

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.05.003

脉冲电沉积对低温气体渗氮及耐蚀性能的影响*

张国松¹, 崔洪芝¹, 张洪云², 温敬¹, 王珂¹, 王伟¹

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院 山东 青岛 266590; 2. 扎克(青岛)船用锅炉有限公司, 山东 青岛 266590)

摘要: 利用脉冲电沉积(PED)预处理, 在纯铁和45钢表面形成由厚度50 nm左右的片状结构组成的含Cr、Ni预处理层, 然后在480 ℃进行9 h气体渗氮。采用扫描电镜(SEM)和电子探针(EPMA)对预处理层和氮化层的表面形貌和成分进行表征, 采用X射线衍射(XRD)对氮化层进行物相分析, 结果表明: 通过脉冲电沉积预处理, 纯铁和45钢都实现了低温、快速气体渗氮。通过硬度测量及电化学方法测试表明, 脉冲电沉积预处理不仅提高了气体渗氮后纯铁及45钢表面硬度, 改善了脆性, 引入的Cr、Ni元素及Ni-Cr-Fe合金层还提高了氮化层的耐蚀性能。

关键词: 脉冲电沉积; 预处理层; 气体氮化; 低温; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)05-0024-10

Effects of Pulse Electro-deposition on the Low-temperature Gas Nitriding and Corrosion Resistance

ZHANG Guo-song¹, CUI Hong-zhi¹, ZHANG Hong-yun², WEN Jing¹, WANG Ke¹, WANG Wei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong; 2. SACCKE Qingdao Marine Boiler Co. Ltd., Qingdao 266590, Shandong)

Abstract: Using pulse electro-deposition (PED) pretreatment, a pretreatment layer composed by lamellar structure with a thickness of 50 nm, containing Ni and Cr was formed on the surface of iron and 45 steel. Then, the iron and 45 steel samples were gas-nitrided at 480 ℃ for 9 h. A field emission scanning electron microscope (SEM) and electron probe X-ray micro-analyzer (EPMA) were used to characterize the morphology and composition of the pretreatment layer and the nitrided layer. The structure of the nitrided layer was characterized by X-ray diffraction (XRD). Results show that iron and 45 steel achieve low-temperature rapid gas nitriding by this pretreatment. Through hardness measurement and electrochemical test, the pulse electrodeposition pretreatment not only improves the hardness and changes the brittleness of nitriding surface, but also ensures corrosion resistance because of the Ni-Cr-Fe alloy layer.

Keywords: pulse electro-deposition(PED); pretreatment layers; gas nitriding; low temperature; corrosion resistance

0 引言

1977年日本的高濂孝夫等^[1]研究了软氮化高频淬火复合热处理工艺, S38C等钢料软氮化高频淬火后, 氮化铁完全分解成新的物质, 表面硬度比单独的软氮化或淬火都要高, 并且氮的扩散速度增加。随着氮化复合技术不断发展, 席守谋等^[2-3]

对38CrMoAlA和40CrNiMoA钢激光淬火和氮化复合处理进行研究, 结果表明氮化再淬火复合处理工件性能优于单一处理工艺。2003年, 佟伟平等^[4-5]利用机械研磨表面纳米化技术与气体氮化复合, 开发出300 ℃低温纯铁氮化工艺, 随后结合表面纳米化技术又成功地在400 ℃实现了38CrMoAl

收稿日期: 2016-03-21; 修回日期: 2016-08-31; 基金项目: *国家自然科学基金(51272141); 国家高技术研究发展计划(863计划)(2015AA034404)

通讯作者: 崔洪芝(1965—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面改性; Tel: (0532) 8605 7922; E-mail: cuihongzhi1965@163.com

网络出版日期: 2016-09-30 13:53; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160930.1353.024.html>

引文格式: 张国松, 崔洪芝, 张洪云, 等. 脉冲电沉积对低温气体渗氮及耐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 24-33. ZHANG G S, CUI H Z, ZHANG H Y, et al. Effects of pulse electro-deposition on the low-temperature gas nitriding and corrosion resistance[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(5): 24-33.

气体氮化。卓多慧和葛利玲等^[6-7]分别研究了表面纳米化对低碳钢及40Cr钢气体渗氮行为影响, 20钢经过表面喷丸纳米化预处理可以提高扩散系数和 $\text{气-固传递系数}\beta$, 降低氮势门槛值, 使常规渗氮温度降低或者渗氮时间缩短; 采用超音速微粒轰击技术对40Cr钢经调质处理后进行单面表面纳米化, 该表面氮化物的温度可降至300℃左右。多种不锈钢等合金材料表面纳米化与离子氮化复合处理研究结果表明, 表面纳米结构层对氮化过程起到催渗作用, 促进氮化过程进行并降低氮化温度^[8-11]。J. Sun等^[12]利用表面自纳米化预处理技术实现了钛合金的低温氮化, 比传统钛合金氮化温度降低了250℃, 纳米结构层对渗氮起到促进作用, 降低氮化温度, 缩短氮化时间。

电沉积可以获得膜状、块状以及线状晶体材料。脉冲电沉积纳米晶体材料在硬度、磁饱和度和、电阻性能及耐蚀抗磨性等方面都显示出独特的性能^[13-16]。Rofagha等^[17]用极化曲线等方法研究表明镍纳米晶体比普通晶体材料具有优异的抗局部腐蚀性能。Ghaziof等^[18]研究了Zn-Ni复合 Al_2O_3 纳米颗粒电沉积涂层, 复合 Al_2O_3 后的Zn-Ni- Al_2O_3 层硬度高于Zn-Ni层。Sajjadnejad等^[19]在Zn纳米沉积层引入 TiO_2 纳米颗粒, TiO_2 纳米颗粒细化了沉积层晶粒, 提高了其硬度。Wang Y等^[20]的研究显示, 在Ni-W沉积层中引入 SiO_2 纳米颗粒, Ni-W- SiO_2 纳米沉积层的硬度提升, 但是 SiO_2 纳米颗粒使W含量降低, 直接导致沉积层耐蚀性降低。Edward等^[21]研究了CNTs对Co-W沉积层的性能影响, Juneghani等^[22]研究了Cr-SiC纳米颗粒沉积层的磨损耐蚀性能, Masoudi等^[23]指出 Al_2O_3 和SiC纳米颗粒共同提升了Ni沉积层的硬度及其耐磨性。作者所在课题组前期通过交流电电沉积自产生纳米结构层与气体氮化复合处理, 实现了45钢低温快速气体渗氮^[24]。渗氮主要是提高耐磨及疲劳强度, 致密的氮化物层是氮化层具有耐蚀性的前提^[25]。但氮化物层的脆性容易导致工件失效, 致使耐蚀氮化应用范围变窄^[26]。程义远等^[27]利用激光淬火预处理细化晶粒后氮化35CrMoA钢, 达到降低氮化物层脆性的目的。何美清等^[28-29]利用稀土催渗, 在较低温度下快速形成氮化物层, 改善白亮层结构, 达到降低脆性的效果。王泉等^[30]对304不锈钢表面首先进行表面机械研磨处理, 再在

