化和球化现象,使得 Si 网络出现不连续, 降低了 Si 对铝基体的保护程度^[73];最后,高冷速导致的 高残余应力通常集中在 HAZ 和晶界处,随着腐蚀的发 生,残余应力释放在该区域并可能形成微裂纹,加速了 腐蚀的发生^[71,74]。

热处理能一定程度上消除 SLM 过程中产生的残余 应力,减轻微裂纹的形成,优化合金的机械性能。然而 这可能降低合金的耐蚀性,根据图 4,热处理后网状共 晶 Si 粗化分离,降低了对 Al 基体的保护作用,加速了 腐蚀过程。



图 11 SLM 制备的 Al-12Si 合金不同平面的 SEM 形貌

Fig.11 SEM morphologies of the different planes of SLMed Al-12Si alloy^[72]: (a-b) the exposed Si shells after removing the Al substrate for the XY-plane and XZ-plane, respectively; corrosion morphologies on the sections of the XY-plane (c) and XZ-plane (d) for the SLMed Al-12Si alloy after 14 d immersion in the aerated 3.5% NaCl solution (the images of insets in Fig.11a and Fig.11b are used to vividly show the similarity of the shell microstructure with peanuts)





Fig.12 SKPFM potential map of a region near the edge of a melt pool (indicated by the white dashed line) (a) and the corresponding potential profile along the black line indicated in Fig.12a (b)^[73]

Cabrini 等人^[74]通过研究 SLM 制备的 AlSi10Mg 合 金在 200~500 ℃下 2 h 去应力退火试样的晶间腐蚀行为 发现,在 200~300 ℃下,应力释放 2 h 后,仍然检测到 熔池边界的择优腐蚀,在 300 ℃应力释放后腐蚀强度到 达最大值,400 ℃及以上时,熔池宏观结构消失,显微 组织显示沿 α-Al 基体分布的球形 Si 颗粒,腐蚀强度弱 于 300 ℃时。此外,研究还发现将粉床预热温度从 35 ℃ 提高到 100 ℃会降低内部残余应力,并且不会影响机械 强度或腐蚀敏感性。与之类似的是,Rubben 等人^[48]在 250 和 300 ℃下 2 h 去应力热处理也得到相似的结论,腐 蚀总是优先发生于熔池边界处,此外,未热处理和人工 时效的试样表现为表面腐蚀,并形成微裂纹,而应力释 放的试样则表现为穿透腐蚀,但未形成微裂纹,如图 13 所示。导致这种现象的原因不仅是试样内部残余应力的 影响,还归因于 Si 网络的连续性。Wei 等人^[75]研究了 T6 热处理对 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金腐蚀行为的影 响。结果表明,经 T6 热处理后,富 Si 晶界消失并转化 为 Si 颗粒,腐蚀不再表现为在熔池边界的择优腐蚀,而 转变为点蚀,且点蚀凹坑的尺寸随着固溶温度的升高而 增大,即试样的耐蚀性随着固溶温度的升高而降低。

Gu 等人^[76]通过失重测试、电化学测式和详细的微 观结构表征,系统地研究了通过 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金在 300 和 400 ℃保温 2 h 后淬火热处理后的腐蚀行 为。研究表明,SLM 制备的 AlSi10Mg 合金热处理后的 耐腐蚀性顺序为:未处理>400 ℃热处理>300 ℃热处理。 对于在 300 ℃热处理的样品,Si 网络的断裂导致沿断裂 的 Si 网络出现连续腐蚀,并且不能在样品表面形成保护 膜,表现出最差的腐蚀性能;在 400 ℃热处理后,由于 Ostwalds 熟化效应,断裂的 Si 网络形成了孤立的 Si 颗 粒,腐蚀发生在大 Si 颗粒周围,样品上形成较不致密的 薄膜,导致中度点蚀。进一步地,Gu 等人^[77]研究了在 450~550 ℃保温 2 h 后淬火热处理后的腐蚀行为,如图 14 所示。可以看到,随着固溶处理温度的升高,Si 从铝



