

# 稀土 Y 对 AISI430 不锈钢抗高温氧化性能的影响

蔡文军, 沈正军, 詹肇麟

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 通过离子注入的方式, 在 AISI430 合金表面注入不同剂量的稀土 Y 对合金进行改性, 研究了不同剂量的稀土 Y 对合金高温抗氧化性的影响。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析氧化膜的物相构成、微观组织形貌、稀土 Y 的化学形态, 并通过 VL200DX 超高温激光共聚焦显微镜对氧化过程进行原位观察。结果表明: 合金表面注入稀土 Y 剂量为  $6 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时具有最佳抗氧化性和抗剥落性, 相比原始试样, 单位面积增重量以及剥落量分别减少了 43.7%, 78.4%。合金表面注入 Y 优先氧化为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 一方面促进氧化膜的形成, 另一方面抑制了晶粒长大。此外, 晶界处 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻碍了金属阳离子通过晶界向外扩散。重要地, 部分 Y<sup>3+</sup> 取代了 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石中 Mn<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 占位, 产生空穴缺陷, 缓解了氧化层内应力, 减少裂纹和孔洞的产生, 使氧化层与基体结合紧密。

**关键词:** AISI430 不锈钢; 离子注入; 稀土 Y; 高温氧化

**中图分类号:** TG142.71; TG174.444

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)07-2495-07

固体燃料电池具有转换效率高、燃料灵活和污染小等优点, 在航天航空、能源汽车等领域得到广泛应用<sup>[1,2]</sup>。随着薄膜技术的出现以及新型电解质的开发, SOFC 的工作温度由高温 (1000 °C) 转换为中低温 (650~850 °C), 使不锈钢合金代替陶瓷材料作为 SOFC 连接体材料成为可能<sup>[3,4]</sup>。其中 AISI430 合金因成本低、导电率高以及与电池器件相近的热膨胀系数使其成为最有潜力的候选材料<sup>[5,6]</sup>。然而, 连接体长期处于高温环境中, AISI430 合金呈现出抗氧化性不足, 氧化后生成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Mn, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧化物导致合金的导电性降低, 严重影响了电池的使用性能<sup>[7,8]</sup>。因此, 研究 AISI430 合金高温抗氧化性显得十分重要。

已有研究表明<sup>[9-11]</sup>, 在合金中添加或表面注入稀土元素 (含量小于 1%) 可有效改善合金的高温抗氧化性能。但微量元素检测困难, 在不同的氧化层体系中表现出不同的氧化特性。如 Tien 等<sup>[12]</sup>提出, 合金中加入稀土元素后形成的稀土化合物成为合金中空位沉淀源, 减少了合金界面的空洞, 从而提高了氧化膜与基体之间的结合强度。Golightly 等<sup>[13]</sup>提出, 氧化物薄膜剥落的主要原因是氧化物和合金的热膨胀系数的巨大差异, 而添加稀土后可在氧化物与合金之间形成过渡层。但该模型缺乏实验验证。McDonald 等<sup>[14]</sup>认为, 金属与氧化物之间的结合较弱, 注入稀土元素后可提高基体与氧化物的键合力。但 Funkenbusch 等<sup>[15]</sup>

却认为, 氧化物与金属界面的结合力本质上较强, 结合力下降是由于杂质在界面偏聚导致的。在目前的研究中, 稀土元素对合金高温抗氧化性的影响机制并没有形成统一的认识, 理论模型还不够完善。

因此, 本研究采用离子注入的方式在 AISI430 合金表面注入不同剂量的稀土 Y 对合金进行改性。在 800 °C 下连续氧化 200 h, 通过对合金氧化过程的原位观察, 分析氧化膜的物相构成、微观组织形貌、稀土 Y 的化学形态, 探究稀土 Y 对 AISI430 合金高温抗氧化性的影响及其作用机制, 为稀土元素对合金高温抗氧化影响机制提供参考。