350℃低温下进行离子渗氮, 可以获得一层厚度约3 μm的渗氮层, 其硬度高达925 HV_{0.05}。和未处理的试样对比, 自腐蚀电位升高了0.2 V, 自腐蚀电流降低了 $4.22\times10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但是无论如何优化工艺, 致密的氮化物层仍是耐蚀性能的保障。

Ni-Cr合金渗层能够提升金属材料的耐蚀性能^[31], 在前期研究基础上, 利用脉冲电沉积技术, 在纯铁及45钢表面形成含Cr、Ni预处理层, 再进行气体渗氮。分析预处理层和渗氮层的表面形貌及物相, 探索预处理工艺对气体氮化过程的影响机制; 通过分析其耐蚀性能, 评价了预处理工艺对气体渗氮性能的影响, 并对其机理进行分析。

1 材料及方法

1.1 试验材料

试验材料选用工业纯铁和45钢, 化学成分如表1, 45钢经过调质处理(850℃淬火, 600℃回火), 试验材料用线切割将试样加工成20 mm×15 mm×5 mm块状。试验前试样处理流程: 金相砂纸打磨→机械抛光→超声波除油→去离子水洗→8%盐酸酸洗→去离子水洗→酒精冲洗干燥。

表1 试验用纯铁和45钢化学成分

Table 1 Chemical compositions of iron and 45 steel (w / %)							
Materials	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
45 steel	0.46	0.25	0.68	0.03	0.03	0.15	0.2
Iron	0.003	0.016		0.01	0.01		

1.2 脉冲电沉积预处理

脉冲电沉积预(PED)处理原理详见文献[24], 采用SMD-60型脉冲电镀电源, 电解液组成如表2, pH为1~2。电解液温度30℃, 正负脉冲频率均为1 000 Hz、占空比0.2, 正负脉冲工作时间比0.65,

表2 电解液化学成分

Table 2 Chemical composition of the electrolyte	
Composition	Quantity
H ₃ BO ₃	0.20 mol/L
Deionized water	500 mL
DMF	500 mL
NaCl	0.45 mol/L
NH ₄ Cl	0.6 mol/L
FeCl ₂ ·6H ₂ O	0.05 mol/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.2 mol/L
CrCl ₃ ·6H ₂ O	0.7 mol/L

平均电流密度 $20\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，处理时间15~45 min。

1.3 气体渗氮

PED试样，经超声清洗、丙酮除脂干燥后与未预处理试样在 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行9 h气体渗氮，气体采用纯氮气，分解率为30%。

1.4 分析与测试

在传统的三电极体系中，利用PARSTAT2273型电化学工作站研究氮化表面在3.5%NaCl溶液中的电化学行为。试样为工作电极，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，金属铂片为辅助电极。电化学阻抗测量的扫描频率范围为 $10^{-2}\sim 10^4\text{ Hz}$ ，极化曲线的扫描范围 $-1\sim 1\text{ V}$ ，扫描速率为 10 mV/s 。

采用扫描电镜(FEI Nova Nanosem 450，加速电压为 10 kV)、电子探针(Electron Probe X-ray Microanalyzer, EPMA, JXA-8 230型)，对PED处理试样表面及氮化层形貌、成分进行分析。采用D/Max 2500PC型X射线衍射仪对氮化层表面进行物相分析，测试条件为工作电压 60 kV 、工作电流 40 mA 、扫描速度为 $4^{\circ}/\text{min}$ ，Cu靶辐射 $\lambda=1.540\text{ 60 nm}$ 。采用FM-700/SVDM4R型自动显微硬度计测试氮化层硬度及深度。

2 结果及分析

2.1 PED表面形貌及成分

图1为PED试样表面SEM形貌，纯铁经过15 min预处理后，晶粒表面刻蚀形成宽度约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 山脊状或柱状均匀排列的组织，晶界处形成均匀片状的组织(图1(a))。当处理时间达到45 min时，45钢表面被厚度约 50 nm 的片状预处理层覆盖(图1(b))，如图1(c)所示预处理层厚度约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。由此可知，在脉冲电流的作用下，晶界交汇处首先形成新的组织结构，晶粒内部表面被刻蚀，随着处理时间的增加，新出现的组织结构沿着晶界延伸生长，逐步向晶粒表面延伸，最终在整个表面形成由厚度 50 nm 左右片状结构组成的处理层。

PED 45钢表面EDS分析结果表明，Cr元素的含量在18.25%，Ni元素含量在4.35%，Cr元素的含量达到了奥氏体不锈钢要求。O元素主要是微纳结构表面性质活跃，氧化作用产生。图2为45钢PED表面面扫图，结果显示PED引入的Cr分布相对均匀，Ni元素有部分团聚现象。在Cr分布多Ni少的区域，O分布相对较多，这是由于Cr易于氧化形成 Cr_2O_3 ，也是不锈钢耐蚀的主要机制。

