

# 马氏体不锈钢 Cr-N 包埋共渗涂层的 耐腐蚀性以及应用

胡勇齐, 向志东

(武汉科技大学 材料与冶金学院 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

**摘 要:** **目的** 研究在 440A 马氏体不锈钢表面沉积  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层, 以提高其耐腐蚀性的可行性。**方法** 采用包埋法并在 1100 °C 下保温 4 h 后炉冷, 得到表面涂覆  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层的马氏体不锈钢。利用 SEM、EDS、XRD 研究氮铬共渗层的微观组织, 利用极化曲线初步评估涂层的耐腐蚀性, 分别在室温和 60 °C 下的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4+2 \text{ mg/L F}^-$  腐蚀液中进行全浸泡水浴腐蚀实验, 进一步评估涂层的耐腐蚀性。**结果** 在  $30\text{Cr}_2\text{N}-2\text{NH}_4\text{Cl}-68\text{Al}_2\text{O}_3$  渗剂中经 1100 °C 保温 4 h 后, 可在不锈钢表面形成致密的  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层, 涂层组织为  $\text{Cr}_2\text{N}$  层 (约 17  $\mu\text{m}$ ) 和富 Cr 沉积层 (约 19  $\mu\text{m}$ )。表面  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层光滑且致密, 无裂纹和针孔等缺陷。在模拟 PEMFC 酸性环境的腐蚀液中 (0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4+2 \text{ mg/L F}^-$ ), 不锈钢原样、不锈钢涂层样品的自腐蚀电位和自腐蚀电流分别为 -0.623 V 和 3274  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、-0.212 V 和 0.0362  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在水浴腐蚀实验中, 不锈钢涂层样品在室温 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4+2 \text{ mg/L F}^-$  腐蚀液中经 12 000 h 腐蚀后仍未失重, 而原样则以 0.007 g/h 的失重速率溶解; 不锈钢涂层样品在 60 °C 的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4+2 \text{ mg/L F}^-$  腐蚀液中经 800 h 腐蚀后仍未失重, 而不锈钢原样以 0.252 g/h 的失重速率快速溶解。**结论** 表面沉积  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层的马氏体不锈钢相对于原样其耐腐蚀性能明显提高。

**关键词:**  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层; 包渗法; 440A 马氏体不锈钢; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)06-0282-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.034

## Corrosion Resistance and Application of Martensitic Stainless Steels with an External Cr-N Coating Layer Formed by Pack Cementation Process

HU Yong-qi, XIANG Zhi-dong

(State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, School of Materials and Metallurgy,  
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the feasibility of increasing the corrosion resistance of martensitic stainless steel 440A by depositing a  $\text{Cr}_2\text{N}$  coating layer. The martensitic stainless steel deposited with  $\text{Cr}_2\text{N}$  coatings was obtained at 1100 °C after 4 h pack cementation process. The microstructure of the coatings was studied by SEM, EDS and XRD. Corrosion resistance of the

收稿日期: 2018-11-19; 修订日期: 2019-02-25

Received: 2018-11-19; Revised: 2019-02-25

基金项目: 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室专项资金资助 (2018QN11)

Fund: Special Funds for the State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology (2018QN11)

作者简介: 胡勇齐 (1993—), 男, 硕士生, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: HU Yong-qi (1993—), Male, Master, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 向志东 (1960—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面改性。邮箱: zhidongxiang@hotmail.com

Corresponding author: XIANG Zhi-dong (1960—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface modification. E-mail: zhidongxiang@hotmail.com