## 1 实验

实验材料选用 AISI430 不锈钢, 其化学成分如表 1 所示。首先采用电火花线切割将其加工成 10 mm×15 mm×3 mm 的试样, 然后使用 800#~20000#SiC 砂纸进行打磨, 金刚石抛光膏进行机械抛光, 抛光后的试样用丙酮超声 15 min 去除表面油脂。最后用无水乙醇超声清洗 10 min 后烘干备用。离子注入实验采用 MEVVA 注入源, 注入面为 10 mm×15 mm。注入时靶室的真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 加速电压为 90 kV, 注入剂量分别为  $3 \times 10^{17}$ 、 $6 \times 10^{17}$ 、 $9 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 AISI430 合金依次表示为 F1、F2、F3, 未注入的 AISI430 合金试样表示为 F0。采用 GSL-1600X 真空管式炉进

收稿日期: 2020-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51665022)

作者简介: 蔡文军, 男, 1995 年, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65136755, E-mail: xiaocaixiaoxia@163.com

表 1 AISI430 不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of AISI430 stainless steel (wt%)

Cr	Si	C	S	P	Mn	Fe
16~18	0.7	0.12	0.02	0.04	1.0	Bal.

行高温氧化实验, 氧化温度 800 °C, 加热速率为 5 °C/min, 连续氧化 200 h。采用 Sartorius-BAS224S 型电子天平称量冷却后的试样。

采用 VL200DX 型超高温激光共聚焦显微镜对合金表面的氧化过程进行原位观察。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析合金表面氧化物物相组成以及稀土 Y 的化学价态, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 对合金氧化物进行形貌和结构分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化动力学特性

图 1 为合金试样在 800 °C 静态空气中氧化 200 h 后的氧化动力学曲线。从图 1a 中可看出, 合金表面的氧化过程分为初期的反应氧化和后期的扩散氧化 2 个阶段。经过 200 h 氧化后, 未注入稀土 Y 的合金试样 F0, 单位面积增重为 0.71 mg/cm<sup>2</sup>; 而注入了不同剂量稀土 Y 的合金试样 F1、F2 和 F3, 单位面积增重分别为 0.43, 0.40, 0.59 mg/cm<sup>2</sup>, 与 F0 试样相比, 单位面积氧化增重分别减少了 39.4%, 43.7%, 16.9%。结果表明, 适量稀土 Y 注入对提高合金的抗高温氧化性能有显著的效果, 当表面注入 Y 的剂量为 6×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> (F2) 时, 抗高温氧化性能最佳。此外, F0 和 F3 试样的初期反应氧化阶段的时间为 10 h 左右, 而 F1、F2 试样的初期反应氧化阶段时间缩短到 5 h 左右, 这表明合金表面注入适量的稀土 Y, 可以促进合金表面快速形成致密的氧化膜。

图 1b 为单位面积增重的平方与氧化时间的线性拟合曲线, 其氧化规律遵循抛物线氧化规律<sup>[16,17]</sup>, 即:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t \quad (1)$$

式中, ΔW (mg) 为氧化增重量, A (cm<sup>2</sup>) 为试样的表面积, k<sub>p</sub> 为氧化速率常数, t (s) 为氧化时间。通过上式线性拟合得出合金在不同氧化阶段的氧化速率常数, 结果如表 2 所示。其中 k<sub>p1</sub>, k<sub>p2</sub> 分别表示反应氧化阶段和扩散氧化阶段的氧化速率常数。从表 2 中可看出, 在初期的反应氧化阶段, F1、F2、和 F3 试样的氧化速率均大于 F0 试样。这表明稀土 Y 促进了基体合金元素的氧化过程, 稀土 Y 具有较高的活性, 优先与氧

原子发生反应形成氧化物, 其为氧化膜生长提供了更多的形核点, 加快了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的形成。在形成了完整的氧化膜后, F1 和 F2 的氧化速率常数分别为 1.13×10<sup>-7</sup> 和 1.22×10<sup>-7</sup> mg<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>, 明显小于 F0 试样的氧化速率常数 (5.22×10<sup>-7</sup> mg<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>)。这表明, F1 和 F2 试样表面的氧化膜均匀、致密, 能有效抑制阳离子的扩散, 从而显著降低了氧化速率。

图 2 为试样的氧化剥落曲线。从中可看出, 各试样在前 20 h 内几乎没有氧化膜的剥落, 这是由于合金表面刚形成完整的氧化膜, 氧化膜与基体粘附性较好。氧化 200 h 后, F0 合金单位面积剥落量为 0.51 mg/cm<sup>2</sup>, 氧化膜剥落严重, F1、F2 和 F3 试样单位面积剥落分别为 0.23, 0.11, 0.33 mg/cm<sup>2</sup>。与 F0 试样相比, 单位面积剥落量分别减少了 54.9%, 78.4%, 35.3%,

