

# 粉末渗锌钢渗层的形成机理及影响因素研究进展

张潇华<sup>1</sup>, 于思荣<sup>2</sup>, 刘彦<sup>3</sup>, 房冉冉<sup>1</sup>, 郭丽娟<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学胜利学院 机械与控制工程学院, 山东 东营 257061; 2. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580; 3. 济宁学院 物理与信息工程系, 山东 济宁 273155)

**摘要:** 粉末渗锌工艺是一种热扩散表面改性技术, 将渗锌剂与钢构件在高温条件下接触, 利用原子扩散作用, 在构件表面形成一层合金保护层。作为一种工艺简单、环境友好的高效表面防腐处理工艺, 粉末渗锌技术可有效改善金属材料的耐磨、耐蚀和抗氧化等性能, 具有广泛的应用前景而备受研究者的关注。首先分析了粉末渗锌层的形成机理, 并重点讨论了渗层的组织结构; 然后, 综述了保温温度、保温时间以及合金元素等因素对渗层形成的影响。研究者发现, 升高温度和延长时间有益于渗层厚度的增加, 但要合理控制, 温度过高或时间过长不仅使渗层性能变差, 还会增加能耗和降低生产率。此外, 通过调整渗剂中合金元素的添加量以及种类, 能够改善渗锌层的性能, 但各类元素的最佳添加量以及其对渗层的改性机理还有待于进一步探究。目前, 粉末渗锌生产中存在效率低的问题, 在渗锌工艺中应用机械能助渗技术和纳米技术, 可有效提高渗锌效率、改善渗层性能。最后, 结合当前的研究现状, 对粉末渗锌工艺的研究方向进行了探讨。

**关键词:** 粉末渗锌工艺; 渗层组织; 渗层性能; 工艺因素; 研究进展

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0141-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.015

## Research Progress of Formation Mechanism and Influencing Factors of Sherardizing Coating on Steel

ZHANG Xiao-hua<sup>1</sup>, YU Si-rong<sup>2</sup>, LIU Yan<sup>3</sup>, FANG Ran-ran<sup>1</sup>, GUO Li-juan<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical and Control Engineering, Shengli College China University of Petroleum, Dongying 257061, China;

2. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

3. Department of Physics and Information Engineering, Jining University, Jining 273155, China)

**ABSTRACT:** Sherardizing process is a kind of thermal diffusion surface modification technology, which lets the sherardizing agent and steel parts contact at high temperature, and forms an alloy protective layer on the surface of the parts by the atomic

收稿日期: 2019-11-18; 修订日期: 2020-04-03

Received: 2019-11-18; Revised: 2020-04-03

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2019MEM020); 校级一般专项资助项目 (KY2018020); 国家级大学生创业创新训练项目 (S201913386007)

**Fund:** The Natural Science Foundation of Shandong Province of China (ZR2019MEM020), the Project of School Level Funding (KY2018020), Student's Platform for Innovation Training Program (S201913386007)

作者简介: 张潇华 (1990—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料失效与表面改性。

**Biography:** ZHANG Xiao-hua (1990—), Female, Master, Lecturer, Research focus: material failure and surface modification.

通讯作者: 于思荣 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料、表面工程。邮箱: yusr@upc.edu.cn

**Corresponding author:** YU Si-rong (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal materials, surface engineering. E-mail: yusr@upc.edu.cn

引文格式: 张潇华, 于思荣, 刘彦, 等. 粉末渗锌钢渗层的形成机理及影响因素研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 141-150.

ZHANG Xiao-hua, YU Si-rong, LIU Yan, et al. Research progress of formation mechanism and influencing factors of sherardizing coating on steel[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 141-150.

diffusion. As a simple, environmentally friendly and efficient surface anti-corrosion treatment process, the sherardizing process can effectively improve the wear resistance, corrosion resistance and oxidation resistance of metal materials, et al, and has received attention of researchers due to broad application prospects. The formation mechanism of powder zinc layer was analyzed, and the structure of the layer was emphatically discussed. Then, the influence of temperature, time and alloy elements on the formation of zinc layer was summarized. Researchers have found that prolonging the holding temperature and time is beneficial to the increase of the thickness of the layer, but should be controlled reasonably. Too high temperature or too long time not only makes the performance of the layer worse, but also increases the energy consumption and reduces the productivity. What's more, the properties of zinc layer can be improved by adjusting the amount and kinds of alloying elements. However, the optimum addition amount of various elements and the modification mechanism of the elements on coating need to be further explored. Due to the low efficiency of powder zinc process, mechanical energy and nanotechnology can be applied to the sherardizing process to effectively improve the efficiency of the process and the performance of zinc layer. Finally, based on the current research situation, the research direction of the sherardizing process is discussed.

**KEY WORDS:** sherardizing progress; coating structure; coating properties; technological factors; research progress

现代工业的发展,离不开金属材料的支撑。然而,每隔 90 s,全球范围内约有 1 吨钢铁遭到腐蚀破坏<sup>[1]</sup>。有关调查表明,每年因金属腐蚀造成的损失占各国 GDP 的 3%左右,例如:美国在 2001 年的腐蚀成本占 GDP 的 3.1%左右;我国在 2014 年的腐蚀成本约为 GDP 的 3.34%。金属腐蚀不仅造成材料失效和经济损失,还会诱发安全隐患,甚至造成灾难性事故,如 2013 年青岛“11·22”输油管道爆炸事故、2014 年台湾高雄燃气爆炸事故等<sup>[2]</sup>。因此,为延长材料使用寿命、节约经济和资源成本、降低事故发生率,以促进现代工业的发展,采取有效的防腐技术对金属材料进行保护意义重大。

在材料表面涂镀金属保护层可避免基体与腐蚀介质间的直接接触,是有效的防腐措施之一,主要包括阴极性涂层保护法和阳极性涂层保护法两种方法。当涂层的完整性遭到损坏时,若采用阴极性涂层保护法,因电偶腐蚀作用,涂层反而加剧基体腐蚀,导致保护功能丧失;而阳极性涂层因具有“牺牲”的特性,能够继续保护基体免遭腐蚀破坏。所以,采用阳极性涂层保护法是应用最为广泛的防腐技术<sup>[3]</sup>。

金属锌因具有良好的耐蚀性、较负的电极电位、较强的粘附性以及易于涂覆等特点,是比较理想的阳极性涂层材料。现已研发了多种锌涂层制备工艺,如电镀锌、热喷涂锌、粉末渗锌以及热浸镀锌等。其中,粉末渗锌技术因工艺简单、环境友好且耗锌量低而备受工程界青睐。渗锌层均匀致密、无氢脆、附着性好,可明显改变基体材料的耐蚀、耐磨、耐氧化和抗冲击等使用性能<sup>[1,4-6]</sup>。目前,渗锌件已在电力、桥梁、交通、石化等领域得到应用<sup>[7-9]</sup>。

目前,现有文献对粉末渗锌层的形成机理、渗层组成相以及相关影响因素等方面的讨论较少,因此本文综述了目前较为普遍的学术观点,并对渗锌技术的研究方向进行了展望,以期对该领域的研究提供借鉴和参考。