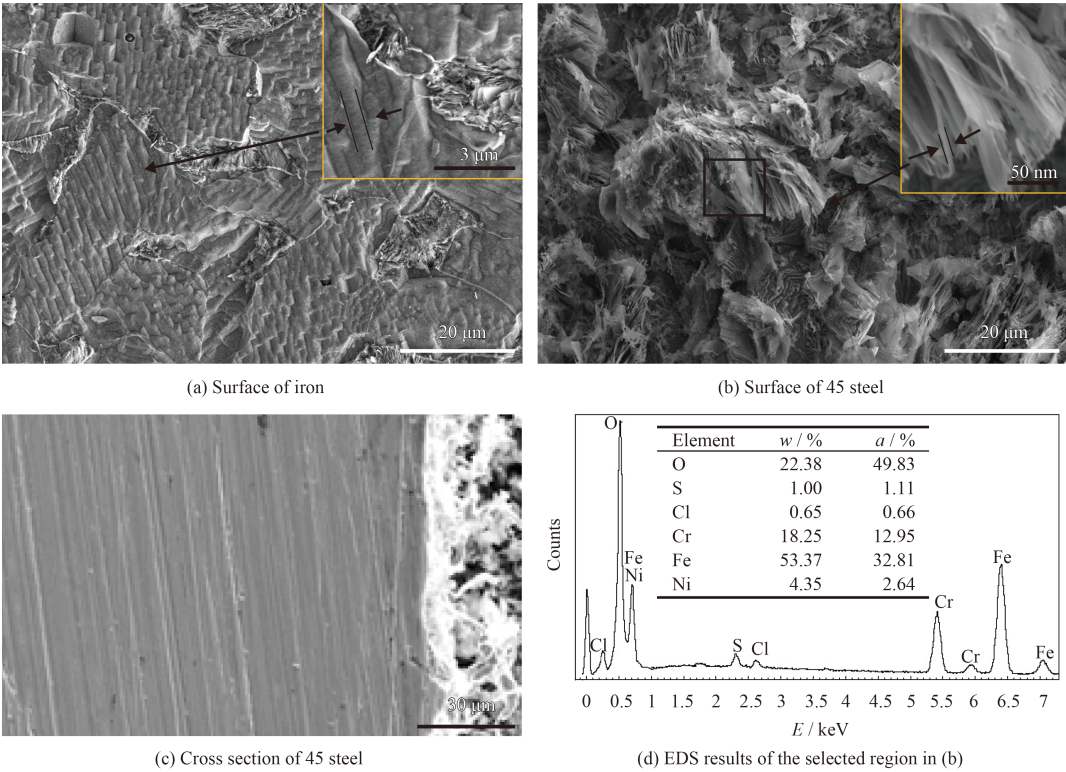


图1 脉冲电沉积预处理试样的SEM形貌及EDS分析结果
Fig. 1 Morphologies of the samples by PED treatment and EDS results

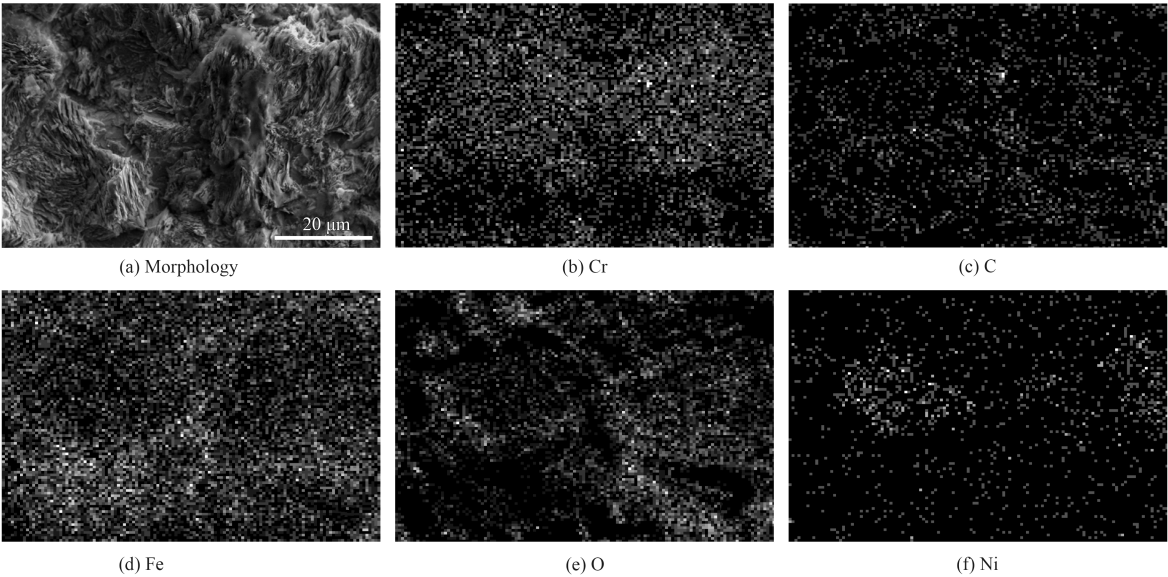


图 2 脉冲电沉积预处理45钢表面EDS面扫描

Fig. 2 EDS mapping of 45 steel surface by PED treatment

2.2 氮化层表面形貌及成分

PED渗氮45钢表面较未处理试样平整，未处理试样渗氮表面出现剥落现象(图3)，预处理表面Cr、Ni元素含量明显高于未处理试样，渗氮前后表层Cr含量变化不大，Cu元素为电沉积夹具引入。

2.3 氮化层截面分析

图4为纯铁和45钢氮化前后的截面形貌。并对渗氮45钢截面进行了WDS线扫描分析(见图5)。图4(a)(b)为纯铁氮化试样截面组织，从左到右依次是镶嵌材料、渗氮层和基体，腐蚀深度从表层