图 13 样品在 0.1 mol/L NaCl 溶液中浸泡后的腐蚀形貌

Fig.13 Secondary electron images of corroded areas in the additive manufactured specimens after immersion in 0.1 mol/L NaCl solution^[48]:
(a) untreated; (b) artificially aged at 170 °C for 6 h; (c) stress released at 250 °C for 2 h; (d) stress release at 300 °C (the discontinuous lines indicate the edge of the melt pool border facing the melt pool)



图 14 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金热处理前后的 SEM 照片 Fig.14 SEM images of SLMed AlSi10Mg alloy before (a) and after heat-treatment at 450 ℃ (b), 500 ℃ (c), and 550 ℃ (d) for 2 h^[77]

基体逐渐析出并形成了孤立、粗化的 Si 颗粒,同时提高 了 Al 基体的活性,导致 Al 基体周围区域发生更严重的 腐蚀,表现为热处理样品较大的腐蚀电流密度,较低的 腐蚀电位较小膜电阻和电荷转移电阻。

综上可以发现,不同于铸态组织,SLM 工艺下的共 晶 Si 的含量、形态和分布对腐蚀行为有重要影响。Si

含量的升高有助于提高共晶 Si 网络的连续性,从而提高 耐腐蚀性; XZ 平面水平放置花生壳状的 Si 壳有助于腐 蚀产物及时排出,降低了 Si 壳破裂的可能性,从而表现 出优于 XY 面的耐腐蚀性; 熔池边缘通常成为优先腐蚀 区域,归因于该处较低的 Si 固溶度和热影响区 Si 壳的 不连续性; 热处理温度在 300 ℃时 Si 网络开始破裂并表 现出比 400 ℃更差的腐蚀性能,归因于在 400 ℃下共晶 Si 颗粒分布的均匀性。因此,若能实现对共晶 Si 形态和 分布的调控,将会有效提升合金的耐蚀性,这将依赖于 对工艺参数和后续热处理制度的进一步探究。

值得注意的是,目前尚未检测到 SLM 制备的 Al-Si 合金中析出的 Mg₂Si 相和含 Fe 的杂质相,这可能是 SLM 制备的 Al-Si 合金耐蚀性通常优于铸态的原因之一。因 此,需要进一步分析 SLM 过程和后续热处理过程中 Mg、 Fe 等金属间化合物对腐蚀行为的影响。

3 结果与展望

有别于传统铸态 Al-Si 合金, SLM 线、面、体的激光 扫描成型方式使得合金内部存在大量微观冶金缺陷,如 粗糙的表面、气孔、未熔合粉末等,这些缺陷会造成侵 蚀液的富集,极易引起点蚀。高冷却速率、高温度梯度 和热循环作用导致的跨尺度微观组织特征使得共晶 Si 的含量、形态和分布成为影响腐蚀的关键因素,同时热 处理对合金共晶 Si 相的影响显著。因此,需要选择合理 的工艺参数和热处理制度以提升合金的耐腐蚀性能。

大量研究表明, SLM 成形 Al-Si 合金的耐蚀性与传 统制造合金相似或更高;与原始样品相比,经喷丸、抛 光后处理可有效降低合金的表面粗糙度,同时有利于氧 化膜的形成,从而使耐蚀性提高;熔池边界被确定为腐 蚀开始和进一步传播的脆弱地点,样品中存在相当连续 的 Si 网络可以防止腐蚀深入基体;热处理会导致 Si 网 络的断裂和 Si 颗粒的析出与球化,Si 网络的破坏会使腐 蚀更深地浸透到材料中,而大的 Si 颗粒阻碍了致密氧化 膜的形成,同时作为大的阴极,增加了电偶腐蚀驱动力, 进而使合金耐蚀性降低。