## 1 渗锌层形成机理及组织结构

粉末渗锌工艺是将包埋钢铁等工件的渗锌剂(其中,渗剂一般由供锌剂、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 等活化剂和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等填充剂组成)加热到一定温度,通过原子热扩散作用,在金属表面形成 Fe-Zn 保护层的表面改性技术。钢铁表面形成的渗锌层比较致密、结构完整,呈条带状与基体有明显的分界线<sup>[10]</sup>,如图 1 所示。渗层中 Zn、Fe 元素的浓度分布如图 2 所示,从渗层表面到基体,Zn 含量缓慢下降,Fe 含量缓慢上升,两者的含量在渗层-基体的界面附近发生急剧变化。少量的 Zn 原子扩散到基体中,因而 Fe 的向外扩散伴随着 Zn 的向内扩散<sup>[9,11-12]</sup>。因此,Zn-Fe 合金层是由渗剂中的活性 Zn 原子向内扩散和基体中的活性 Fe 原子向外扩散形成的<sup>[13]</sup>。

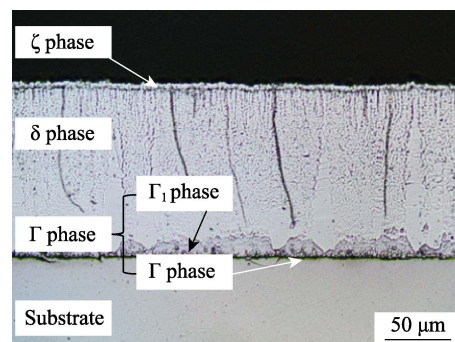


图 1 渗锌层形貌 (390 °C, 10 h)<sup>[10]</sup>

Fig.1 Morphology of sherardizing layer formed at 390 °C for 10 h<sup>[10]</sup>

渗锌过程主要包括两大方面:气相沉积的化学反应以及 Zn、Fe 原子的空位扩散<sup>[14-15]</sup>。在加热过程中,渗剂中的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  会分解产生  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  气体,如式(1)所示,产生的  $\text{HCl}$  与渗剂中的锌粉反应生成  $\text{ZnCl}_2$ (式(2)),生成的  $\text{ZnCl}_2$  会进一步发生分解反应,形

成活性 Zn 原子（式(3)）。

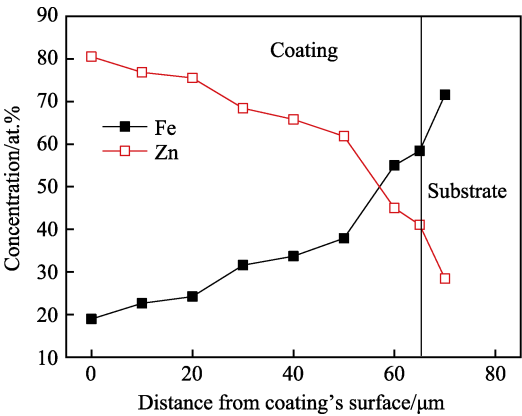
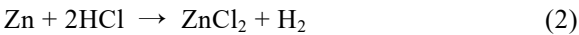
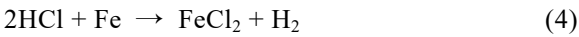


图 2 渗层中元素分布（390 ℃，8 h）<sup>[11]</sup>  
Fig.2 Element content profile of sherardizing layer formed at 390 ℃ for 8 h<sup>[11]</sup>

因渗剂中活性 Zn 原子的浓度高于基体表面活性 Zn 原子的浓度，浓度梯度导致锌的内部扩散，以气态形式沉积在基体表面<sup>[14]</sup>，又因基体表面存在许多空位，活性 Zn 原子沿现有空位很容易扩散到基体中。与此同时，基体表面的 Fe 原子可通过式(4)和式(5)的反应被激活<sup>[16]</sup>。Zn 原子的扩散能够导致基体发生严重的晶格畸变，而晶格畸变的存在会加速 Fe 原子向外部的扩散。Zn、Fe 原子之间的双向扩散导致 Fe-Zn 相的形成<sup>[13-14,16]</sup>。



由 Fe-Zn 二元相图可知，Zn-Fe 化合物主要有 ζ 相、δ 相、Γ1 相和 Γ 相，各相的物理特性和晶体结构如表 1 所示<sup>[17-19]</sup>。因渗层组织结构影响渗层性能，对此国内外学者进行了大量研究。例如：Pistofidis<sup>[20]</sup>、Yu<sup>[16]</sup>等提出粉末渗锌工艺所获得的渗层为双相结构，外层为 δ 相，内层为 Γ 相；Jiang<sup>[21]</sup>、李金柱等<sup>[22]</sup>支持“双相结构”观点，但提出外层为疏松的 ζ 相、内层为致密的 δ 相的观点；而 Wortelen<sup>[10]</sup>等认为渗层为三相结构，形貌如图 1 所示，最外层较薄的 ζ 相，次外层比较厚的 δ 相，随之是 Γ1 相以及与基体相邻的 Γ 相，但因 Γ1 相和 Γ 相比较难区分，故将这两相当作 Γ 相处理，即渗锌由 ζ、δ 和 Γ 相组成。Long 等<sup>[3]</sup>分别在 360、375、390、405 ℃ 的条件下对纯铁进行 1~6 h 的粉末渗锌处理，所得渗层也是三相结构。渗层组织结构的差异可能与 ζ、δ 和 Γ 相的形成顺序和生长机制有关。但目前对于 Zn-Fe 相的组织转变及生长动力学研究主要集中于热浸镀锌工艺<sup>[23-25]</sup>，而粉末渗锌的相关研究较少。虽然热浸镀锌层和粉末渗锌层的形成本质上都主要依靠 Zn、Fe 原子的互扩散，但

镀锌层是扩散生长、锌液溶解和再结晶综合作用的结果，其组成相与粉末渗锌层存在较大差异<sup>[26]</sup>，因此不能简单将对热浸镀机理的认识直接迁移到渗锌工艺中。此外，上述学者所得的渗锌层结构观点是基于不同的渗锌条件和钢基体，而这些因素（保温温度、保温时间、渗剂成分以及基体化学成分等）能够在多大程度上影响渗锌层的组织结构，有待明确。综上，现有文献对粉末渗锌层组织结构尚未形成统一观点，特别是 Zn-Fe 各相在渗锌工艺中的生长机制仍需要进一步研究。

表 1 Zn-Fe 各化合物相的物理特性和晶体结构<sup>[17-19]</sup>  
Tab.1 Physical properties and crystal structure of Zn-Fe intermetallic phases<sup>[17-19]</sup>

Phases	ζ	δ	Γ1	Γ
Formula	FeZn13	FeZn10	Fe5Zn21	Fe3Zn10
Crystal structure	Monoclinic	Hexagonal	FCC	BCC
Content of iron/wt.%	5.2~6.1	7.0~11.5	16.6~21.2	15.8~27.7
VHN	200	240~300	505	326