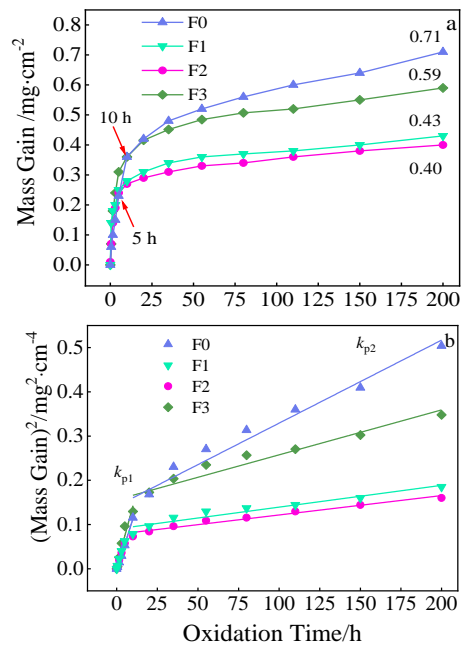


图 1 试样在 800 °C 空气中氧化 200 h 的氧化动力学曲线  
Fig.1 Oxidation kinetic curves of the samples oxidized at 800 °C for 200 h in air: (a) mass gain per unit area as a function of oxidation time and (b) square of mass gain per unit area as a function of oxidation time

表 2 图 1b 拟合的 k<sub>p</sub> 值

Table 2 Parabolic rate constants fitted from Fig.1b (mg<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>)

Sample	F0	F1	F2	F3
k <sub>p1</sub>	2.95×10 <sup>-6</sup>	3.48×10 <sup>-6</sup>	3.23×10 <sup>-6</sup>	3.76×10 <sup>-5</sup>
k <sub>p2</sub>	5.22×10 <sup>-7</sup>	1.13×10 <sup>-7</sup>	1.22×10 <sup>-7</sup>	2.83×10 <sup>-7</sup>

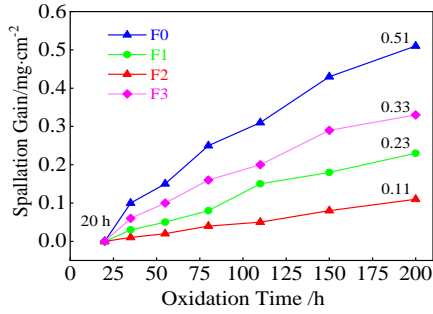


图 2 试样的氧化剥落曲线

Fig.2 Oxidation spallation curves of the samples

表明注入稀土 Y 后可以明显提高合金氧化膜的抗剥落性能，其中 F2 试样抗剥落性能最好。

### 2.2 氧化膜特性分析

图 3a 为试样在 800 °C 下空气中氧化 200 h 后表面氧化膜的 XRD 图谱。可以看出，试样表面形成的氧化膜都是由尖晶石氧化物相  $MnCr_2O_4$  (PDF84-0876) 以及  $Cr_2O_3$  相 (PDF38-1479) 和基体的 Fe-Cr 相 (PDF54-0331) 组成，呈现  $Cr_2O_3$  和  $MnCr_2O_4$  双相结构特征<sup>[18]</sup>。另外，相比 F0 试样，F1、F2、F3 试样的  $MnCr_2O_4$  衍射峰向小角度方向偏移。通过 Jade 软件计算出各试样氧化膜  $MnCr_2O_4$  立方尖晶石结构的晶格常数，结果如图 3b 所示。从中可看出，F0 样晶格常数为 0.843 03 nm，F1、F2 和 F3 分别为 0.844 23，0.846 35，0.848 92 nm，其对应的误差分别为 5.16%，7.56%，6.42%，9.57%。随着注入 Y 含量增加， $MnCr_2O_4$  尖晶石晶格常数随之变大，这表明半径较大的稀土 Y 在氧化过程中取代  $Mn^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  的占位，使尖晶石晶格发生了畸变<sup>[19]</sup>，且注入 Y 的含量越高，晶格畸变程度越大。