综上所述,通过对目前报道文献的分析和总结,发现 SLM 工艺下 Al-Si 合金腐蚀行为的研究还存在一些不足,需要未来进一步的研究改善:

 激光功率、扫描速度、粉层厚度、光源半径、扫描策略等工艺参数的选择可以极大程度影响打印工件的 冶金缺陷和微观组织。目前的研究中工艺参数较为固定, 需要系统研究工艺参数对于腐蚀行为的影响,建立工艺 参数-微观组织/冶金缺陷-腐蚀行为之间的联系。

2) 成形件的表面粗糙度对耐蚀性有很大影响,一般来说,与原始样品相比,经过喷丸、机械抛光处理后的样品耐蚀性会提高,然而,还需进一步研究其它后处理工艺(如电解抛光)下样品的腐蚀性能以及对合金腐蚀行为的影响。

3) Mg₂Si 等金属间化合物对腐蚀行为有显著影响,因此,需要进一步量化研究 SLM 过程和后续热处理过程中 Mg₂Si 相、富 Fe 相等其它析出相对腐蚀行为的影

响规律。

4) 研究范围和环境需要进一步扩大。类比传统制造合金腐蚀研究的其它方面,晶间腐蚀和剥落腐蚀等研究尚未展开;需要进一步研究在气体环境下的腐蚀行为, 比如盐雾环境中的腐蚀性能。

5) 元素改性对合金耐蚀性的影响很大,但关于这 方面的研究非常有限,因此还需要扩展研究合金的种类。

参考文献 References

- [1] Gao Qingwei(部庆伟), Zhao Jian(赵健), Shu Fengyuan(舒凤远)
 et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2019, 47(11): 32
- [2] Kenevisi M S, Yu Y F, Lin F. Materials Science and Technology[J], 2021, 37(9): 805
- [3] Fiocchi J, Tuissi A, Biffi C. Materials and Design[J], 2021, 204: 109651
- [4] Deng Yunlai(邓运来), Zhang Xinming(张新明). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 2115
- [5] Gu Dongdong(顾冬冬), Zhang Hongmei(张红梅), Chen Hongyu(陈洪宇) et al. Chinese Journal of Lasers(中国激光)[J], 2020, 47(5): 0500002
- [6] Chu Fuzhong(褚夫众), Zhang Xi(张 曦), Huang Wenjing(黄文 静) et al. Materials Reports(材料导报)[J], 2021, 35(11): 11111
- [7] Ma Rulong(马如龙), Peng Chaoqun(彭超群), Wang Richu(王日初) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(12): 2773
- [8] Martin J H, Yahata B D, Hundley J M et al. Nature[J], 2017, 549(7672): 365
- [9] Chang Tianxing(常天行), Liu Bin(刘彬), Fang Xuewei(方学伟) et al. Aerospace Materials and Technology(宇航材料工艺)[J], 2022, 52(2): 76
- [10] Rometsch P A, Zhu Y M, Wu X H et al. Materials and Design[J], 2022: 110779
- [11] Wang W L, Liu W Q, Yang X et al. Journal of Materials Science and Technology[J], 2022, 119: 11
- [12] Wang W L, He L, Yang X et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 868: 159107
- [13] Wang W L, Yang X, Wang K K et al. Materials Today Communications[J], 2021, 28: 102517
- [14] Zhao Chunling(赵春玲), Li Wei(李 维), Wang Qiang(王 强) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2021, 50(8): 2841
- [15] Bai Yuchao(白玉超), Yang Yongqiang(杨永强), Wang Di(王 迪) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料