## 2 工艺因素对渗层质量的影响

合理的工艺是获得优质渗层的重要途径。对于渗锌工艺而言，影响其工艺性能的主要因素为保温温度、保温时间与渗剂成分。

### 2.1 保温温度的影响

渗层厚度是评价渗层质量好坏的一项重要指标，而保温温度是影响渗层厚度的主要因素之一。高聪<sup>[27]</sup>、Liu<sup>[12]</sup>等分别研究了在不同保温温度下渗锌 3 h 和 4 h 所获渗锌层的厚度，如图 3 所示。渗层厚度随温度的升高而增大，渗锌合金层是因 Zn、Fe 原子发生互扩散形成的。根据扩散原理可知，温度升高，原子扩散激活能和扩散系数都随之增大，从而使 Zn、Fe 原子

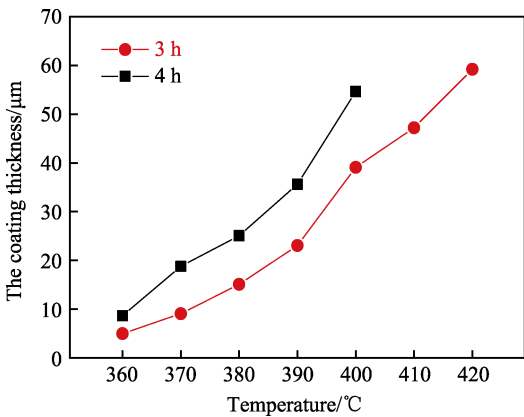


图 3 渗层厚度与保温温度的关系曲线<sup>[12,27]</sup>  
Fig.3 Relationship between the thickness and temperature<sup>[12,27]</sup>

的扩散速度增加。此外,温度的升高还会使空位数量增加,空位可充当原子扩散的通道,从而使 Zn、Fe 扩散运动变得更容易<sup>[28]</sup>。

Vourlias<sup>[26]</sup>、朱效培<sup>[29]</sup>等研究了渗锌 4 h 时不同保温温度对渗层形貌的影响,结果表明:在 250 °C 下形成的渗层,厚度不均匀,基体大面积裸露;在 340~380 °C 范围内,随着温度的升高,漏渗面积逐渐减少,渗层呈暗灰色,有花斑;当温度升高到 400 °C 时,渗层厚度均匀,表面呈银灰色,无烤蓝现象;但当温度进一步升高到 420 °C 时,渗层内部出现微小裂纹,又因渗锌温度超过金属锌熔点(419.5 °C),此时表面有渗剂粘结现象。漏渗、微裂纹等都会使基体暴露,故随温度的升高,Zn-Fe 渗层的耐蚀性呈先升高后降低的趋势,在 400 °C 时,耐蚀性最佳<sup>[16,21]</sup>,如图 4 所示。

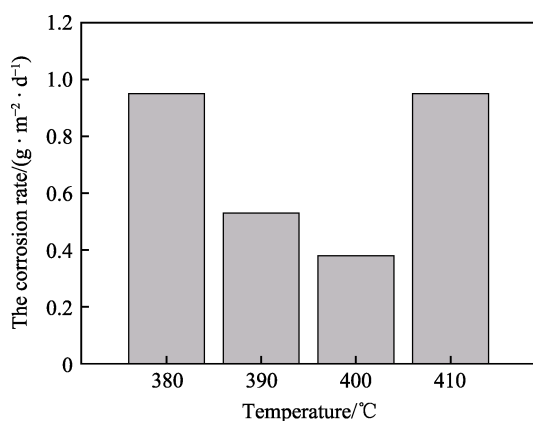


图 4 渗层腐蚀速率与保温温度的关系(渗锌 4 h)<sup>[16]</sup>  
Fig.4 Relationship between the corrosion rate and temperature (sherardizing for 4 h)<sup>[16]</sup>

在较高的温度下能获得较厚的渗层,但高温会降低渗层的质量,同时影响其耐蚀性,因此渗锌温度不宜过高,应控制在 400 °C 左右比较合适。

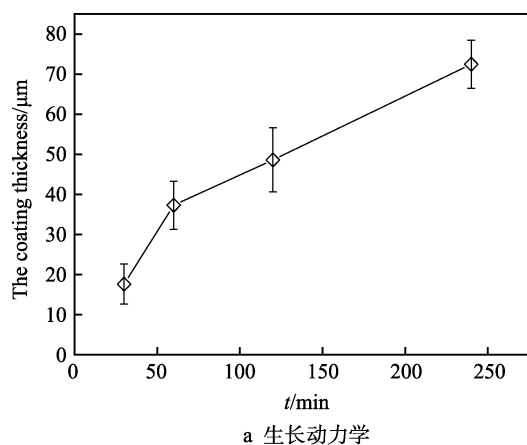
## 2.2 保温时间的影响

保温时间是影响渗层质量的另一主要因素。当保温时间较短时,渗入的 Zn 原子数量相对较少,渗层较薄且表面不平整;随保温时间的延长,渗层厚度逐渐增加,渗层变得连续致密且表面光滑、平整;但长时间保温后,Zn、Fe 原子绝对扩散路程的延长以及渗层中 Zn 原子浓度梯度的降低,会降低 Zn-Fe 金属间化合物的生长速度,厚度增加变慢<sup>[11,14,30]</sup>,如图 5a 所示。相关研究表明,渗层厚度随保温时间的变化关系可以用公式(6)表示<sup>[23]</sup>。

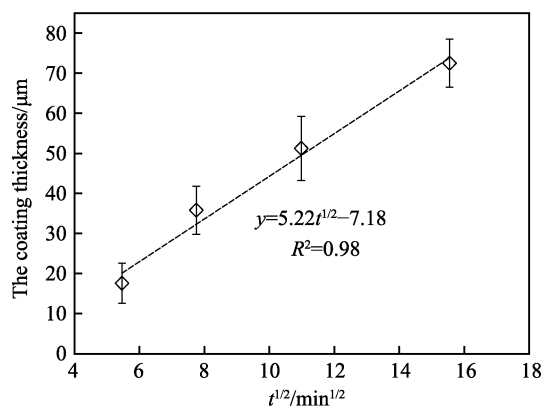
$$Y = Kt^n \quad (6)$$

式中:Y 为渗层厚度(mm),K 为生长常数,t 为保温时间(s),n 为生长指数。指数 n 的大小可反映渗层的生长动力学类型,当 n=1.0 时,为界面控制生长的线性动力学类型;当 n=0.5 时,表示抛物线扩散控制生长类型。Kania 等<sup>[14]</sup>研究发现粉末渗锌工艺

中渗层生长指数 n 为 0.5,如图 5b 所示,即渗层的生长主要受扩散过程控制,Vourlias<sup>[26]</sup>、Gao<sup>[31]</sup>等也得出了类似结论。



a 生长动力学



b 渗层厚度与 t<sup>1/2</sup> 的关系曲线

图 5 生长动力学及渗层厚度与 t<sup>1/2</sup> 的关系曲线<sup>[14]</sup>  
Fig.5 Growth kinetics and plot of coating thickness as a function of t<sup>1/2</sup> [14]: a) growth kinetics; b) plot of coating thickness as a function of t<sup>1/2</sup>