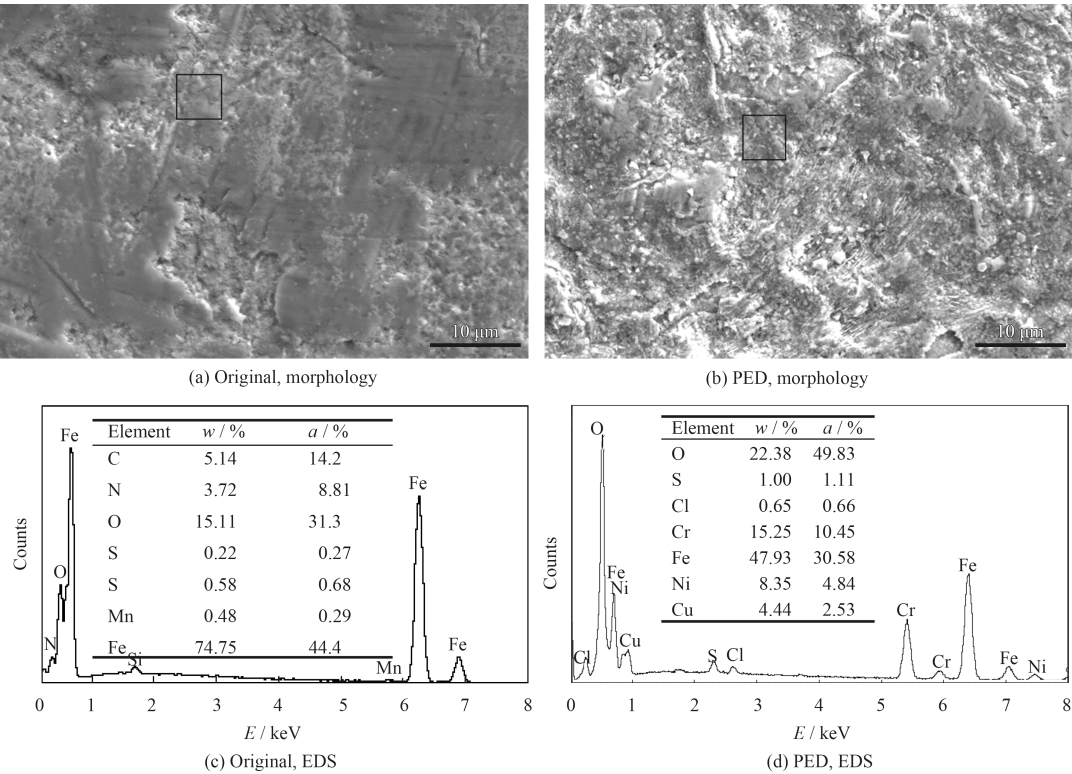


图 3 氮化45钢表面形貌及EDS分析结果

Fig. 3 Morphology and EDS results of 45 steel by nitriding

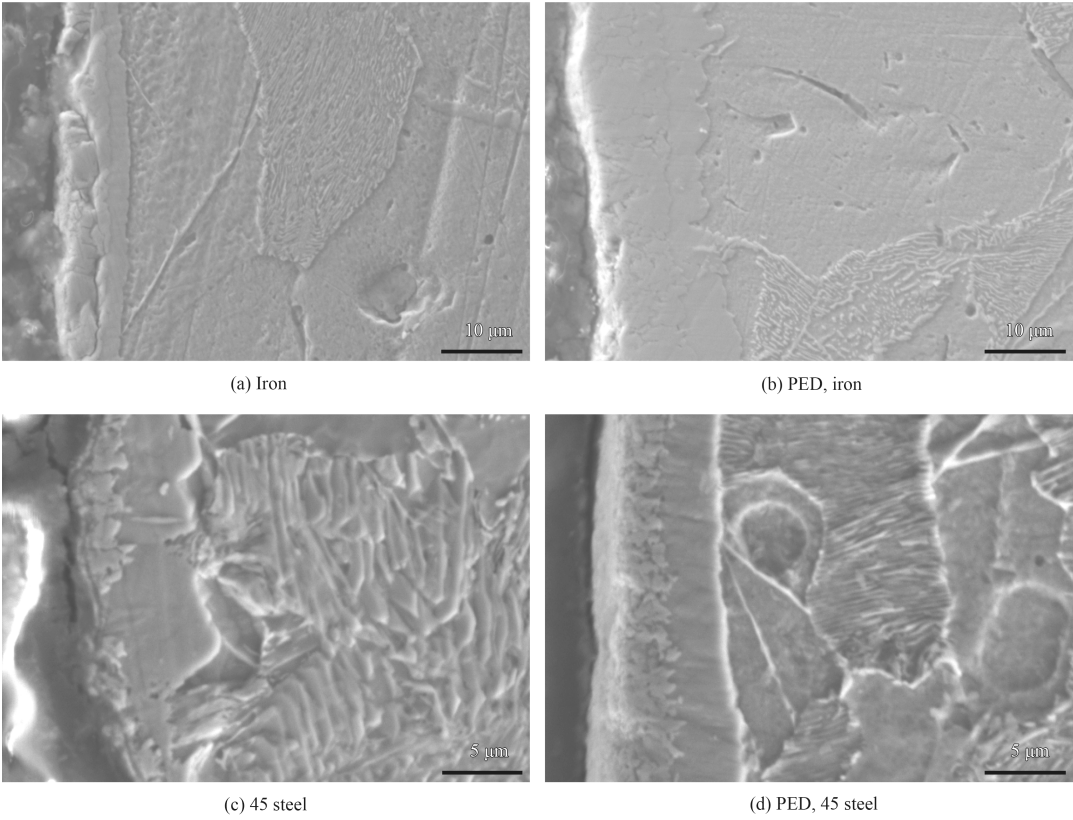


图 4 渗氮后样品的截面形貌

Fig. 4 Cross section morphologies of the samples after nitriding

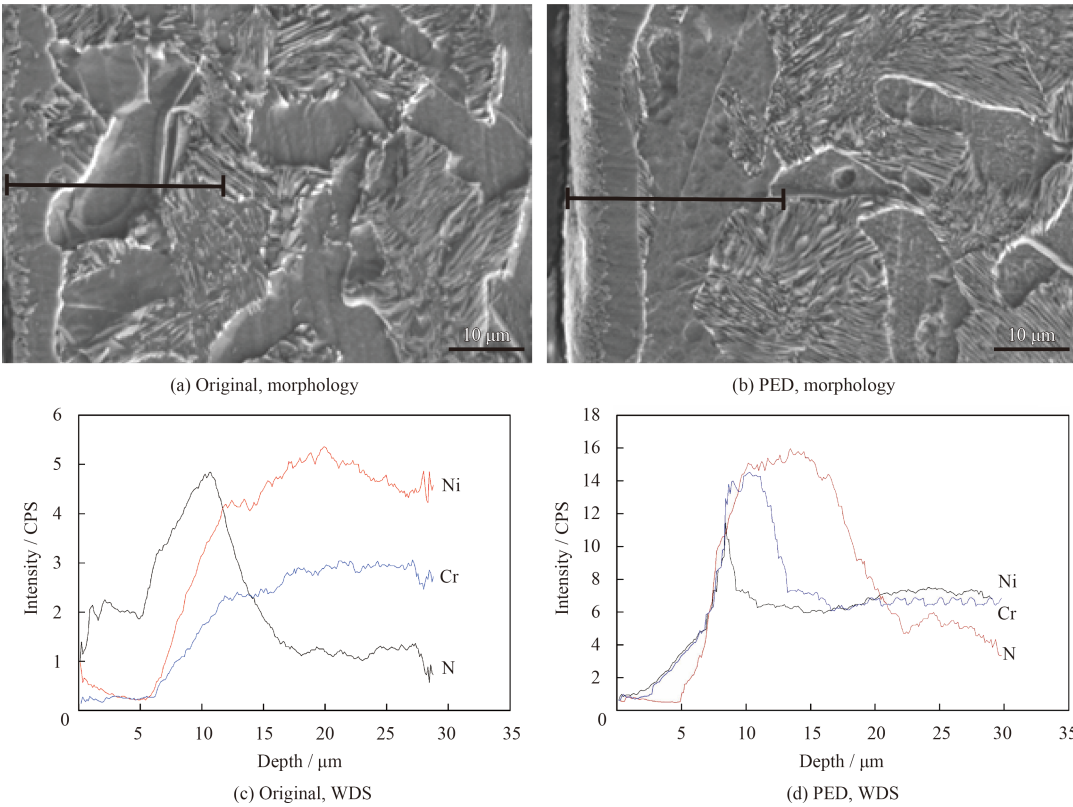


图 5 渗氮45钢截面形貌及WDS分析结果

Fig. 5 Morphology and WDS results for the cross section of 45 steel by nitriding

由外向内逐渐增加。PED氮化纯铁试样表面出现不致密的化合物层(图4(b)), 而未处理试样表面化合物层较浅, 说明PED促进了氮化物的形成。图4(c)(d)为氮化45钢试样截面组织, PED氮化45钢表面出现了2~3 μm 厚的不连续化合物层, 从表层到基体10 μm 深度其腐蚀损失量比原始氮化试样小得多, 说明PED氮化45钢耐腐蚀性能优于未处理氮化试样。

如图5所示, 未处理45钢渗氮后, 氮元素从试样表面到基体减少梯度大, 在扩散区只延伸到距离表面10 μm 左右深度(图5(a)(c))。图5(d)为PED渗氮45钢截面WDS线扫描分析结果, 氮元素含量在距表层5~12 μm 的范围内几乎保持不变且含量与未处理试样相比有较大提高, 扩散区延伸到距表层20 μm 的深度。Cr元素在表层5 μm 范围内含量较高, 没有明显的扩散现象。PED渗氮45钢无论是氮化物层厚度还是扩散区深度都高于未处理试样。

2.4 氮化层深度及硬度

图6为渗氮45钢氮化层硬度分布曲线, PED试样表面硬度比未预处理试样略高。在20~30 μm 深度PED试样硬度保持较好, 保持500 $\text{HV}_{0.05}$, 而未处理氮化试样在25 μm 深度处硬度降低到400 $\text{HV}_{0.05}$ 以下。深度达到50 μm 左右时, 未预处理试样硬度降到材料本体硬度。而PED试样深度达到70 μm 后才接近降到材料本体硬度。PED试样硬度梯度变化平缓, PED氮化45钢扩散区比未处理氮化试样深, 说明PED加快了氮元素在45钢中扩散。