与工程)[J], 2018, 47(3): 1007

- [16] Zhang J L, Song B, Wei Q S et al. Journal of Materials Science and Technology[J], 2019, 35(2): 270
- [17] Zhao L, Santos M J G, Ding L P et al. Materials Science and Engineering A[J], 2019, 764: 138210
- [18] Wu H, Ren Y J, Ren J Y et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 873: 159823
- [19] Hastie J C, Kartal M E, Carter L N et al. Materials Characterization[J], 2020, 163: 110225
- [20] Liu Xihe(刘西河), Zhao Congcong(赵聪聪), Zhou Xin(周 鑫) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2019, 48(5): 1637
- [21] Patakham U, Palasay A, Wila P et al. Materials Science and Engineering A[J], 2021, 821: 141602
- [22] Lv Hongwei(吕洪伟), Zhang Zhijie(张志杰), Luo Jinjie(罗金杰) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2023, 52(3): 1087
- [23] Li X G, Zhang D W, Liu Z Y et al. Nature[J], 2015, 527(7579):441
- [24] Li Ni(李 妮). Thesis for Master(硕士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021
- [25] Cui Xiaoming(崔晓明), Meng Chuang(孟 闯), Shi Bo(石 博) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2022, 51(7): 2529
- [26] Kong D C, Dong C F, Ni X Q et al. npj Materials Degradation[J], 2019, 3(24)
- [27] Lefebvre W, Rose G, Delroisse P et al. Materials and Design[J], 2021, 197: 109264
- [28] Wang W L, Yang X, Wang K K. Materials Characterization[J], 2022, 189: 111980
- [29] Sander G, Tan J, Balan P et al. Corrosion[J], 2018, 74(12): 1318
- [30] Ng C C, S M M, Man H C et al. Virtual and Physical Prototyping[J], 2010, 5(1): 13
- [31] Liu C, Zhang M, Chen C J. Materials Science and Engineering A[J], 2017, 703: 359
- [32] Wang D, Wu S B, Fu F et al. Materials and Design[J], 2017, 117: 121
- [33] Simonelli M, Tuck C, Aboulkhair N T et al. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2015, 46(9): 3842
- [34] Khairallah S A, Anderson A T, Rubenchik A et al. Acta Materialia[J], 2016, 108: 36
- [35] Khairallah S A, Martin A A, Lee J R I et al. Science[J], 2020, 368(6491): 660
- [36] Shrestha S, Chou K. Manufacturing Letters[J], 2022, 32: 19
- [37] Wei H L, Mukherjee T, Zhang W et al. Progress in Materials

Science[J], 2021, 116: 100703

- [38] Tang C, Tan J L, Wong C H. International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2018, 126: 957
- [39] Zheng M, Wei L, Chen J et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 11: 392
- [40] Zhang B, Seede R, Xue L et al. Additive Manufacturing[J], 2021, 46: 102018
- [41] Hamza H M, Deen K M, Khaliq A et al. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences[J], 2022, 47(1): 46
- [42] Aboulkhair N T, Simonelli M, Parry L et al. Progress in Materials Science[J], 2019, 106: 100578
- [43] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S et al. Progress in Materials Science[J], 2018, 92: 112
- [44] Zhao L, Song L B, Santos M J G et al. Additive Manufacturing[J], 2022, 56: 102914
- [45] Ao X H, Xia H X, Liu J H et al. Materials and Design[J], 2020, 185: 108230
- [46] DebRoy T, Mukherjee T, Wei H L et al. Nature Reviews Materials[J], 2021, 6(1): 48
- [47] Prashanth K G, Eckert J. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 707: 27
- [48] Rubben T, Revilla R I, De G I. Corrosion Science[J], 2019, 147: 406
- [49] Zhou L, Mehta A, Schulz E et al. Materials Characterization[J], 2018, 143: 5
- [50] Thijs L, Kempen K, Kruth J P et al. Acta Materialia[J], 2013, 61(5): 1809
- [51] Brandl E, Heckenberger U, Holzinger V et al. Materials and Design[J], 2012, 34: 159
- [52] Li X P, Wang X J, Saunders M et al. Acta Materialia[J], 2015, 95:74
- [53] Van C P, Samaee V, Thijs L et al. Scientific Reports[J], 2021, 11(1): 1
- [54] De D J, Conde A, Gardon M et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2022, 18: 5325
- [55] Takata N, Kodaira H, Sekizawa K et al. Materials Science and Engineering A[J], 2017, 704: 218
- [56] Birbilis N, Buchheit R G. Journal of The Electrochemical Society[J], 2005, 152(4): 140
- [57] McCafferty E. Corrosion Science[J], 1995, 37(3): 481
- [58] Liu Y, Cheng Y F. Journal of Applied Electrochemistry[J], 2011, 41(2): 151
- [59] MacDonald D D. Electrochimica Acta[J], 2011, 56(4): 1761
- [60] Pech-Canul M A, Pech-Canul M I, Bartolo-Pérez P et al. Electrochimica Acta[J], 2014, 140: 258