然而,渗层的耐蚀性与时间并非呈正相关,Jiang 等<sup>[21]</sup>在 380 °C 和 400 °C 下,测得不同保温时间下渗层的腐蚀电流密度,如图 6 所示。随时间的增加,渗层的电流密度呈现先降低后升高的趋势,即耐蚀性先

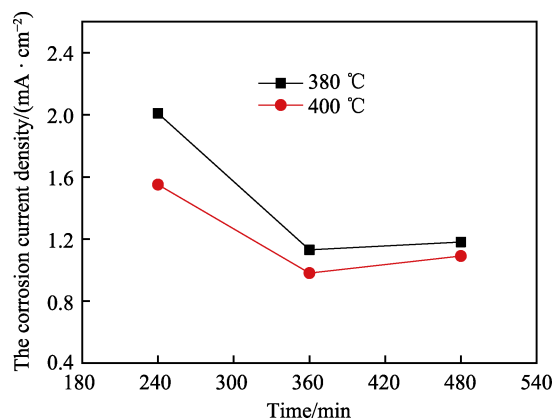


图 6 渗层腐蚀电流密度与时间关系曲线<sup>[21]</sup>

Fig.6 Relationship between the corrosion current density and time<sup>[21]</sup>



增大后减小, 与温度的影响类似, 也是由于裂纹数量随厚度的增大而增多导致的。

保温时间过长不仅造成能源的浪费, 且渗层厚度也无明显增加, 还会使渗层的耐蚀性降低, 因此在满足渗层性能要求的前提下, 应尽量缩短渗锌时间。

## 2.3 渗剂中合金元素的影响

工业技术的发展对金属材料性能的要求越来越高, 单一元素所形成的渗层已不能完全满足工业需求。因而近年来, 逐渐出现了两种或多种元素的共渗层。多元共渗不但能充分发挥单一元素的优势, 还可进一步提高金属材料表面性能。

### 2.3.1 Zn 元素

锌粉作为主要锌源, 其含量对渗锌工艺有重要影响。锌粉含量增加后, 渗层厚度增厚, 但渗层结构无变化。研究表明: 当锌质量分数在 20%~50% 范围内时, 随锌粉含量的增加, 渗层厚度以指数形式增加<sup>[32]</sup>; 在 50%~100% 范围内时, 渗层厚度随锌粉含量的增加呈线性增加的关系<sup>[33]</sup>。但锌粉含量不能过高, 超过 80% 时, 因填充剂相对含量变小, 易出现渗剂结块和试样表面粘锌现象。此外, 锌粉含量还受渗锌温度的影响, 当渗锌温度较低时, 锌含量至少要大于 50% 才能形成渗层, 然而随渗锌温度的增加, 在 440~450 °C 下, 20% 的锌也可形成优质渗层<sup>[32-33]</sup>。

### 2.3.2 Al 元素

Al 元素的添加可在渗锌层表面形成一层 Fe-Al 合金相, Fe-Al 相可形成结构致密的氧化膜, 有效阻止 O 元素向渗层内部扩散, 从而显著提高了渗层的抗氧化性能<sup>[34-35]</sup>。此外, Al 元素的添加还可延缓渗锌层的腐蚀过程中。硫化腐蚀实验结果表明<sup>[36]</sup>, 因 Fe-Al 相的形成, 使得 Zn-Al 渗层具有优异的抗硫化性能, 腐蚀增重仅为 0.037 mg/cm<sup>2</sup>, 是 Zn 渗层增重的 1/10, 是 18Cr9Ni 钢增重的 1/100, 是 20 钢增重的 1/250, 且试样表面未出现腐蚀剥落现象; 盐雾试验结果表明<sup>[27,37]</sup>, Zn-Al 渗层在腐蚀过程中会生成稳定新相 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 呈尖晶石结构, 可在渗层表面形成一层致密的保护层, 封闭渗层中的孔隙, 减慢腐蚀速率, 从而使出红锈时间由渗锌层的 50 h 延长为 127 h, 耐蚀性提高约 2.6 倍。Xue 等<sup>[38]</sup>还发现, 随着 Al 含量的增加, Zn-xAl (Al content 0%, 10%, 20%) 合金渗层的耐蚀性呈先增大后降低趋势。另外, 孙才沅等<sup>[39]</sup>在碳钢渗锌过程中加入 Al 元素, 并进行耐磨性实验, 结果表明, 20 钢的表面硬度由 180HV 增加到 325HV, 平均摩擦系数和磨损失重分别降低了 38%。综上, Al 元素的添加能够有效改善钢材的抗高温氧化性、耐蚀性和耐磨性, 以延长使用寿命, 但最佳添加量还需进一步研究。

### 2.3.3 Mg 元素

研究发现, 在热浸渗 Zn-Al 渗层时, 添加适量的

Mg 元素可改变渗层组织结构, 抑制氧化<sup>[40]</sup>。Mg 元素的存在可形 Zn-Mg 相, 增加渗层的耐蚀性<sup>[41]</sup>, 且 Zn-Al-Mg 渗层的显微硬度、抗划伤性等力学性能优良, 密度低于 Zn-Al 渗层和 Zn 渗层<sup>[40,42]</sup>。据此, 彭浩平等<sup>[43]</sup>研究了 Mg 元素对 Zn-Al 粉末渗层性能的影响, 当 Mg 的添加量为 3%~5% 时, 渗层组织致密平整, 厚度略有增加; 添加量为 5%~7% 时, 渗层厚度大幅度增加; 但添加量超过 7% 时, 易形成疏松的  $\zeta$  相, 且出现不规则裂纹, 故 Mg 的添加量需控制在 5% 以内。Mg 元素在粉末渗锌工艺中的应用还处于初期探索阶段。

### 2.3.4 Cr 元素

Chaliampalias 等<sup>[35]</sup>研究表明, 渗剂中加入 Cr 元素后, 可改善涂层结构, 在渗锌层表面形成一层 Fe-Zn-Cr 合金相, 当 Zn-Cr 渗层暴露在大气环境中时, Fe-Zn-Cr 相可形成一层致密、稳定、保护性好的含铬氧化膜, 使渗层表面处于钝态以防止氧扩散, 增强渗层的抗氧化性并延长暴露时间。另外, 何祖新等<sup>[44]</sup>发现 Cr 元素的添加对 Zn-Al 渗层组织共渗速率有一定的影响, Cr 含量的增加, 促进了 Zn-Al 共渗速率的提高, 进而促进了渗层厚度的增加, 说明 Cr 的添加可略减少工艺时间。目前, Cr 元素对粉末渗层性能的影响和机理还鲜有报道。