coatings was preliminarily assessed by polarization curve and then further evaluated by immersion test in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 mg/L F<sup>-</sup> at 60 °C. Dense Cr<sub>2</sub>N coating was obtained at 1100 °C for 4 h in a powder pack 30Cr<sub>2</sub>N-2NH<sub>4</sub>Cl-68Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The coating consisted of a top Cr<sub>2</sub>N layer (≈17 μm) and a rich diffusion layer of Cr (≈19 μm). The top Cr<sub>2</sub>N coating was smooth, compact and free of cracks and pinhole defects. In the simulated corrosion solution of PEMFC, the self-corrosion potentials of original stainless steel sample and coated stainless steel sample were -0.623 V and 3274 μA/cm<sup>2</sup> and -0.212 V and 0.0362 μA/cm<sup>2</sup> respectively. In the immersion test, the coated stainless steel sample had no weight loss for 12,000 h at room temperature in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 mg/L F<sup>-</sup> solution, while the original stainless steel sample dissolved rapidly at weight loss of 0.007 g/h. On the other hand, the coated stainless steel sample had no weight loss for 800 h at 60 °C in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 mg/L F<sup>-</sup> solution, while the original stainless steel sample dissolved at weight loss of 0.252 g/h. Therefore, the corrosion resistance of martensitic stainless steel deposited with Cr<sub>2</sub>N coating on the surface is obviously improved compared with the original one.

**KEY WORDS:** Cr<sub>2</sub>N coating; pack cementation process; martensitic stainless steel; corrosion resistance

随着全球经济的飞速发展，能源需求日益增大，环境恶化日趋严重，燃料电池作为一种高效、洁净和可再生的发电装置，在越来越多的领域得到了重视。质子交换膜燃料电池（PEMFC）<sup>[1]</sup>是目前应用较为广泛的燃料电池，优点在于其发电效率高、无污染和比功率高等。石墨双极板是 PEMFC 中的关键部件之一，但石墨双极板的加工工艺复杂且造价昂贵。此外，石墨脆性大，易于破损，而要使其具有足够的强度，则厚度必须足够大，这必然会导致燃料电池整体体积偏大<sup>[2]</sup>。这些因素限制了 PEMFC 的商业化发展。金属材料虽具有导电导热性好、强度高和易加工的优点，但是 PEMFC 的运行环境呈酸性，金属双极板在这种环境中会发生腐蚀溶解。为避免这种情况的发生，可在金属材料表面沉积一层兼具良好导电性和耐腐蚀性的氮化铬涂层<sup>[3-4]</sup>。

Yang 等<sup>[5-6]</sup>在 304 不锈钢表面沉积 Cr 的碳氮化物，在模拟 PEMFC 工作的酸性条件下进行电化学腐蚀测试。极化曲线测试分析表明，涂层试样可以稳定钝化，且耐蚀性和导电性相比于未沉积涂层试样有明显提高。ND 等<sup>[7-11]</sup>在 316 不锈钢表面利用 PVD 法沉积铬的氮化物层，测试结果也表明其耐蚀性和导电性能到明显提高。此外，Lu 等<sup>[12]</sup>通过包埋法<sup>[13-14]</sup>将 45# 钢置于一定比例的 Cr<sub>2</sub>N 粉中加热保温，可在其表面形成均匀致密的 Cr<sub>2</sub>N 涂层。以上表明，可通过包埋法在金属表面沉积 Cr<sub>2</sub>N 涂层，这种方法的优点在于工艺简单、成本低、绕镀性好以及能够批量生产。本文在 440A 马氏体不锈钢基体表面通过包埋法沉积 Cr<sub>2</sub>N-Cr 结构的涂层组织，以期能满足 PEMFC 对双极板的耐蚀性要求。

1 试验

1.1 材料与试剂

用于包埋法氮铬共渗的试验材料为尺寸 20 mm×20 mm×1 mm 的 440A 马氏体不锈钢，其主要化学组成如表 1 所示。包渗剂中各组成成分为：Cr<sub>2</sub>N 粉末、

NH<sub>4</sub>Cl 粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末。各组分的具体作用为：Cr<sub>2</sub>N 粉末为反应提供活性 Cr 原子和 N 原子，NH<sub>4</sub>Cl 粉末作为催化剂，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末作为填充剂。Cr<sub>2</sub>N、NH<sub>4</sub>Cl 粉末的纯度均在 99.8%以上，粒径小于 40 μm，NH<sub>4</sub>Cl 粉末经过充分研磨。