- [61] Natishan P M, O'Grady W E. Journal of the Electrochemical Society[J], 2014, 161(9): 421
- [62] Zeng F L, Wei Z L, Li J F et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2011, 21(12): 2559
- [63] Chen H W, Zhang C Q, Jia D et al. Metals[J], 2020, 10(1): 102
- [64] Leon A, Shirizly A, Aghion E. Metals[J], 2016, 6(7): 148
- [65] Leon A, Aghion E. Materials Characterization[J], 2017, 131: 188
- [66] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T et al. Journal of Materials Processing Technology[J], 2016, 231: 326
- [67] Fathi P, Mohammadi M, Duan X L et al. Journal of Materials Processing Technology[J], 2018, 259: 1
- [68] Brito C, Vida T, Freitas E et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 673: 220
- [69] Yang Y, Chen Y, Zhang J X et al. Materials and Design[J], 2018, 146: 239

- [70] Revilla R I, Liang J W, Godet S et al. Journal of the Electrochemical Society[J], 2017, 164(2): 27
- [71] Revilla R I, De G I. Journal of the Electrochemical Society[J], 2018, 165(13): 926
- [72] Chen Y, Zhang J X, Gu X H et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 747: 648
- [73] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T et al. Corrosion Science[J], 2019, 152: 101
- [74] Cabrini M, Calignano F, Fino P et al. Materials[J], 2018, 11(7): 1051
- [75] Wei P, Chen Z, Zhang S Z et al. Materials Characterization[J], 2021, 171: 110769
- [76] Gu X H, Zhang J X, Fan X L et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 803: 314
- [77] Gu X H, Zhang J X, Fan X L et al. Acta Metallurgica Sinica[J], 2020, 33(3): 327

Research Progress on Microstructure and Corrosion Behavior of Selective Laser Melted Al-Si Alloys

Guo Lintong¹, Wang Wenli¹, Yang Haiou², Liu Wenqiang³

(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(3. Institute of Engineering Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Al-Si alloys prepared by selective laser melting (SLM) have great potential in the development of aerospace materials customization and lightweight. However, the research of corrosion behavior affecting the life of SLM forming parts is still insufficient. Based on current literature reports, this paper analyzed the formation reasons for metallurgical defects and microstructure according to solidification characteristics in the SLM process. The corrosion mechanism of Al-Si alloy prepared by SLM was discussed. The effects of metallurgical defects, microstructure, and heat treatment on corrosion behavior were summarized. It is found that the relative density and surface topography (roughness) of the sample, as well as content, morphology, and distribution of eutectic Si exert important effects on corrosion performance. On this basis, it is pointed out that the existing technological parameters in the corrosion research of Al-Si alloy under the SLM process are not systematic, the effects of Mg, Fe, and other elements are ignored, and the research methods and scope are not perfect, and the future development direction is also stated. **Key words:** selective laser melting; Al-Si alloys; corrosion behavior; metallurgical defects; microstructure

Corresponding author: Wang Wenli, Ph. D., Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: wangwl@nwpu.edu.cn