图 4 为 F0~F3 试样在 800 °C 下氧化 200 h 后的表面形貌。表 3 为标注区域的 EDS 分析结果。可以看出，“1”区域的 Fe 的平均含量高达 69.25%，Cr 和 O 的含量分别为 15.37% 和 13.43%，结合 F0 试样表面 XRD 分析，说明 F0 试样表面发生了氧化膜的显著剥落，裸露出 Fe-Cr 基体相。因此，其氧化增重和氧化剥落较为严重。F1 和 F2 试样的表面均由颗粒组成，结合“2”，“3”区域的 EDS 结果以及 F1、F2 试样氧化后的 XRD 分析可得出，F1、F2 氧化膜表面为  $MnCr_2O_4$  尖晶石相。另外，F2 试样相对平整，剥落较少，氧化膜呈现较好的抗剥落性能。F3 试样表面出现大量的氧化膜脱落，如图 3d 所示。“4”区域均主要为 Cr、O 元素，其元素比例分别为 38.76%、57.35%，与  $Cr_2O_3$  相元素比例误差相差 4.4%，3.1%。区域“5”的元素含量比例接近

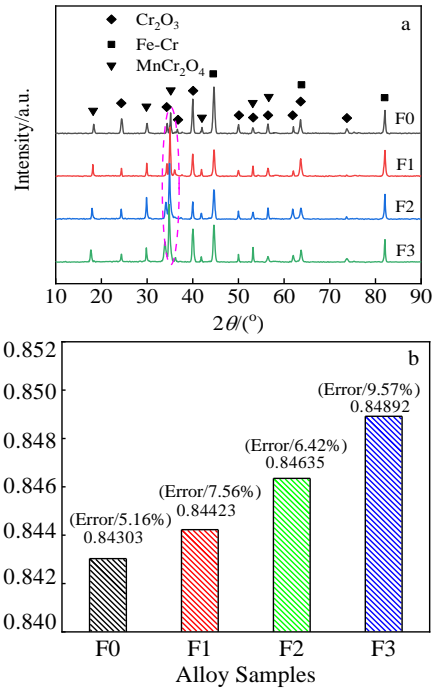


图 3 试样在 800 °C 空气中氧化 200 h 后的 XRD 图谱和  $MnCr_2O_4$  晶格常数

Fig.3 XRD patterns (a) and lattice constant of  $MnCr_2O_4$  (b) of the samples oxidized in air at 800 °C for 200 h

$MnCr_2O_4$  相，且各元素误差较小，表明区域“4”、“5”分别为  $Cr_2O_3$ 、 $MnCr_2O_4$  相，与 F3 试样表面氧化膜 XRD 结果一致。由表面形貌分析可以看出，Y 的注入不会改变氧化膜形貌，但适量的稀土 Y 可以提高氧化膜抗剥落能力。这是由于添加适量的稀土 Y 能与氧化膜协同作用，在氧化膜晶界处产生“钉扎效应”，从而改善氧化膜与基体的粘附性，而注入过量的稀土 Y 阻碍了金属阳离子向外扩散，使氧化过程以 O 原子向内扩散为主，从而加快了  $Cr_2O_3$  层的生长，使得内氧化层生长应力增加最终开裂<sup>[20,21]</sup>。

图 5 为试样在空气中 800 °C 下氧化 200 h 后截面形貌。可以看出，未注入 Y 的 F0 试样表面氧化膜呈现明显的 3 层结构，厚度约 30 μm。其内层为与基体结合较好的  $Cr_2O_3$  氧化膜；而外层结构较为疏松，中间层有明显的纵向裂纹（垂直于试样表面），因此，氧化膜容易剥落（如图 5a）。F1 试样氧化膜的厚度约为 18 μm，有明显的横向裂纹（平行于试样表面），组织较为均匀致密（图 5b）。F2 试样表面氧化膜呈现单层结构特性，厚度为 15 μm，组织均匀致密，没有裂纹（图 5c）；而 F3 试样表面氧化膜呈现疏松的多层结构，厚度为 40 μm 左右（如图 5d）。表明适量的稀土 Y 有