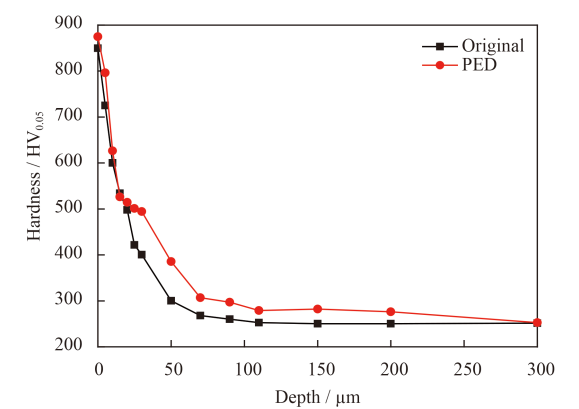


图 6 45钢氮化层硬度分布曲线

Fig. 6 Variations of microhardness along the depth of nitriding layer on 45 steels

2.5 氮化层物相分析

根据EDS分析结果, 通过XRD分析测试确定

氮化层物相。图7(a)为纯铁试样氮化XRD分析结果, 未处理及PED试样氮化后表层都出现了 ϵ 相(Fe_3N 和 Fe_2N)。PED试样出现 γ' 相(Fe_4N), 未处理氮化试样 γ' 相峰非常弱, PED试样 ϵ 相向 γ' 相转变的能力强。另外, 未处理纯铁氮化试样出现了较强的 Fe_3O_4 峰, PED试样氮化表面出现了Ni-Cr-Fe合金以及Cr的氧化物衍射峰, 渗氮没有破坏预处理形成的Ni-Cr-Fe合金层。氮化45钢的XRD分析结果如图7(b)所示, 未处理45钢氮化表面出现了 ϵ 相(Fe_3N), 而PED试样氮化后表面 ϵ 相由 Fe_3N 和 Fe_2N 共同组成, 说明PED试样表面形成氮化物的能力增强, PED促进了氮化的进行。PED氮化45钢表面还检测出了Ni-Cr-Fe合金(304)及少量的CrN相, CrN的出现说明有Cr析出。

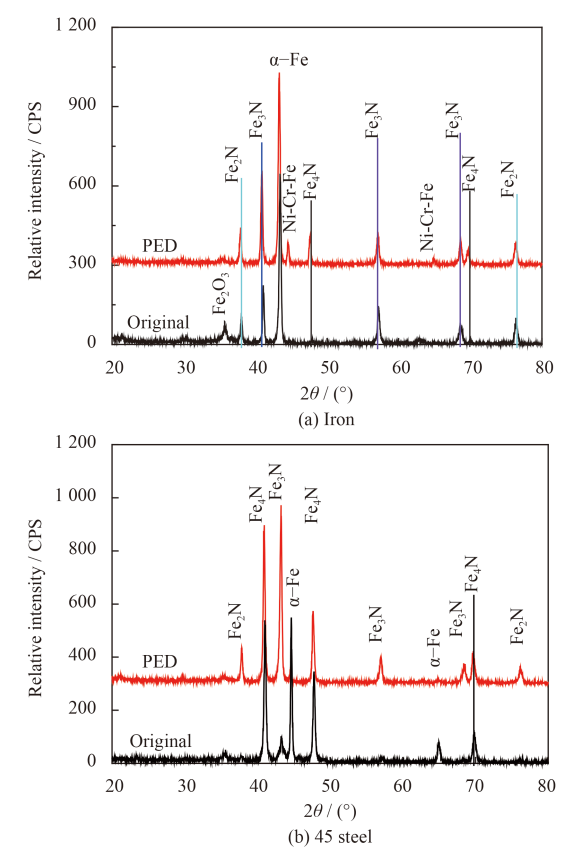


图 7 渗氮表面XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of the nitriding surface

2.6 氮化层的电化学性能

氮化层的电化学性能主要通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱来表征。图8是纯铁氮化后在3.5 %的NaCl溶液中的动电位极化曲线, 未处理氮化试样存在二次钝化现象, 但当电位增加到-0.2 V时, 自腐蚀电流开始增加, 腐蚀严重(图8(a))。