### 2.3.5 稀土元素 Re

在热浸镀铝工艺中, 稀土作为一种表面活性元素, 可有效改善镀层均匀性、厚度、耐蚀等性能, 是镀层改性常用元素之一<sup>[45]</sup>。因此, 许多学者将稀土元素引入粉末渗锌工艺中, 对其在渗锌层的改性作用方面进行了一系列研究。黄燕滨等<sup>[46]</sup>研究了稀土镧对渗锌层质量的影响, 结果表明, 稀土镧可提高渗锌层的均匀性和致密度, 并且能够消除微裂纹和孔洞, 使渗层具有良好的耐蚀性。刘丽等<sup>[47]</sup>研究了稀土钇对渗层耐蚀性的影响, 实验表明, 添加 2% 的稀土钇使 42CrMo 渗锌层的腐蚀速率由原先的 0.48 mm/a 降低为 0.31 mm/a。东晓林等<sup>[48]</sup>将稀土镧引入粉末渗锌中, 发现稀土的添加可促进 Zn、Fe 原子扩散, 提高渗层厚度。而呼海龙等<sup>[33]</sup>研究了稀土铈对渗层厚度的影响, 稀土铈的添加量在 0%~2% 范围内时, 渗层厚度随着铈含量的增加逐渐上升; 当添加量在 2%~3% 范围内时, 渗层厚度随着铈元素含量的增加明显下降, 即稀土的添加有利于提高渗层的厚度, 但渗入量有一个最佳范围, 并非越多越好。稀土元素的添加可以改善渗层的质量和耐蚀性能, 但不同稀土元素对渗层的改性机理, 及其添加量对渗锌层性能的影响规律研究的还不够透彻, 需进行进一步研究, 为开发高效渗剂奠定基础。

综上, 优化保温温度、保温时间和渗剂成分可增加渗层厚度, 改善渗层质量和性能。然而, 目前对渗层性能的影响研究多集中于单一锌粉渗剂所获渗层

的温度和时间优化,对多元渗层性能的相关研究比较缺乏。例如,与传统渗锌相比,Zn-Re共渗过程中元素扩散速率发生改变,其最优温度是否仍为400℃左右还不清楚。合金元素的添加确实能够提高渗层的综合性能,但对于多元渗层的形成和生长机制,合金元素及添加量等对渗层性能的影响规律和机理等方面的研究还不够全面和深入。此外,目前关于温度、时间和渗剂成分的优化多数是通过经验或者简单的一组实验来确定,存在一定的局限性,应综合考虑渗层影响因素,完善相关渗层生长模型,结合实验数据与模拟数据,确定最佳参数值,从而对渗锌工艺优化提供理论指导。

### 3 其他因素对渗层质量的影响

目前,渗锌工艺存在渗锌温度高、时间长、生产效率低的局限性。根据机理可知,粉末渗锌层的形成主要依靠原子的扩散,如何加速热扩散速率是提高渗锌速率的关键。研究表明,附加额外的机械能或者构建纳米结构可改善渗锌工艺。

#### 3.1 机械能助渗技术

机械能助渗法是在粉末包埋渗锌的基础上附加机械能,利用运动颗粒撞击工件表面,以激活表面点阵原子形成空位,从而降低扩散激活能,缩短渗锌温度和时间,实现高效率、低能耗渗锌。机械能助渗法

已将渗铝温度由900~1000℃的高温降到600℃以下的低温,且渗层致密性高、缺陷少<sup>[49-50]</sup>。据此,马青华等人<sup>[51]</sup>采用机械能助渗法在高强钢表面制备了渗锌层,渗锌温度为380℃,比包埋渗锌低20℃左右。结果表明,渗锌温度低,避免了高温引起基体相变,且渗锌为表面扩散,对基体的组织和力学性能无影响,在保证构件高强度的同时又提高了其耐蚀性。张越等<sup>[52]</sup>对机械能助渗法与包埋法制备的渗锌层进行了对比研究,发现在相同渗锌条件下,与包埋法获得渗层相比(如图7a—b),机械法获得的渗层较厚且均匀、致密,表面无空洞(如图7c—d)。此外,由于传统机械能助渗旋转炉的转速低,运动颗粒不能有效地激活工件表面点阵原子,张松琦等<sup>[53]</sup>改进了渗锌设备,增设抛丸器,通过投抛颗粒来提高工件表面撞击效果,加快了渗锌反应,降低了渗锌时间和渗锌温度。

#### 3.2 纳米技术

近几年,纳米技术也逐渐应用到粉末渗锌工艺中。研究发现,纳米技术可显著提高渗锌效率,并改善渗层性能。纳米技术对粉末渗锌工艺的改善主要是通过渗剂纳米化和渗件表面纳米化来实现的。

渗剂纳米化主要是在传统渗剂的基础上添加纳米材料,利用纳米颗粒的表面效应来改善粉末渗锌工艺。因纳米粉粒度较细,界面体积较大,且比表面能高、活性大,故其热扩散能力较强<sup>[54]</sup>。姜海龙等<sup>[55]</sup>发明了一种纳米复合粉末渗锌加工方法,通过添加适

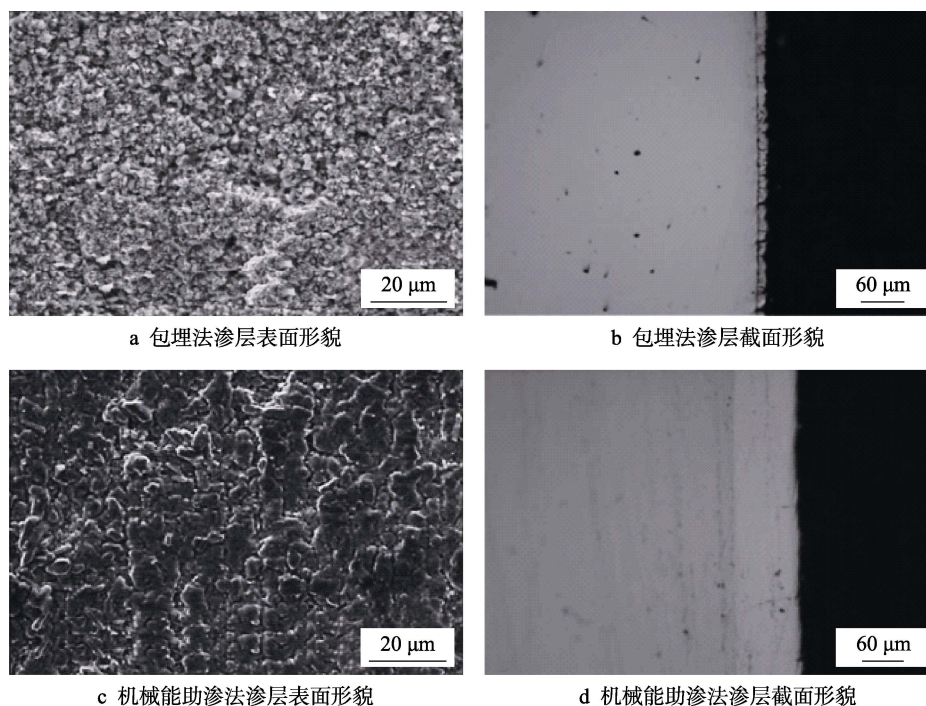


图7 采用不同方法制备渗锌层的表面形貌和截面形貌<sup>[52]</sup>

Fig.7 Cross section morphology and surface morphology of sherardizing layers prepared by different methods<sup>[52]</sup>: a) surface morphology of layer by embedding method; b) cross section morphology of layer by embedding method; c) surface morphology of layer by mechanical function method; d) cross section morphology of layer by mechanical function method