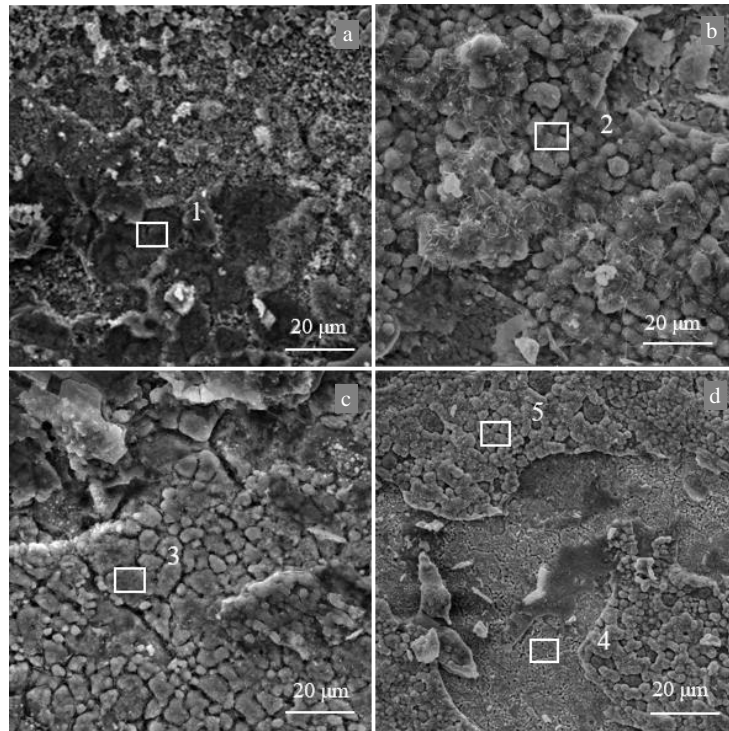


图 4 试样在 800 °C 下氧化 200 h 的表面形貌

Fig.4 SEM surface morphologies of the samples oxidized at 800 °C for 200 h in air: (a) F0, (b) F1, (c) F2, and (d) F3

表 3 图4中标注区域EDS分析结果

Table 3 EDS results of the regions marked by 1~5 in Fig.4 (at%)

Region	O (Error)	Cr (Error)	Mn (Error)	Fe (Error)	Y
1 (Fe-Cr)	13.43	15.37 (3.9%)	1.94	69.25 (7.3%)	-
2 (MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	58.27 (2.7%)	27.26 (4.5%)	13.86 (2.9%)	0.39	0.21
3 (MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	54.70 (4.2%)	29.25 (2.4%)	14.05 (1.9%)	1.32	0.67
4 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	57.35 (4.4%)	38.76 (3.1%)	2.78	0.97	0.13
5 (MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	54.04 (5.4%)	29.06 (2.0%)	14.68 (2.8%)	1.24	0.97

效减少了氧化膜的厚度和内应力，含量过高则加快了合金的内氧化，导致 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚度增加。结合图 3 中物相偏移可知，Y 占据了 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中部分 Mn<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 离子的位置，使尖晶石内部产生空穴缺陷，这有利于位错攀移和空位迁移，MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石发生塑性变形，缓解了内部应力，从而减少裂纹和孔洞的产生，使氧化层更加的致密。然而，Y 含量过高将造成尖晶石内部空位浓度升高，导致组织疏松，同时增加了 O 原子向内扩散的通道，增加了内氧化层的厚度。

### 2.3 Y 提高合金抗氧化性能的作用机制

实验结果表明，F2 试样具有最佳抗氧化性和抗剥落性。为了进一步探讨稀土 Y 对其作用机制，首先，对 F2 试样在 800 °C 下空气中氧化过程进行原位观察，

如图 6 所示。可以看出，在氧化 2052 s 时，合金表面并没有出现氧化物（图 6a）。而在氧化 2474 s 后，在晶界和晶粒内部同时形成了氧化物，如图 6b 中箭头所示。随着氧化时间的延长，晶界和晶体表面氧化物沿表面方向逐渐长大（图 6c）。当氧化 3448 s 后，氧化物覆盖整个合金表面形成了完整的氧化膜，如图 6d 所示。已有研究表明，氧化过程中，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的形核是基体中的元素通过晶界向外扩散，在晶界以及缺陷处形核，沿晶界横向生长形成完整氧化膜<sup>[22]</sup>。但注入稀土 Y 后，在晶内与晶界位置同时出现了氧化物的形核，这是由于稀土 Y 活性较高，在合金表面优先生成氧化物颗粒，为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生长提供了更多的形核点，这有效缩短了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形核点之间的距离以及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 横向生