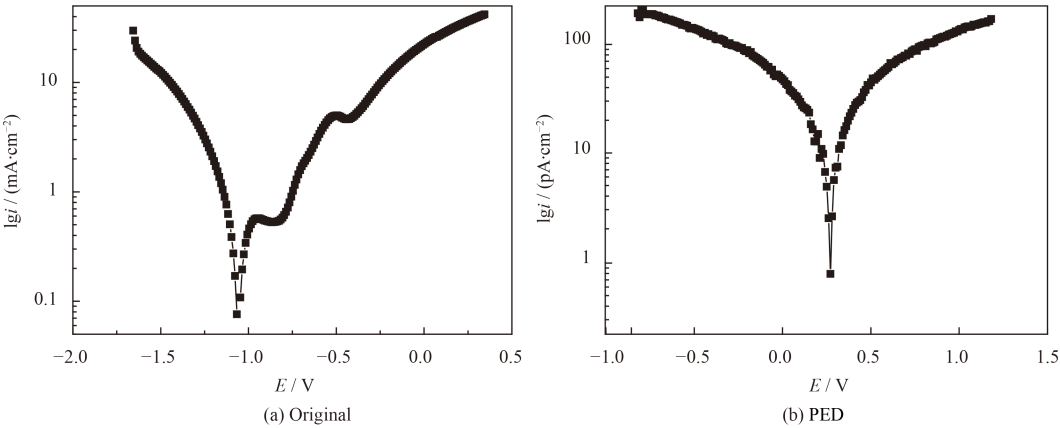


图 8 纯铁氮化层在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig. 8 Polarization curves for the nitriding iron surface in 3.5% NaCl solution

图8(b)为PED氮化纯铁试样极化曲线，没有明显的钝化现象，但是自腐蚀电流小且增加平缓。表3为拟合出来的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度，PED氮化试样的自腐蚀电位比原始氮化试样提高了1.4 V左右，自腐蚀电流密度减小了5个数量级，结合氮化后试样截面金相图，PED纯铁渗氮耐腐蚀性能好。从PED渗氮纯铁截面图看，渗氮后试样表面没有形成致密的氮化物层，但是其腐蚀电位高和自腐蚀电流低5个数量级，耐蚀性能提高明显，分析其主要原因是电沉积引入的Cr、Ni以及形成的Ni-Cr-Fe金属化合物。

图9是氮化45钢在3.5%NaCl溶液中的动电位极

表 3 渗氮试样在3.5%NaCl溶液中的极化曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of the polarization curves of nitriding surface in 3.5% NaCl solution

Sample	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Iron	-1.025 5	2.708×10^{-6}
PED-iron	0.367 1	1.215×10^{-11}
45 steel	-1.098 8	1.646×10^{-4}
PED-45 steel	-1.021 5	$7.091 5 \times 10^{-5}$

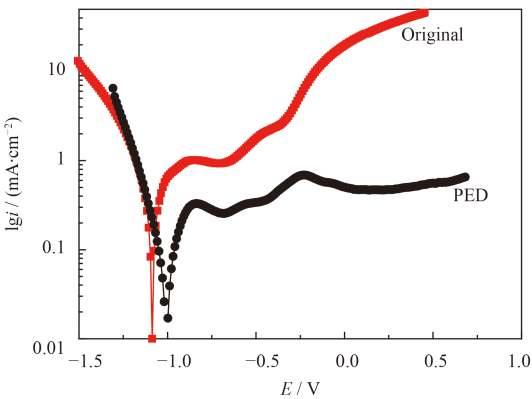


图 9 氮化45钢在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig. 9 Polarization curves for nitriding 45 steel in 3.5% NaCl solution

化曲线，PED氮化试样有两次钝化过程，当电位达到-0.25 V是进入二次钝化区，自腐蚀电流有下降趋势并且保持性好。拟合出来的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度显示(表3)：两试样自腐蚀电位基本相同，但是PED氮化试样的自腐蚀电流密度降低到未处理氮化试样的1/2，PED氮化试样耐蚀性增强。图10、11是氮化45钢的电化学阻抗谱测试

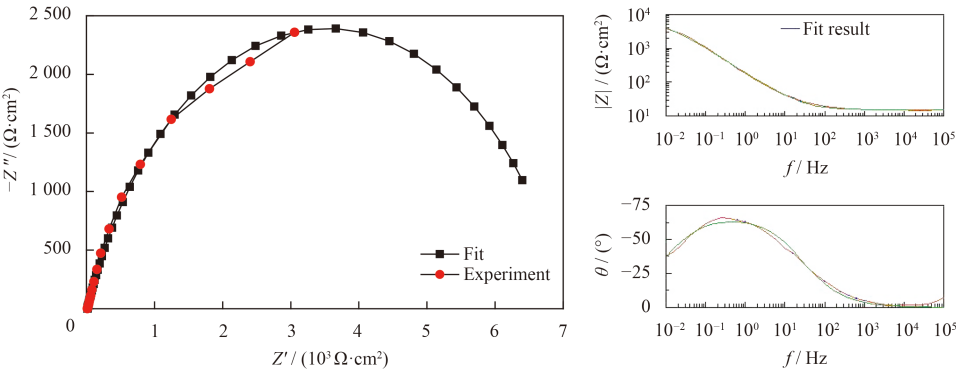


图 10 脉冲电沉积预处理氮化45钢电化学阻抗谱

Fig. 10 Electrochemical impedance spectroscopy of the PED 45 steel surface by nitriding