表 1 440A 马氏体不锈钢的主要化学组成  
Tab.1 Nominal chemical composition of martensitic stainless steel 440A

wt. %				
C	Cr	Ni	Si	Mn
0.32	16.0~18.0	<0.60	<1.00	<1.00

1.2 制备与检测

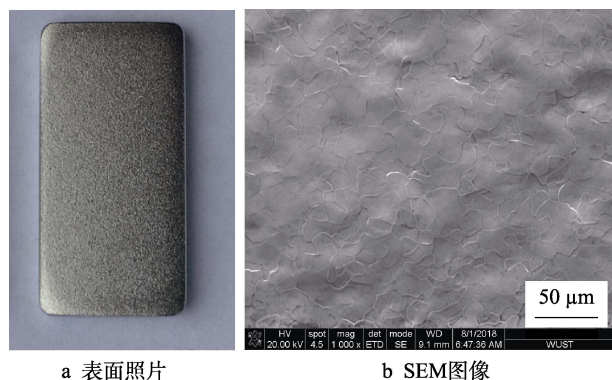
采用包埋法进行氮铬共渗，待镀试样经预处理后埋入装有混合渗剂粉末的带盖刚玉坩埚中，随后用高温粘结剂密封，在烘箱 100 °C 下干燥 1 h，待粘结剂固化后，将坩埚放入管式电阻炉中加热，以 10 K/min 的速率升温至 1100 °C，并保温 4 h 后炉冷。在管式炉升温、保温、降温阶段，试样都在工业氩气的保护气氛中。

利用 Nova nano-SEM400 型扫描电子显微镜（SEM）及 X 射线能谱仪分析样品表面的涂层形貌和横截面涂层组织成分。利用 PHILIPS X Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对样品表面进行物相鉴定。利用 CHI660 电化学工作站评估试样耐腐蚀性。利用在 60 °C、0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 mg/L F<sup>-</sup>中进行的全浸泡水浴腐蚀实验，进一步评估涂层的耐腐蚀性。

2 结果及分析

2.1 涂层组织结构分析

将 440A 马氏体不锈钢包埋在配比为 30Cr<sub>2</sub>N-2NH<sub>4</sub>Cl-68Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的共渗粉料中加热到 1100 °C，并保温 4 h 后炉冷，样品表面呈银白色金属光泽，表面光滑致密，见图 1a。样品表面形貌不同于 N. D. Nam



a 表面照片

b SEM图像

图1 440A 马氏体不锈钢包埋渗后的

表面照片和 SEM 图像

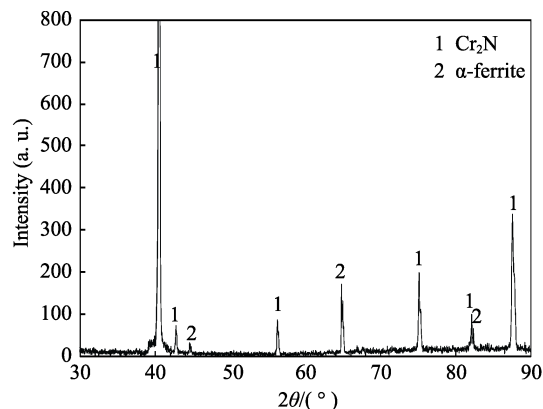
Fig.1 Surface photos (a) and SEM images (b) of 440A martensitic stainless steel after embedding

等<sup>[7]</sup>采用溅射沉积所形成的颗粒形状,所呈现的是具有台阶状晶界起伏的光滑膜结构,见图 1b。样品横截面的 SEM 图像显示,样品具有明显的明暗衬度。通过横截面扫描能谱测试表明,最外层偏暗处为 Cr 和 N 元素的富集,Cr 与 N 的原子数之比约为 2:1,结合样品表面 XRD 分析结果可知,表面相为  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,即最外层为  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层。 $\alpha$ -ferrite 相的出现是由于涂层较薄,基体发生衍射。Fe 元素大量富集在次外层,则次外层为基体,而 C 元素无富集,如图 2 所示。