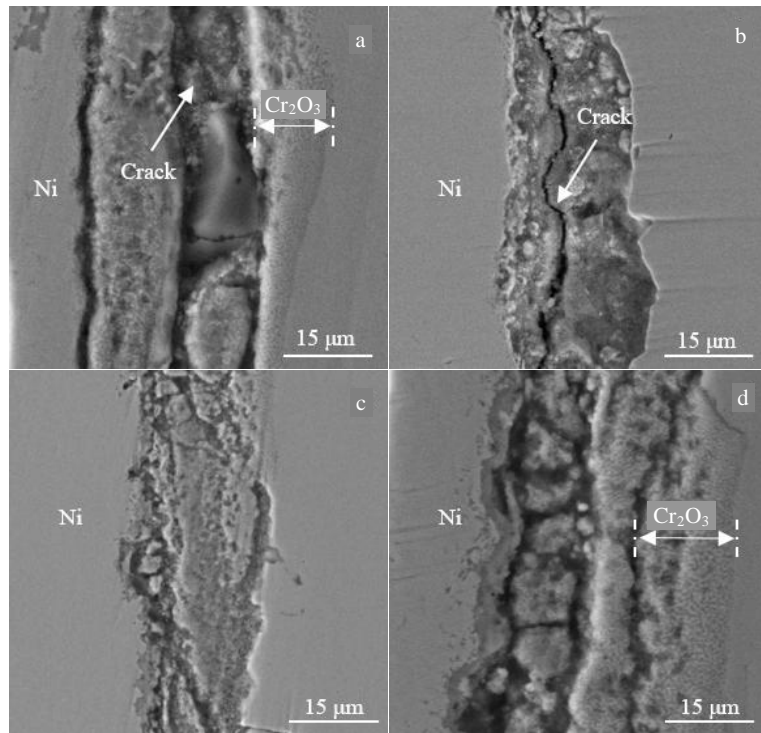


图 5 试样在 800 °C 下空气中氧化 200 h 后的截面形貌

Fig.5 SEM images of cross-section of the samples after oxidation at 800 °C for 200 h in air: (a) F0, (b) F1, (c) F2, and (d) F3

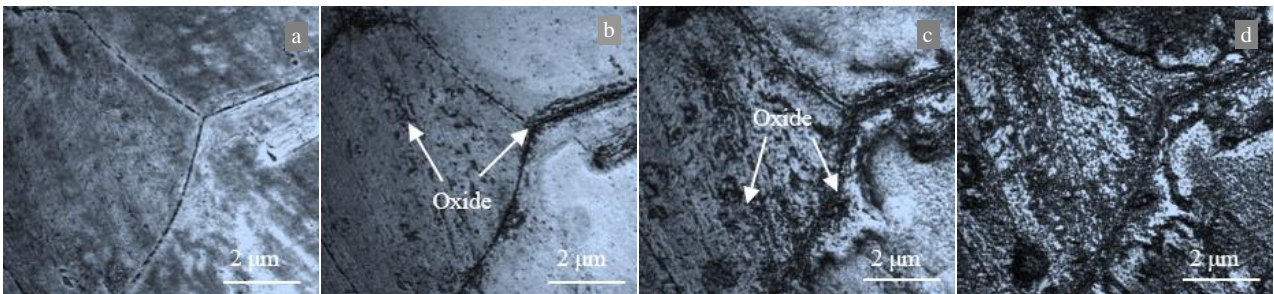


图 6 F2 试样在 800 °C 下空气中持续氧化过程的形貌

Fig.6 SEM morphologies of F2 sample during oxidation process at 800 °C for 2052 s (a), 2474 s (b), 2885 s (c), and 3448 s (d)

长形成完整氧化膜的时间，从而加快了氧化初期的氧化速率，并且形成了均匀致密的氧化膜。

采用 X 射线光电子能谱对氧化 1 h 的 F2 试样进行 XPS 分析，确定合金氧化后表面 Y 的化学形态，如图 7 所示。Y 3d 图谱表现出由电子自旋轨道分裂产生的非对称双峰。Y 3d<sub>5/2</sub> 和 Y 3d<sub>3/2</sub> 对应的结合能分别为 158.6, 160.7 eV。这与文献[23]的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准结合能十分吻合，表明稀土 Y 在合金表面优先被氧化成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，为氧化膜的生长提供形核点。