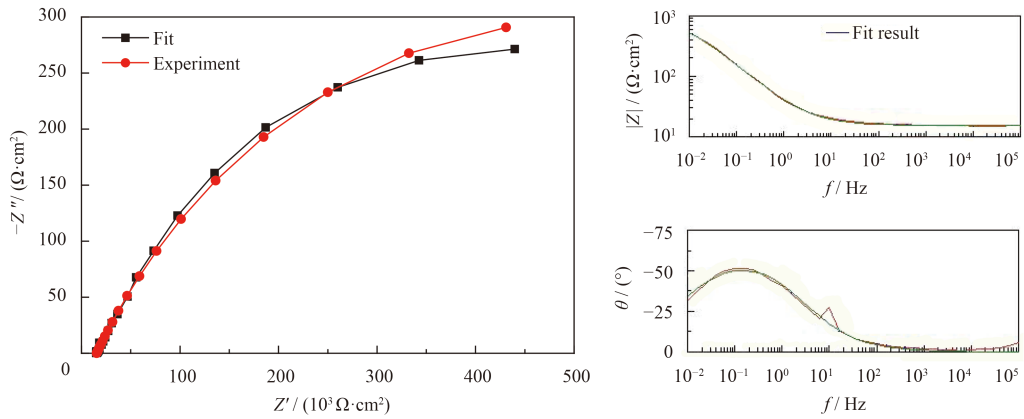


图 11 氮化45钢电化学阻抗谱

Fig. 11 Electrochemical impedance spectroscopy of the 45 steel by nitriding

结果, 图12为其等效电路, 拟合曲线与试验曲线重叠较好。表4为氮化45钢的电化学阻抗拟合参数, R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为表层电荷转移电阻, 参数显示溶液电阻 R_s 几乎相同, 而PED氮化试样表层电荷转移电阻 R_{ct} 为7 222 Ω/cm^2 , 是未处理试样氮化表层电荷转移电阻1 060 Ω/cm^2 的7倍。电荷的转移电阻越大, 代表其耐蚀性越好^[27], 结合动电位极化曲线分析, 经PED氮化45钢耐蚀性能优于直接氮化。与PED纯铁氮化结果一样, PED氮化45钢试样表面也没有形成致密的氮化物层, 其耐蚀性的提高同样也是电沉积引入的Cr、Ni以及形成的Ni-Cr-Fe金属化合物。

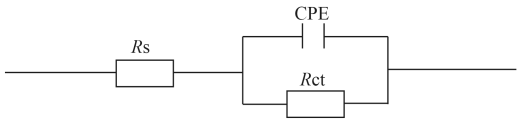


图 12 氮化45钢在3.5%NaCl溶液中的等效电路

Fig. 12 Equivalent circuit of the 45 steel by nitriding in 3.5% NaCl solution

表 4 氮化45钢电化学阻抗拟合参数

Table 4 Electrochemical impedance parameters for 45 steel by nitriding

Sample	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Original	15.51	0.008 67	0.685	1 060
PED	15.27	0.001 32	0.754	7 222

3 讨 论

硬度检查显示PED氮化45钢的扩散区比原始试样深30 μm , 说明PED预处理能在低温下促进氮化物形成, 同时使N离子扩散速度增快。在480 $^{\circ}\text{C}$ 实现快速气体渗氮其主要原因有两个方面: 一是PED试样表面形成由50 nm厚片状结构组成的Cr-

Ni-Fe合金结构层, 增加了对N离子的吸附能力, 同时倍增的晶界为N离子的扩散提供了更多的通道^[3-4]; 另外, 微纳结构层额外储存的活化能, 减少了氮化物形成所需要的额外能量, 降低了氮化温度^[3-11]。二是引入的Cr元素是强氮化物形成元素, 对N离子的吸附也起到积极作用。

氮化纯铁和45钢截面SEM形貌显示PED试样氮化耐蚀区都比未处理试样宽, 通过电化学性能测试验证PED氮化纯铁和45钢的耐蚀性都有很大提升。特别是PED纯铁氮化层的自腐蚀电位与直接氮化相比提高了约1.4 V, 自腐蚀电流密度更是降低了5个数量级, 耐蚀性得到显著提高。PED氮化纯铁和45钢表层都出现了 ϵ 相, 但是没有形成致密的 ϵ 相化合物层, 其耐蚀性的提高是得益于PED。首先PED引入Cr、Ni并形成了Cr-Ni-Fe合金结构层, 促使在480 $^{\circ}\text{C}$ 低温环境实现快速气体渗氮。CrN衍射峰非常弱, Cr析出比较少, 从而不会导致表面贫Cr而降低其耐蚀性。其次PED 45钢表面产生的Cr-Ni-Fe不锈钢合金结构层二次钝化现象提升了其耐蚀性能。从PED氮化45钢试样动电位极化曲线看出, 在-0.2 V电位点出现了二次钝化, 二次钝化后随着电位的升高电流几乎能保持不变。曹楚南等研究表明304不锈钢在过钝化-二次钝化区内形成的表面膜有比一般正常的钝化区内生产的钝化膜更好的耐还原溶解能力^[3-2]。PED氮化45钢的耐蚀性能提升不如纯铁那么显著, 分析主要原因是45钢成分较纯铁复杂, PED氮化后的表面各成分之间可能产生电化学效应, 影响其耐蚀性能。

另外, PED渗氮45钢氮化层的 Fe_4N 衍射峰强度高于未处理试样, 说明PED能促进 ϵ 相向 γ' 相的

转变, 有利于改善氮化层的脆性。少量Cr析出形成CrN强化了渗氮层, 提高了其硬度。PED渗氮能降低氮化温度, 促进氮化速度, 在提高硬度、改善脆性的同时, 保证耐蚀性能。

4 结 论

(1) 经脉冲电沉积预处理(PED), 45钢表面被由50 nm厚片状结构组成的合金层覆盖, 倍增的晶界和预处理层储存的额外自由能加快了氮化速度, 降低了气体渗氮温度。

(2) 45钢PED低温快速气体氮化的耐蚀性不再依靠致密的氮化物层, Cr、Ni以及Ni-Cr-Fe合金层提高其耐蚀性能。

(3) Cr、Ni元素的引入可以促进渗氮层 ϵ 相到 γ' 相转变, 改善氮化层的脆性, 少部分CrN的形成强化了氮化表面, 提高其硬度。PED处理在提高表面硬度、改善脆性的同时, 保证耐蚀性能, 提升了处理工件的综合性能。