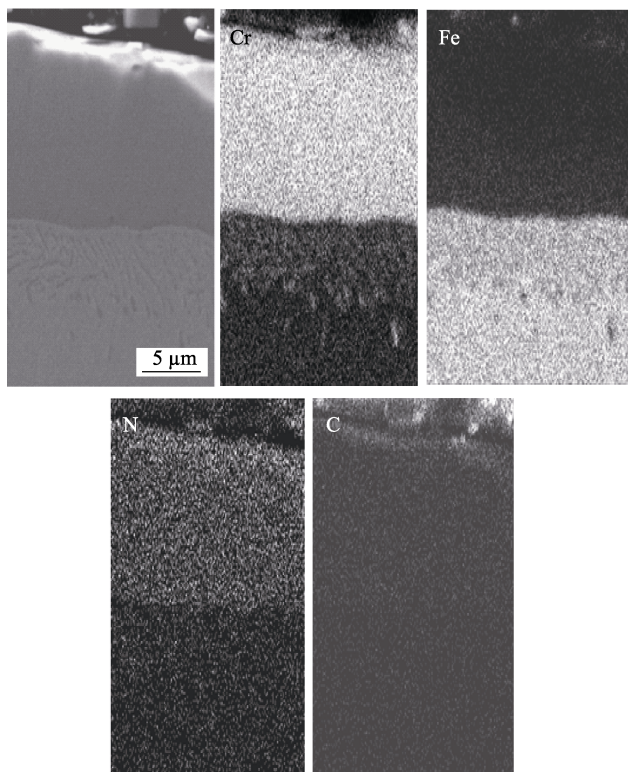
前已述及,采用包埋法,440A 马氏体不锈钢在  $30\text{Cr}_2\text{N}-2\text{NH}_4\text{Cl}-68\text{Al}_2\text{O}_3$  渗剂中经  $1100^\circ\text{C}$  保温 4 h 后,可在其表面形成  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层,图 3 为横截面 SEM 图像及主要元素的线扫描能谱分析结果。由图 3a 并结合图 2 可知,最外层  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层的厚度约为  $17\text{ }\mu\text{m}$ ,在  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层与基体的界面处,基体中的 Fe 原子通过热扩渗作用扩散到  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层中,Fe 原子扩散使基体中该区域 Fe 元素浓度明显低于正常不锈钢基体的 Fe 元素浓度,因而在图 3b 中,Fe 元素的浓度随深度增加而变大,同时 Cr 原子向基体扩散,在次外层生成条状析出物。由图 2 的能谱扫描结果可知,析出物主要为 Cr 元素,为方便后文论述,称之为富 Cr 扩散层,其厚度约为  $19\text{ }\mu\text{m}$ 。相比在 440A 马氏体不锈钢表面形成涂层, Lu 等<sup>[12]</sup>采用类似条件在 45#钢表面得到约  $15\text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层,涂层总体结构为两层,不同的是,其次外层析出物为铁铬碳化物。产生这种区别的原因可能在于 440A 马氏体不锈钢基体中含 C 量偏低,而含 Cr 量较高,因而在次外层形成的是条状析出的富 Cr 扩散层,富 Cr 扩散层的形成有望提高其耐蚀性;45#钢基体中的合金元素 C 含量较高,因而在其次外层析出的是铁铬碳化物层。

## 2.2 动电位极化曲线测试

为评估涂层的耐腐蚀性能,将 440A 马氏体不锈钢原样和在  $30\text{Cr}_2\text{N}-2\text{NH}_4\text{Cl}-68\text{Al}_2\text{O}_3$  渗剂中经  $1100^\circ\text{C}$  保温 4 h 的涂层样品浸没在模拟 PEMFC 酸性环境的



a 样品表面XRD



b 横截面形貌及面扫分析

图2 440A 马氏体不锈钢包埋渗后表面的 XRD 分析结果和横截面的面扫描能谱

Fig.2 XRD analysis results and cross sectional EDS element mapping of the martensitic stainless steel 440A at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 h in a powder pack  $30\text{Cr}_2\text{N}-2\text{NH}_4\text{Cl}-68\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) XRD of sample surface; b) cross-sectional morphology