图 8 为 F0、F2 试样在 800 °C 下空气中氧化 3 h 后截面 TEM 形貌。从图 8a 中可以看出，F0 试样氧化

后呈现双层结构，结合文献[24]其分别对应 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。但 F2 试样没有明显的双层结构且由细小颗粒组成，表明 Y 的注入可以改变氧化层的双层结构。对图 8b 中各标注区域进行 EDS 分析，结果如表 4 所示。“1”区域的主要元素为 Cr、O，“2”区域元素主要为 Cr、Mn、O，通过元素比例推测位置“1”、“2”可能分别为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化物。由于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优先在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面形核，所以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要位于氧化膜的晶界处，其有效地阻碍了金属阳离子通过氧化膜晶界向外扩散。外界的 O 主要通过晶界向内扩散，与金属阳离子发生反应生成金属氧化物弥散分布于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

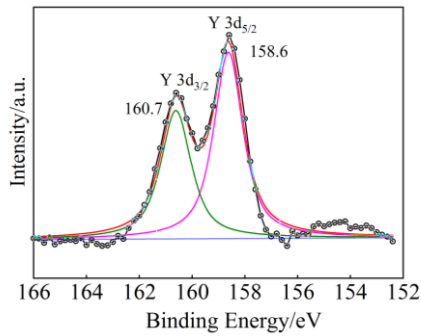


图 7 氧化 1 h 的 F2 试样表面 Y 3d XPS 图谱

Fig.7 XPS spectra in Y 3d region for F2 sample oxidized for 1 h

膜内，最后与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  发生反应形成致密的  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  尖晶石氧化物，从而形成致密的复合层。此外，随着形核位点的增多，氧化膜生长过程中晶粒相互抑制，阻碍了晶粒的生长。这与图 5c 的 F2 合金氧化后截面结果一致，在其截面并没有发现明显的内氧化层且组织均匀。

上述结果表明，Y 首先在合金表面被氧化为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，其为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜生长提供了更多的形核点，缩短了形核点之间的距离，促进了完整氧化膜的快速形成，同时氧化膜生长过程中晶粒相互抑制，阻碍了晶粒的生长，使氧化膜更加均匀致密。其次，位于晶界的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  阻碍

了基体中金属阳离子的扩散，O 通过晶界向内扩散，形成  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  复合层，提高了合金的抗氧化性能。重要地，氧化过程中  $\text{Y}^{3+}$  取代了  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  尖晶石中部分  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  离子，产生了空穴缺陷，其有利于位错攀移和空位迁移，缓解了尖晶石内部应力，从而减少裂纹和孔洞的产生，提高了氧化膜的抗剥落性。

### 3 结 论

1) AISI430 合金表面注入稀土 Y 剂量为  $6 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时具有最佳抗氧化性和抗剥落性，相比未注入试样，氧化 200 h 后，合金单位面积氧化增重减少 43.7%，剥落量减少 78.4%。

2) 稀土 Y 注入到合金表面后优先形成  $\text{Y}_2\text{O}_3$  氧化物，增加了氧化膜的形核点，加快合金初期的氧化速率。同时氧化膜生长过程中晶粒相互抑制，阻碍了晶粒的生长。此外，位于晶界的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  阻碍了基体中金属阳离子的扩散，O 通过晶界向内扩散，形成  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  复合结构。

3) 氧化过程中， $\text{Y}^{3+}$  取代了  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  尖晶石中部分  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  离子，产生了少量空穴缺陷，其有利于位错攀移和空位迁移，缓解了尖晶石氧化膜内部应力，从而减少裂纹和孔洞的产生，使氧化层与基体结合紧密。

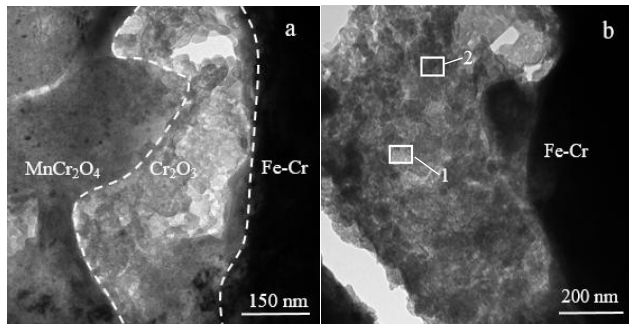


图 8 FO、F2 试样在 800 °C 下空气中分别氧化 3 h 后截面 TEM 照片

Fig.8 TEM images of cross-section of sample F0 (a) and F2 (b) after oxidation at 800 °C for 3 h in air