量的纳米氧化铈粉末,可明显提高渗锌速度,有效降低保温时间和保温温度,提高了生产效率,降低了能耗。纳米材料的添加还可改善渗层性能,如纳米锌粉有利于提高渗层的硬度和耐磨性能,而纳米稀土的添加则可提高渗层的均匀性、耐蚀性和耐磨性<sup>[56]</sup>。

表面纳米化主要是运用机械方法使材料表面晶粒经过强烈塑性变形而细化至纳米量级。研究表明,原子沿晶界扩散激活能是晶内扩散激活能的 0.3~0.6 倍,即原子沿晶界扩散速度要高于晶内扩散速度<sup>[57-58]</sup>。纳米结构晶界密度高,可为元素扩散提供大量通道,因此可推测,纳米结构能显著降低元素扩散激活能,增强扩散动力学。表面纳米化的促渗作用也已被许多

学者证实。Tong<sup>[59]</sup>、王继娜<sup>[60]</sup>、Balusamy<sup>[61]</sup>等研究了渗件表面纳米化对渗氮、渗铝和渗硼等热处理过程的影响,结果均表明:表面经纳米化处理后,可生成更多的扩散通道,加快元素扩散,增加渗层厚度,还可生成致密的渗层,改善表面性能。张晶等<sup>[62]</sup>研究了表面纳米化对渗锌过程的影响,发现纳米化层对扩散更加敏感,渗层平均增厚 78.7%,保温时间缩短了 50%。尹丽晶<sup>[63]</sup>也将表面纳米化技术应用到渗锌工艺中,发现试样表面纳米化后,Zn 原子在渗层中的含量和扩散距离大于原始试样,如图 8a 所示,且渗层生长激活能较之前降低了(43±7.4) kJ/mol,从而使渗层厚度明显大于原始试样,如图 8b 所示。

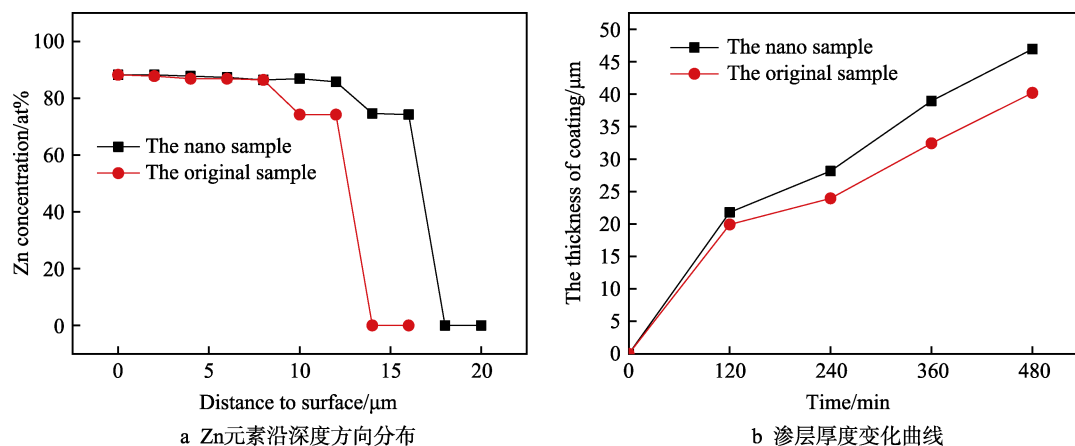


图 8 试样纳米化后对渗层中 Zn 元素分布以及渗层厚度的影响<sup>[63]</sup>

Fig.8 Effect of nano sample on the distribution of Zn element and the thickness of layer<sup>[63]</sup>: a) Zn distribution along depth direction; b) change curve of layer thickness

综上,机械能助渗技术和纳米技术的应用可提高渗锌效率,改善渗层性能。但仍有许多问题需要解决,例如:机械能辅助渗锌的动力学机制如何,纳米材料对渗层性能是如何影响的,试样表面纳米层不均匀的问题如何解决等,这些都有待于进一步探究。此外,机械能助渗炉较传统包埋渗锌炉复杂,纳米渗剂的添加则会增加渗锌成本,还需优化改进已有渗锌工艺,或尝试开发其他新型工艺,以实现低成本、高质量、高效率渗锌。

## 4 总结及展望

1) 目前,国内外对粉末渗锌层的组织结构已展开了大量的研究并取得一定的进展,但对于 $\zeta$ 、 $\delta$ 和 $\Gamma$ 相的生长机理的研究还不够透彻,今后需结合热力学、动力学等方面进行更加深入、全面、细致的研究,并对渗层生长机理、相转变等进行模拟研究,建立渗锌模型,为后期进行工艺参数优化建立理论基础。

2) 控制渗锌温度、时间和渗剂组分可提高渗层质量。目前的研究主要集中于温度和时间工艺参数的优化,而渗剂配方的研究相对较少,尤其是合金元素的添加量、添加元素对渗层组织和性能的影响及机理

研究还显欠缺。因此,应进一步加强相关机理研究,为制备高效渗剂提供技术和理论支持。

3) 粉末渗锌热处理过程存在扩散速度慢、反应时间较长的局限性,亟需对传统渗锌工艺技术进行改善。近年来,机械能助渗技术和纳米技术的应用,在一定程度上可提高渗锌效率,开发低成本、低能耗、高效率的新型粉末渗锌工艺仍是今后研究的一个重要方向。

## 参考文献:

- [1] 武传杰,林志峰,李相波,等. 粉末渗锌工艺及应用发展趋势[J]. 热加工工艺, 2013, 42(22): 20-22.  
WU Chuan-jie, LIN Zhi-feng, LI Xiang-bo, et al. Study on zinc powder sherardizing manufacturing process and its application trends[J]. Hot working technology, 2013, 42(22): 20-22.
- [2] 侯保荣,路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(6): 601-609.  
HOU Bao-rong, LU Dong-zhu. Corrosion cost and preventive strategies in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(6): 601-609.