腐蚀液 ( $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+2\text{ mg/L F}^-$ ) 中,进行动电位极化曲线测试。图 4 为 440A 原样和 440A 涂层样品的动电位扫描极化曲线,测试温度为常温,扫描电压为  $-1.0\sim 1.0\text{ V}$ ,扫描速率为  $150\text{ mV/s}$ 。由图 4 可知,440A 涂层样品在  $-0.2\text{ V}$  以上发生稳定钝化,而 440A 原样在大约  $-0.6\text{ V}$  以上才能稳定钝化,说明 440A 涂层样品比 440A 原样更能稳定钝化,此外,两者的钝化区都较宽。根据 Tafel 斜率计算得到两个样品的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度,如表 2 所示。通过对比分析,涂层样品自腐蚀电位由原样的  $-0.623\text{ V}$  上升至

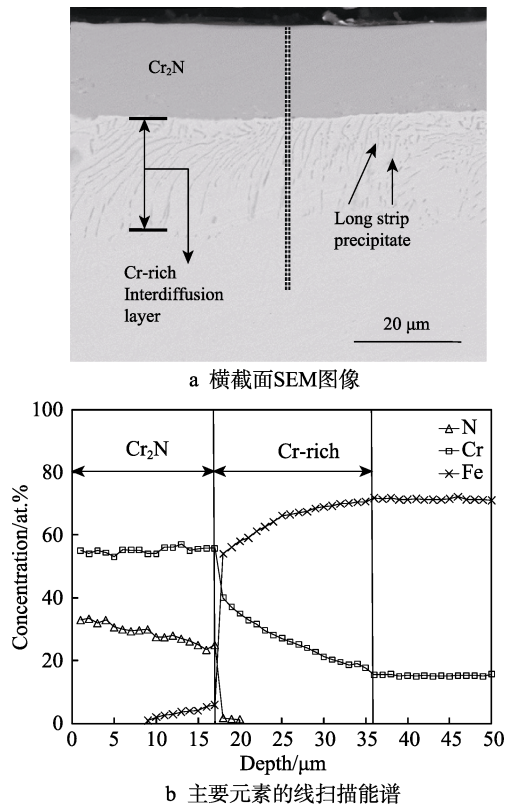


图 3 440A 马氏体不锈钢包埋渗后的横截面 SEM 图像及主要元素线扫描能谱分析结果  
Fig.3 Cross sectional SEM image (a) and line scanning energy spectrum analysis of major elements (b) of martensitic stainless steel 440A

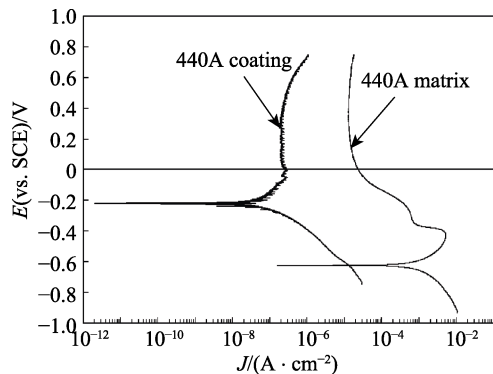


图 4 样品在模拟腐蚀环境中的动电位极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of samples in the simulated corrosion environment

表 2 不同样品的极化曲线参数 Tab.2 Polarization curve parameters of different samples		
Samples	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$
440A coating	0.0362	-0.212
440A	3274	-0.623

-0.212 V，表明在模拟 PEMFC 工作的酸性条件下，440A 涂层样品比 440A 原样更具有耐蚀性。在进入稳定钝化区以后，440A 涂层样品的自腐蚀电流密度为 0.0362  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而 440A 原样的自腐蚀电流密度为 3274  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，涂层样品的自腐蚀电流密度远小于原

