

文章编号:1008-1542(2021)01-0075-07

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# SiO<sub>2</sub> 薄膜涂覆层数对 304 不锈钢 抗高温氧化性能的影响

马 静<sup>1,2</sup>, 王瑞阳<sup>1,3</sup>, 温 宁<sup>1,4</sup>

(1.河北科技大学材料科学与工程学院,河北石家庄 050018;2.河北省材料近净成形技术重点实验室,河北石家庄 050018;3.河北省高温合金熔模铸造技术创新中心,河北黄骅 061100;4.河北省球磨钢球工程技术研究中心,河北邯郸 056000)

**摘 要:**为提高 304 不锈钢的抗高温氧化性能,以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,采用溶胶-凝胶法,在不锈钢表面制备了 SiO<sub>2</sub> 薄膜,通过氧化动力学,XRD,SEM 和 EDS 分析,研究了涂覆层数对不锈钢 900 °C 抗高温氧化性能的影响。结果表明,SiO<sub>2</sub> 薄膜与不锈钢基体的附着性良好,促进了不锈钢表面发生选择性氧化,生成保护作用的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化层,不锈钢的抗高温氧化性能显著提高,其中涂覆 3 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样的抗高温氧化性能最佳,经 900 °C 循环氧化 100 h 后氧化增重与氧化剥落仅为未涂覆试样的 58.1% 和 41.4%。SiO<sub>2</sub> 薄膜涂覆有效提高了不锈钢的抗高温氧化性能,是表面处理方法应用于高温环境的又一尝试,为溶胶-凝胶法制备其他薄膜提供了借鉴和参考。

**关键词:**材料失效与保护;溶胶-凝胶法;SiO<sub>2</sub> 薄膜;涂覆层数;高温氧化;选择氧化

中图分类号:TG174.32

文献标识码:A

doi:10.7535/hbk.2021yx01010

## Effect of SiO<sub>2</sub> film layers on the high temperature oxidation resistance of 304 stainless steel

MA Jing<sup>1,2</sup>, WANG Ruiyang<sup>1,3</sup>, WEN Ning<sup>1,4</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2.Hebei Key Laboratory of Material Near-Net Forming Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 3.Hebei Innovation Center for Superalloy Investment Casting Technology, Huanghua, Hebei 061100, China; 4.Steel Ball Technology Innovation Center of Hebei Province, Handan, Hebei 056000, China)

**Abstract:** In order to improve the oxidation resistance of 304 stainless steel, SiO<sub>2</sub> thin film was prepared on the surface of

收稿日期:2020-09-06;修回日期:2020-11-19;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金(51761030)

第一作者简介:马 静(1973—),女,河北深泽人,教授,博士,主要从事金属表面改性及腐蚀防护等方面的研究。

E-mail:majingt@qq.com

马静,王瑞阳,温宁.SiO<sub>2</sub> 薄膜涂覆层数对 304 不锈钢抗高温氧化性能的影响[J].河北科技大学学报,2021,42(1):75-81.

MA Jing, WANG Ruiyang, WEN Ning.Effect of SiO<sub>2</sub> film layers on the high temperature oxidation resistance of 304 stainless steel[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2021,42(1):75-81.

stainless steel by sol-gel method with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as raw material. The effect of film layers on the high temperature oxidation resistance of stainless steel at 900 °C was studied by means of oxidation kinetics, XRD, SEM and EDS. The results show that the adhesion of SiO<sub>2</sub> film to stainless steel matrix is good, which promotes the selective oxidation on the stainless steel surface and the formation of protective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxide layers. The high temperature oxidation resistance of stainless steel is improved remarkably. The oxidation resistance of the sample coated with three layers of SiO<sub>2</sub> film performs the best, and the oxidation weight gain and oxidation spalling of the sample are only 58.1% and 41.4% of the uncoated sample after 100 hours of cyclic oxidation at 900 °C. The high temperature oxidation resistance of stainless steel is effectively improved through SiO<sub>2</sub> film coating, which is another attempt of surface treatment method applied to high temperature environment, and provides reference for other thin films prepared by sol-gel method.

**Keywords:** material failure and protection; sol-gel method; SiO<sub>2</sub> film; film layers; high temperature oxidation; selective oxidation

304 不锈钢作为常见钢种广泛应用于日常生活和工业生产中。在材料加工、能源化工、航空航天等领域,不锈钢部件常需要在较高温度条件下长期服役<sup>[1-3]</sup>。温度达到 900 °C 时,304 不锈钢会发生严重氧化,导致性能降低、寿命缩短,成为高温环境下抑制其材料发展的关键问题<sup>[4-5]</sup>。相较于向基体中添加合金元素,对基体进行表面处理,在基体表面制备抗高温氧化性能优异的氧化物薄膜,是一种工艺简单、成本低的方法<sup>[6-10]</sup>。