- [3] LONG J B, LI X B, ZHONG Y C, et al. Application of BP neural networks on the thickness prediction of sherardizing coating[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2019, 254: 1-6.
- [4] 余彬, 郭玉玲, 李景潼, 等. 扩散时间对纯镁锌钇共渗层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(4): 178-182.
- YU Bin, GUO Yu-ling, LI Jing-tong, et al. Effects of diffusion time on microstructure and properties of zinc-yttrium coating on pure magnesium[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(4): 178-182.
- [5] 徐春杰, 张金鼎, 田军, 等. 扩渗时间对纯镁表面热扩渗锌层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(7): 205-209.
- XU Chun-jie, ZHANG Jin-xiao, TIAN Jun, et al. Effect of diffusion time on microstructure and properties of zinc coating on pure magnesium[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2015, 36(7): 205-209.
- [6] 东晓林, 时小军, 黄燕滨, 等. 稀土钨不同化合物对渗锌层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 193-197.
- DONG Xiao-lin, SHI Xiao-jun, HUANG Yan-bin, et al. Effect of different compounds of rare earth lanthanum on corrosion resistance of zinc layer[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 193-197.
- [7] 钟厉, 孙艳鹏. 热扩渗工艺的研究应用及进展[J]. 热加工工艺, 2007(22): 81-84.
- ZHONG Li, SUN Yan-peng. Research application and progress about thermal diffusion process[J]. Hot working technology, 2007(22): 81-84.
- [8] PETROVA L G, DEMIN P E, BARABANOV S I, et al. Application of diffusion techniques for formation of zinc coatings to improve corrosion resistance of structural steels[J]. Polymer science, 2017, 10(2): 179-184.
- [9] 戴玮, 张锁龙, 徐清华, 等. 20 钢循环水换热管粉末渗锌层的防腐蚀性能[J]. 材料保护, 2016, 49(7): 71-74.
- DAI Wei ZHANG Suo-long XU Qing-hua, et al. Corrosion resistance of powder infiltrated zinc layers on circulating water heat exchanger tubes[J]. Materials protection, 2016, 49(7): 71-74.
- [10] WORTELEN D, FRIELING R, BRACHT H, et al. Impact of zinc halide addition on the growth of zinc-rich layers generated by sherardizing[J]. Surface and coatings technology, 2015, 263: 66-77.
- [11] LIU L, YU S. Effect of deposition time on thickness and corrosion behavior of Zn-Fe coating[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University (science), 2019, 24(3): 395-401.
- [12] LIU L, YU S. A comparative study on Zn and Zn-Y coatings on 42CrMo steel by pack cementation process[J]. International journal of electrochemical science, 2017, 12: 9575-9587.
- [13] 李新华, 李国喜, 吴勇, 等. 钢铁制件热浸镀与渗镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- LI Xin-hua, LI Guo-xi, WU Yong, et al. Hot dip plating and seepage plating of steel parts[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [14] KANIA H, SIPA J. Microstructure characterization and corrosion resistance of zinc coating obtained on high-strength grade 10.9 bolts using a new thermal diffusion process[J]. Materials, 2019, 12(9): 1-12.
- [15] VOURLIAS G, PISTOFIDIS N, CHRISSAFIS K, et al. Mechanism and kinetics of the formation of zinc pack coatings[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2008, 91(2): 497-501.
- [16] YU S, LIU L. Zn-Fe and Zn-Fe-Y cementation coatings for enhancing corrosion resistance of steel[J]. International journal of electrochemical science, 2017, 12: 4782-4794.
- [17] SHIBLI S M A, MEENA B N, REMYA R. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process[J]. Surface and coatings technology, 2015, 262: 210-215.
- [18] 高海云. 粉末渗锌工艺的数值模拟及含铜渗锌剂的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2018.
- GAO Hai-yun. Numerical simulation of sherardizing process and effect of copper addition in sherardizing agent[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018.
- [19] 李欣, 李慧荣, 马涛, 等. 钢材表面热浸镀锌层的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(2): 7-9.
- LI Xin, LI Hui-rong, MA Tao, et al. Research development of hot dip galvanized coating on steel surface[J]. Hot working technology, 2019, 48(2): 7-9.
- [20] PISTOFIDIS N, VOURLIAS G, CHALIAMPALIAS D, et al. On the mechanism of formation of zinc pack coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2006, 407(1-2): 221-225.
- [21] JIANG J H, MA A B, FAN X D, et al. Sherardizing and characteristic of zinc protective coating on high-strength steel bridge cable wires[J]. Advanced materials research, 2010, 97-101: 1368-1372.
- [22] 李金柱, 农登, 郑开宏, 等. Zn-Fe 合金粉末渗层的制备及耐蚀性能[J]. 材料保护, 2013, 46(12): 17-19.
- LI Jin-zhu, NONG Deng, ZHENG Kai-hong, et al. Preparation and corrosion resistance evaluation of powder sherardizing zinc-iron coatings on Q235[J]. Materials protection, 2013, 46(12): 17-19.
- [23] ONISHI M, WAKAMATSU Y, MIURA H. Formation and growth kinetics of intermediate phases in Fe-Zn diffusion couples[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1974, 15(5): 331-337.
- [24] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J].



- Progress in materials science, 2000, 45(3): 191-271.
- [25] SU X, XU P, LIU Y, et al. Mathematical modeling and numerical simulation of layer growth and phase transformation during galvannealing process[J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(23): 5012-5021.
- [26] VOURLIAS G, PISTOFIDIS N, CHALIAMPALIAS D, et al. Zinc deposition with pack cementation on low carbon steel substrates[J]. Journal of alloys and compounds, 2006, 416(1-2): 125-130.
- [27] 高聪. 粉末渗锌工艺及其对组织和耐蚀性的影响[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- GAO Cong. Sherardizing process and its effect on microstructure and corrosion resistance[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.
- [28] 张松琦, 张远庆, 金璐. 铁路扣件弹条通道式渗锌处理工艺研究[J]. 铁道建筑, 2018, 58(7): 125-129.
- ZHANG Song-qi, ZHANG Yuan-qing, JIN Lu. Research on channelized zinc-impregnation process for elastic rob of rail fastener[J]. Railway engineering, 2018, 58(7): 125-129.
- [29] 朱孝培, 赵麦群, 杨楠, 等. 保温温度对 A3 钢粉末渗锌层性能的影响研究[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(10): 81-86.
- ZHU Xiao-pei, ZHAO Mai-qun, YANG Nan, et al. Research on effect of heat preservation temperature to the characteristics of powder sherardizing of A3 steel[J]. Total corrosion control, 2017, 31(10): 81-86.
- [30] KANIA H, SIPA J. An activator effect in a powder mixture on a thickness and structure of coatings obtained by thermal diffusion zinc-plating under recirculation of the reactive atmosphere[J]. Industrial chemistry, 2019, 98(4): 616-620.
- [31] GAO H, LI X, FENG W, et al. Numerical modeling of zinc diffusion during sherardizing process[J]. Journal of phase equilibria and diffusion, 2018, 39: 237-245.
- [32] CHALIAMPALIAS D, PISTOFIDIS N, VOURLIAS G. Effect of temperature and zinc concentration on zinc coatings deposited with pack cementation[J]. Surface engineering, 2008, 24(4): 259-263.
- [33] 呼海龙. 结构钢粉末渗锌剂优化与工艺研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2014.
- HU Hai-long. Sherardizing medium optimize and process study[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2014.
- [34] SHEN T H, TSAI C Y, LIN C S. Growth behavior and properties of Zn-Al pack cementation coatings on carbon steels[J]. Surface and coatings technology, 2016, 306: 455-461.
- [35] CHALIAMPALIAS D, PAPA ZOGLOU M, TSIPAS S, et al. The effect of Al and Cr additions on pack cementation zinc coatings[J]. Applied surface science, 2010, 256(11): 3618-3623.
- [36] HE Y, LI D, WANG D, et al. Corrosion resistance of Zn-Al co-cementation coatings on carbon steels[J]. Materials letters, 2002, 56(4): 554-559.
- [37] 李春红, 杜安, 马瑞娜, 等. 42CrMo 钢锌铝共渗层的组织及性能[J]. 金属热处理, 2017, 42(10): 47-51.
- LI Chun-hong, DU An, MA Rui-na, et al. Microstructure and properties of Zn-Al thermochemical treated on 42CrMo steel[J]. Heat treatment of metals, 2017, 42(10): 47-51.
- [38] XUE Q, SUN C Y, YU J Y, et al. Microstructure evolution of a Zn-Al coating co-deposited on low-carbon steel by pack cementation[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 699: 1012-1021.
- [39] 孙才沅, 周辉, 李承洋, 等. 碳钢表面 Zn-Al 合金渗层的制备及性能研究[J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(5): 16-19.
- SUN Cai-yuan, ZHOU Hui, LI Cheng-yang, et al. Preparation and property study of Zn-Al alloy layers on surface of carbon steel[J]. Heat treatment technology and equipment, 2015, 36(5): 16-19.
- [40] PROSEK T, PERSSON D, STOULIL J, et al. Composition of corrosion products formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings in model atmospheric conditions [J]. Corrosion science, 2014, 86: 231-238.
- [41] YAO C, LV H, ZHU T, et al. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 670: 239-248.
- [42] KEPPERT T A, LUCKENEDER G, STELLNBERGER K H, et al. The effect of sulphate, phosphate, nitrate and acetate on the corrosion behaviour of Zn-Al-Mg hot-dip galvanised steel[J]. Materials and corrosion, 2014, 65(6): 560-568.
- [43] 彭浩平, 徐宁, 何祖新, 等. Mg 对机械能助渗铝锌渗层组织的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019, 31(4): 39-44.
- PENG Hao-ping, XU Ning, HE Zu-xin, et al. Effect of Mg on mechanically assisted infiltration of aluminum-zinc layer[J]. Journal of Changzhou University (natural science edition), 2019, 31(4): 39-44.
- [44] 何祖新, 苏旭平, 彭浩平, 等. 机械能助 Al-Zn-Cr 共渗工艺及渗层组织[J]. 中国表面工程, 2016, 29(6): 44-51.
- HE Zu-xin, SU Xu-ping, PENG Hao-ping, et al. Al-Zn-Cr diffusion process aided by mechanical energy and microstructure of alloying layer[J]. China surface engineering, 2016, 29(6): 44-51.
- [45] 周英伟, 高波. Si、Mg、Re 对热浸镀锌铝基合金镀层组织与性能的影响研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 183-189.
- ZHOU Ying-wei, GAO Bo. Effects of Si, Mg and Re on