参考文献

- [1] 高濂孝夫, 等. 关于钢软氮化后高频淬火的基础研究[J]. 廖裕力译. 热处理, 1977, 17(3): 163-167.
TAKASE T, et al. Basic research on high frequency quenching of steel after soft nitriding[J]. Translated by Liao Y L. Heat Treatment, 1977, 17(3): 163-167 (in Chinese).
- [2] 席守谋, 张建国, 孙晓燕, 等. 38CrMoAlA钢激光淬火+氮化复合处理[J]. 中国激光, 2004, 31(6): 761-765.
XI S M, ZHANG J G, SUN X Y, et al. Laser quenching+nitriding compound treatment of 38CrMoAlA Steels[J]. Chinese Laser, 2004, 31(6): 761-765 (in Chinese).
- [3] 席守谋, 张建国, 孙晓燕, 等. 40CrNiMoA钢激光淬火+氮化复合处理[J]. 材料工程, 2003, 9: 44-47.
XI S M, ZHANG J G, SUN X Y, et al. Laser quenching+nitriding compound treatment of 40CrNiMoA Steels[J]. Journal of Materials, 2003, 9: 44-47 (in Chinese).
- [4] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Nitriding iron at lower temperature[J]. Science, 2003, (299): 686-688.
- [5] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(20): 4957-4963.
- [6] 卑多慧, 吕坚, 顾剑锋, 等. 表面纳米化预处理对低碳钢气体渗氮行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 19-26.
BEI D H, LU J, GU J F, et al. Effects of surface nanocrystallization pre-treatment on gas nitriding behavior of mild Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2002, 23(1): 19-26 (in Chinese).
- [7] 葛利玲, 路彩虹, 井晓天, 等. 40Cr钢表面纳米化对气体渗氮行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(5): 156-160.
GE L L, LU C H, JIN X T, et al. Effects of surface nanocrystallization pre-treatment gas-nitriding behavior of 40Cr steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(5): 156-160 (in Chinese).
- [8] SUN J, TONG W P, ZHANG H, et al. Evaluation of surface-modified 20CrMo by plasma nitriding coupled with ion sputtering and SMAT[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 213: 247-252.
- [9] KYUN T C, SONG K, SANG H H, et al. Surface hardening of shot peened H13 steel by enhanced nitrogen diffusion[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232: 912-919.
- [10] LI Y, WANG L, ZHANG D D, et al. The effect of surface nanocrystallization on plasma nitriding behaviour of AISI 4140 steel[J]. Applied Surface Science, 2010, 257: 979-984.
- [11] XI Y T, LIU D X, HAN D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 2577-2583.
- [12] SUN J, TONG W P, ZUO L, et al. Low-temperature plasma nitriding of titanium layer on Ti/Al clad sheet[J]. Materials & Design, 2013, 47: 408-415.
- [13] SHERIK A M, ERB U, PALUMBO G, et al. Deviations from hall-petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel[J]. Scripta Metall Mater, 1992, 27(9): 1185-1188.
- [14] YANASAKI T. High-strength nanocrystalline nickel-tungsten alloys produced by electro-deposition[J]. Galvanotechnik, 2000, 90: 2603-2606.
- [15] SABERK H, KOCH C C, FEDKIW P S. Pulse current electro-deposition of nanocrystalline zinc[J]. Material Science and Engineering, 2003, A341: 174-181.
- [16] YOUSSEF K M S, KDCH C C, FEDKIW P S. Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 51-63.
- [17] ROFAGHA R, LANGER R, EI-SHERIK A M, et al. The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel[J]. Scripta Metall Mater, 1991, 25(9): 2867-2872.
- [18] GHAZIOF S, GAO W. The effect of pulse electroplating on Zn-Ni alloy and Zn-Ni-Al₂O₃ composite coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 918-924.
- [19] SAJJADNEJAD M, GHORBANI M. Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 217-224.
- [20] WANG Y, ZHOU Q, LI K, et al. Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and

- corrosion resistance[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 79-84.
- [21] EDWARD ANAND E, NATARAJAN S. Effect of carbon nanotubes on corrosion and tribological properties of pulse-electrodeposited Co-W composite coatings[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 24: 128-135.
- [22] JUNE GHANI MA, FARZAM M, ZOHDIRAD H. Wear and corrosion resistance and electroplating characteristics of electrodeposited Cr-SiC nano-composite coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(7): 1993-2001.
- [23] MASOUDI M, HASHIM M, KAMARI HM. Characterization of novel Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings synthesized by co-electrodeposition[J]. *Apply Nanoscience*. 2013, 4(6): 649-656.
- [24] WANG J S, ZHANG G S, SUN J Q. Low temperature nitriding of medium carbon steel[J]. *Vacuum*, 2006, 80(8): 855-859.
- [25] 闫洪. 钢的渗氮新技术[J]. *四川冶金*, 1999, 21(6): 37-40.
- YAN H. The new nitriding technology of steel[J]. *Metal of SiChuan*, 1999, 21(6): 37-40 (in Chinese).
- [26] INGELGEM Y V, VANDENDAELA I, BROEKA A H. Influence of laser surface hardening on the corrosion resistance of martensitic stainless steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(27): 7796-7801.
- [27] 程义远, 王建国, 于永超, 等. 35CrMoA钢激光淬火/渗氮改性层脆性研究[J]. *热加工工艺*, 2012, 41(6): 176-179.
- CHENG Yi Y, WANG J G, YU Y C, et al. Brittle research of 35CrMoA steel in laser quenching/nitriding compound modified layer[J]. *Hot Working Technology*, 2012, 41(6): 176-179 (in Chinese).
- [28] 何美清, 黄新民, 刘岩. 稀土催渗对耐蚀氮化的影响[J]. *稀有金属快报*, 2007, 26(3): 26-30.
- HE M Q, HUANG X M, LIU Y. The effect of RE elements on corrosion resistance nitriding[J]. *Rare Metals Letters*, 2007, 26(3): 26-30 (in Chinese).
- [29] 刘运锦, 刘静, 陆旭锋. 38CrMoAlA钢稀土催渗真空氮化膜的耐蚀性能研究[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(4): 117-119.
- LIU Y J, LIU J, LU X F. Investigation on corrosion performance of rare earth catalyst of vacuum nitriding film on 38CrMoAlA steel[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(4): 117-119 (in Chinese).
- [30] 王泉, 付天琳, 张玲, 等. 表面机械研磨对304不锈钢渗氮组织性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(SI): 182-187.
- WANG X, FU TL, ZHANG L, et al. Effect of surface mechanical attrition treatment on microstructure and mechanical properties of 304 stainless steel nitriding[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36 (SI): 182-187 (in Chinese).
- [31] 黄俊, 吴红艳, 毕强, 等. 双辉等离子表面Ni-Cr合金渗层的组织及其耐蚀性能研究[J]. *材料工程*, 2010, 11: 79-83.
- HUANG J, WU H Y, BI Q, et al. Microstructure and corrosion resistance of Ni-Cr alloyed layer formed by double glow plasma surface metallurgy[J]. *Journal of Materials*, 2010, 11: 79-83 (in Chinese).
- [32] 宋光铃, 曹楚南, 林海潮. 不锈钢过钝化-二次钝化的研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1994, 14(3): 208-217.
- SONG G L, CAO C N, LIN H C. On the transpassivation-repassivation of type 304 stainless steel in high potential range[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1994, 14(3): 208-217 (in Chinese).

(责任编辑: 王鑫)