表 4 图 8b 中标注位置的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis result of the regions marked by rectangle in Fig.8b (at%)

Region	O	Cr	Mn	Fe	Y
1	57.83	37.15	4.66	0.35	-
2	59.62	26.95	12.78	0.48	0.16

### 参考文献 References

- [1] Waluyo N S, Park S S, Song R H *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(10): 11 576
- [2] Hu Yingzhen(胡莹珍), Li Chengxin(李成新), Zhang Shanlin(张山林) *et al. Thermal Spray Technology(热喷涂技术)*[J], 2017, 9(3): 8
- [3] Gan L, Murakami H, Saeki I *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 134: 162
- [4] Stevenson J W, Yang Z G, Xia G G *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 231: 256
- [5] Dayaghi A M, Askari M, Rashtchi H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 223: 110
- [6] Lee E, Jang J H, Kwon Y U *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 273: 735
- [7] Xin Xianshuang(辛显双), Zhu Qingshan(朱庆山), Liu Yan(刘岩) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J], 2019, 48(1): 22
- [8] Han S J, Pala Z, Sampath S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 304: 234
- [9] Riffard F, Buscail H, Caudron E *et al. Applied Surface Science*[J], 2002, 199(1-4): 107

- [10] Shang Genfeng(尚根峰), Liao Jinfa(廖金发), Wang Hang (汪 航). *Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2018, 38(6): 43
- [11] Zheng Z, Wang S, Long J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108 359
- [12] Tien J K, Pettit F S. *Metallurgical Transactions*[J], 1972, 3(6): 1587
- [13] Golightly F A, Stott F H, Wood G C *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 1976, 10(3): 163
- [14] McDonald J E. *Trans Metall Soc AIME*[J], 1965, 233: 512
- [15] Funkenbusch A W, Smeggil J G, Bornstein N S *et al.* *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16(6): 1164
- [16] Liu Ying(刘 英), Zhang Yongan(张永安), Wang Wei(王 卫) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(1): 9
- [17] Shen Zhengjun(沈正军), Yang Liuli(杨柳丽), Wang Xiao(王 泉) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(9): 952
- [18] Swaminathan S, Lee Y S, Kim D I *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 327: 104
- [19] Li C, Han X P, Cheng F Y *et al.* *Nature Communications*[J], 2015(6): 2041
- [20] Allam I M, Whittle D P, Stringer J *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 1978, 12(1): 35
- [21] Seo H S, Jin G, Jun J H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2008, 178(1): 1
- [22] Tan Xiaoxiao(谭晓晓), Ma Liying(马利影). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2018, 31(11): 121
- [23] Baba Y, Sasaki T A. *Surface and Interface Analysis*[J], 1984, 6(4): 171
- [24] Cooper L, Benhaddad S, Wood A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2008, 184(1): 220

## Effect of Rare Earth Y on High Temperature Oxidation Resistance of AISI430 Stainless Steel

Cai Wenjun, Shen Zhengjun, Zhan Zhaolin

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Different doses of rare earth Y were implanted on the surface of AISI430 alloy by ion implantation and the effect of Y on the high temperature oxidation resistance of AISI430 alloy was investigated. The characteristics of oxide scales were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD). The oxidation process was observed in situ by VL200DX ultra high temperature confocal laser scanning microscope. The results show that when the dose of rare earth Y implanted on the surface of the alloy is  $6 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> the mass gain and the amount of spalling per unit area of Y-implanted samples reduce by 43.7% and 78.4%, respectively, compared with the un-implanted Y samples. Y ions on the alloy surface oxidize to Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preferentially, which promotes the formation of oxide film and inhibits the grain growth. In addition, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the grain boundary hinders the diffusion of metal cations through the grain boundary. Importantly, Y substitutes for Mn<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spine, resulting in the formation of vacancy defect. It relieves the internal stress of oxide layer and reduces the generation of cracks and holes, making oxide layer bond with the substrate closely.

**Key words:** AISI430 stainless steel; ion implantation; rare earth Y; high temperature oxidation

---

Corresponding author: Zhan Zhaolin, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65136755, E-mail: zl\_zhan@sohu.com