样，表明在同一条件下，涂层试样的腐蚀速率更低，更不易发生腐蚀，耐腐蚀性能更好。

2.3 全浸泡水浴腐蚀试验

双极板作为 PEMFC 的关键部件之一，要求其在 PEMFC 的酸性工作条件（0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 mg/L  $\text{F}^-$ ）和工作温度（60  $^{\circ}\text{C}$ ）下具有良好的耐腐蚀性能。为进一步评估涂覆  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层的 440A 马氏体不锈钢在此类酸性环境和温度下的耐蚀性，对涂层样品进行全浸泡水浴腐蚀试验，将酸的浓度增加 10 倍，即将涂层样品浸没在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 mg/L  $\text{F}^-$  的酸性溶液中，在室温和恒温 60  $^{\circ}\text{C}$  下进行全浸泡水浴腐蚀试验。作为对比，原样也在相同条件下进行试验。涂层样品和原样分别浸没在两个装有相同浓度腐蚀液的烧杯中，定期更换腐蚀液，对样品进行冲洗，干燥并称重记录，图 5 为涂层样品和原样的全浸泡腐蚀试验结果。由图 5a、b 可知，涂层样品在室温和恒温 60  $^{\circ}\text{C}$  的腐蚀液（0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 mg/L  $\text{F}^-$ ）中的失重曲线均近乎平行，质量变化分别为  $3.0\times 10^{-10}\text{ g/h}$  和  $6.9\times 10^{-7}\text{ g/h}$ ，由于电子天平称量时的精度为 0.000 01 g，在可允许的误差范围内，可认为涂层样品在腐蚀液中（两种温度下）长时间腐蚀后，均未产生失重。原样在室温和恒温 60  $^{\circ}\text{C}$  的腐蚀液（0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 mg/L  $\text{F}^-$ ）中的失重曲线均为向下的倾斜直线，失重

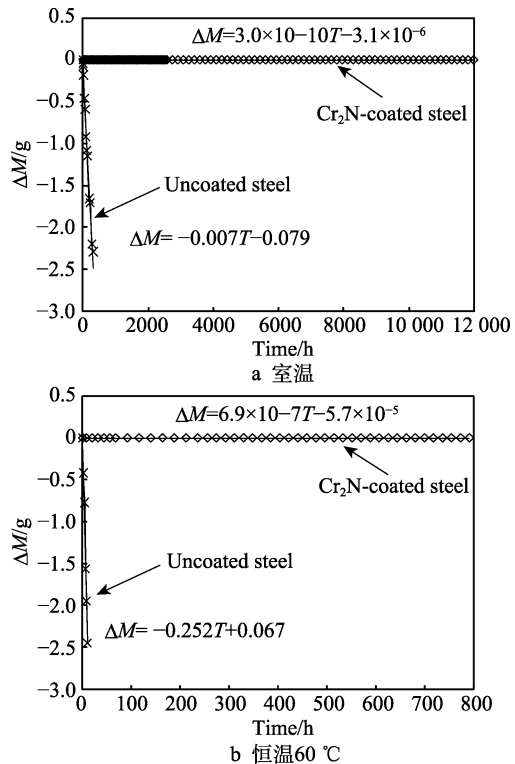


图 5 涂层样品和原样在室温和恒温 60  $^{\circ}\text{C}$  的酸性溶液（0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 mg/L  $\text{F}^-$ ）中全浸泡腐蚀试验结果  
Fig.5 Immersion corrosion test results of coating samples and original samples in acidic solution (0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 mg/L  $\text{F}^-$ ) at (a) room temperature and (b) 60  $^{\circ}\text{C}$



速率分别为 0.007 g/h 和 0.252 g/h, 每次定期更换腐蚀液时, 溶液均逐渐转变为深绿色。

综上, 在比 PEMFC 工作的酸性环境 (0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/L F}^-$ , 60 °C) 更严峻的腐蚀环境 (0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/L F}^-$ , 室温和恒温 60 °C) 下, 原样均产生腐蚀失重, 而表面涂覆  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层的 440A 马氏体不锈钢在室温下 12 000 h 乃至恒温 60 °C 下 800 h, 均未产生失重, 说明表面涂覆的  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层对不锈钢基体起到了很好的保护作用, 亦说明涂层样品具有良好的耐腐蚀性。

### 3 结论

1) 通过包埋法可在 440A 马氏体不锈钢表面进行氮铬共渗制备  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层, 涂层总体结构为最外层  $\text{Cr}_2\text{N}$  层+次外层富 Cr 扩散层, 表面涂层光滑致密, 呈银白色金属光泽。

2) 在模拟 PEMFC 酸性工作环境 (0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/L F}^-$ ) 的腐蚀液中进行的常温下动电位极化测试初步表明, 所制备的  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层样品相比原样具有更高的稳定钝化电位, 且自腐蚀电流密度远小于原样, 说明  $\text{Cr}_2\text{N}$  涂层样品具有良好的耐蚀性。