- microstructure and properties of hot dip galvanized alloy coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 183-189.
- [46] 黄燕滨, 黄俊雄, 王期超, 等. 钢制紧固件稀土镧改性渗锌层的制备与性能研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(8): 60-64.  
HUANG Yan-bin, HUANG Jun-xiong, WANG Qi-chao, et al. Preparation and properties of sherardizing layer on steel fasteners modified by rare earth lanthanum[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(8): 60-64.
- [47] 刘丽, 于思荣. 稀土 Y 的添加对粉末包埋渗锌涂层耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(5): 475-480.  
LIU Li, YU Si-rong. Effect of Y addition on corrosion resistance of pack cementation zinc coating on 42CrMo steel[J]. Corrosion science and protection technology, 2018, 30(5): 475-480.
- [48] 东晓林, 时小军, 黄燕滨, 等. 稀土镧不同化合物对渗锌层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 193-197.  
DONG Xiao-lin, SHI Xiao-jun, HUANG Yan-bin, et al. Effect of different compounds of rare earth lanthanum on corrosion resistance of zinc layer[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 193-197.
- [49] 陈鹭滨, 孙希泰. 机械能助渗的基本规律及其发展前景[J]. 金属热处理, 2004(2): 25-28.  
CHEN Lu-bin, SUN Xi-tai. General rule and promising future of mechanical energy aided thermal diffusing process[J]. Heat treatment of metals, 2004(2): 25-28.
- [50] ZHAN Z, LIU Z, LIU J, et al. Microstructure and high-temperature corrosion behaviors of aluminide coatings by low-temperature pack aluminizing process[J]. Applied surface science, 2010, 256(12): 3874-3879.
- [51] 马青华, 付大海, 郇智斌. 机械能助渗对高强钢组织及其力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 74-77.  
MA Qing-hua, FU Da-hai, LI Zhi-bin. The influence of structure and mechanical performance in application of zincing by aid of mechanical-energy on the high-tensile steel[J]. China surface engineering, 2010, 23(4): 74-77.
- [52] 张跃, 姚长文, 张灵宇, 等. 采用机械能助渗法制备渗锌层的显微组织与性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(11): 60-65.  
ZHANG Yue, YAO Chang-wen, ZHANG Ling-yu, et al. Microstructure and properties of zincizing layer prepared by mechanical energy aided diffusing method[J]. Materials for mechanical engineering, 2014, 38(11): 60-65.
- [53] 张松琦, 张远庆, 姜海龙, 等. 一种机械能辅助渗锌设备和工艺: 中国, CN106676465A[P]. 2017-05-17.
- ZHANG Song-qi, ZHANG Yuan-qing, JIANG Hai-long, et al. A kind of equipment and technology of mechanical energy assisted sherardizing: China, CN106676465A[P]. 2017-05-17.
- [54] 秦斌, 盛光敏, 黄家伟, 等. 纳米镍粉在钛合金-不锈钢扩散焊接中的应用[J]. 核动力工程, 2004(5): 457-462.  
QIN Bin, SHENG Guang-min, HUANG Jia-wei, et al. Application of nickel nano-particles in the diffusion bonding of titanium alloy and stainless steel[J]. Nuclear power engineering, 2004(5): 457-462.
- [55] 姜海龙. 一种纳米复合粉末渗锌加工方法: 中国, CN1730727[P]. 2006-02-08.  
JIANG Hai-long. A method of nano-composite powder sherardizing: China, CN1730727[P]. 2006-02-08.
- [56] 张晶. 热扩散锌涂层防腐技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.  
ZHANG Jing. Investigation on thermal diffusion zinc coating anti-corrosion technology[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [57] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Nitriding iron at lower temperatures[J]. Science, 2003, 299(5607): 686-688.
- [58] TONG W P, He C S, He J C, et al. Strongly enhanced nitriding kinetics by means of grain refinement[J]. Applied physics letters, 2006, 89(2): 021918.
- [59] TONG W P, LIU C Z, WANG W, et al. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer[J]. Scripta materialia, 2007, 57(6): 533-536.
- [60] 王继娜, 徐开东. 表面纳米化镁合金的微波诱导渗铝行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(7): 599-603.  
WANG Ji-na, XU Kai-dong. Aluminized behavior induced by micro-wave on surface nanocrystalline magnesium alloy[J]. Special casting and nonferrous alloys, 2011, 31(7): 599-603.
- [61] BALUSAMY T, NARAYANAN T S N S, RAVICHANDRAN K. Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on boronizing of EN8 steel[J]. Surface and coatings technology, 2012, 213: 221-228.
- [62] 张晶, 杨新岐. 表面纳米化对渗锌过程的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(11): 837-838.  
ZHANG Jing, YANG Xin-Qi. Influence of surface nanocrystallization on thermal diffusion of Zn[J]. Corrosion & protection, 2009, 30(11): 837-838.
- [63] 尹丽晶. 表面自纳米化在热浸镀锌和粉末渗锌中的应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.  
YIN Li-jing. Investigation of the application of surface self-nanocrystallization in galvanizing and sherardizing[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.