3) 全浸泡腐蚀试验充分表明, 在比 PEMFC 工作环境 (0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/L F}^-$ , 60 °C) 更严峻的酸性腐蚀环境 (0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/L F}^-$ ) 中, 涂层样品在室温下 12 000 h 和恒温 60 °C 下 800 h 内均未产生失重, 涂层结构仍然完整, 其具备的耐蚀性基本满足 PEMFC 对双极板的耐蚀性要求。

### 参考文献:

- [1] 潘红涛, 徐群杰, 云虹, 等. 质子交换膜燃料电池用不锈钢双极板的腐蚀与表面改性研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(8): 585-590.  
PAN Hong-tao, XU Qun-jie, YUN Hong, et al. Review on corrosion and surface modification of stainless steel bipolar plates for PEMFC[J]. Corrosion & protection, 2011, 32(8): 585-590.
- [2] 杨超, 王东哲. 质子交换膜燃料电池用金属双极板表面改性的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 84-88.  
YANG Chao, WANG Dong-zhe. Research progress of surface modification of metallic bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. Materials review, 2014, 28(11): 84-88.
- [3] 方亮. 燃料电池不锈钢双极板表面改性研究进展[J]. 电源技术, 2013, 37(7): 1265-1260.
- [4] TAWFIK H, HUNG Y. Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review[J]. Power source, 2007, 163(2): 755-767.
- [5] YANG B, BRADY M P, WANG H, et al. Protective nitride formation on stainless steel alloys for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates[J]. Journal power source, 2007, 174(1): 228-236.
- [6] WANG H C, SHEU H H, LU C E, et al. Preparation of corrosion-resistant and conductive trivalent Cr-coatings on 304 stainless steel for use as bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells by electrodeposition[J]. Journal of power source, 2015, 293: 475-483.
- [7] NAM N D, KIM M J, JO D S, et al. Corrosion protection of Ti/TiN, Cr/TiN, Ti/CrN, and Cr/CrN multi-coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environment[J]. Thin solid films, 2013, 545(10): 380-384.
- [8] FU Y, HOU M, LIN G, et al. Coated 316L stainless steel with  $\text{Cr}_x\text{N}$  film as bipolar plate for PEMFC prepared by pulsed bias arc ion plating[J]. Power sources, 2008, 176(1): 282-286.
- [9] BAI C Y, WEN T M, HUANG M S, et al. Surface modification and performance of inexpensive Fe-based bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Power sources, 2010, 195: 5686-5691.
- [10] WU B, LI H K, LIN G Q. Research of modification of stainless steel bipolar plates with  $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$  films deposited by arc ion plating[J]. Acta metallurgica sinica, 2009, 45(9): 1125-1129.
- [11] 肖宇, 顾大明, 刘峰, 等. 不锈钢双极板表面 Cr 与  $\text{Cr}_2\text{N}$  镀层导电与耐蚀性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(3): 240-244.  
XIAO Yu, GU Da-ming, LIU Feng, et al. Improvement of electric conductivity and corrosion-resistance of stainless steel bipolar plates by Cr and  $\text{Cr}_2\text{N}$  coatings[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2013, 33(3): 240-244.
- [12] 鲁显京, 向志东. 45#钢 Cr-N 包埋共渗涂层的组织特征及形成机理[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 218-223.  
LU Xian-jing, XIANG Zhi-dong. Microstructure characteristics and formation mechanism of co-deposition coating on plain 45# carbon steel via simultaneous chromising and nitriding by pack cementation process[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 218-223.
- [13] ZENG D, YANG S, XIANG Z D. Formation of hard surface layer on austenitic stainless steels via simultaneous chromising and nitriding by pack cementation process[J]. Applied surface science, 2012, 258: 5175-5178.
- [14] 刘让贤, 郑英, 高原, 等. 45#钢低温双辉等离子渗铬的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 48-50.  
LIU Rang-xian, ZHENG Ying, GAO Yuan, et al. Study on double glow plasma surface chromizing hardening process of 45 steel at low temperature[J]. Surface technology, 2009, 38(3): 48-50.