SiO<sub>2</sub> 具有较高硬度、较好耐腐蚀性能及良好的高温稳定性,是作为薄膜材料的首选<sup>[11]</sup>。为应对不同的使用需求,近年来发展了多种 SiO<sub>2</sub> 薄膜制备方法,其中热氧化法<sup>[12]</sup>、化学气相沉积法<sup>[13]</sup>应用较多。但这类方法一般需要在较高温度下进行,基体容易受到热损伤,且工艺手段较为繁琐。采用溶胶-凝胶法在基体表面制备氧化物薄膜,具有设备简单、操作方便、制备温度较低、几乎没有零件形状限制的优点<sup>[14-16]</sup>。李忠磊等<sup>[17]</sup>通过溶胶-凝胶法在 TiAl 表面制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜,发现 SiO<sub>2</sub> 薄膜可以减缓氧气扩散进入基体的速率,促进薄膜与氧化层界面处的 O 原子优先与 Al 原子反应生成耐高温性能优异的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。郭彦飞等<sup>[18]</sup>通过研究不同厚度涂层不锈钢的高温氧化性能,发现不锈钢抗高温氧化性能随着涂层厚度的增加而提高。但是,随着涂覆层数的增加,薄膜材料与基体热膨胀系数不匹配造成的应力会随之增大,导致薄膜开裂甚至剥落,不利于稳定生产。因此,针对 SiO<sub>2</sub> 薄膜涂覆层数与基体抗高温氧化性能之间的关系进行研究十分必要。本文采用溶胶-凝胶法,在 304 不锈钢表面制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜,研究了 SiO<sub>2</sub> 薄膜和涂覆层数对不锈钢抗高温氧化性能的影响及其相应的作用机制。

## 1 实验过程

### 1.1 基材预处理

采用 304 不锈钢作为基体材料,化学成分(质量分数)如下:C 0.065%,Si 0.42%,Cr 18.24%,Ni 7.90%,其余为 Fe。用线切割机将 304 不锈钢切割成尺寸为 15 mm×15 mm×3.5 mm 的方形试样,依次采用 200 #,400 #,600 #,800 # 砂纸打磨使其表面平整,随后将试样放入超声波仪器中,分别用去离子水和无水乙醇清洗 5 min,冷风吹干待用。

### 1.2 薄膜制备

实验所需的 SiO<sub>2</sub> 溶胶采用相应的醇盐水解得到。SiO<sub>2</sub> 溶胶制备过程如下:25 °C 条件下,将正硅酸乙酯(TEOS)溶于乙醇,搅拌 30 min,在 60 °C 水浴条件下加入去离子水与硝酸,调节 pH 值至 2。搅拌 60 min 至颜色半透明,再经室温陈化 6 h 后待用。其中  $n(\text{TEOS}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O})$  为 1 : 5 : 8。

采用浸渍提拉法镀膜,将试样在溶胶中浸渍 60 s 后,以 10 mm/min 的速度进行提拉操作。每次浸渍操作结束后,将浸涂的试样在室温干燥 20 min 后再放入 100 °C 的干燥箱中继续干燥 20 min,完成一次涂覆操作。按照上述方法,分别制备涂覆 1 层、3 层、6 层、9 层的试样。烧结工艺在管式真空炉中进行,以 5 °C/min 的升温速率对 SiO<sub>2</sub> 薄膜进行烧结处理,升温至 200 °C 保温 20 min,以 5 °C/min 的升温速率升温至 700 °C,保温烧结 60 min 后随炉冷却至室温,全程以流量为 0.1 L/min 的氩气作为保护气。按照上述方法,分别制备涂覆 1 层、3 层、6 层、9 层的试样。

### 1.3 循环氧化测试

采用循环氧化法表征试样的抗高温氧化性能。预先将坩埚放入 900 °C 炉中处理 10 h,除去坩埚内部的

水分及其他高温易挥发物质,烧至恒重。将涂覆好的试样测量表面积、称重后放入坩埚中,在 900 °C 的马弗炉中进行 100 h 的循环氧化实验。每隔 10 h 取出坩埚,空冷 20 min 后用精度为 0.1 mg 的电子天平测定坩埚质量、坩埚和试样的总质量,以此计算出试样在不同时间阶段的单位面积氧化增重与单位面积的氧化剥落量。

#### 1.4 表面形貌与物相分析

采用 VEGA3 型钨丝扫描电镜观察未涂覆试样与涂覆不同层数 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样氧化后的 SEM 表面形貌,EDS 进行元素检测。采用 D/MK2 500 型 X 射线衍射仪,对高温循环氧化后试样的氧化层进行 XRD 物相分析,扫描角度范围为 10°~100°,扫描速度为 10°/min。

## 2 实验结果

### 2.1 氧化动力学

图 1 为未涂覆试样及涂覆不同层数 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样在 900 °C 空气环境下循环氧化 100 h 的氧化动力学曲线。从图 1 可以看出,未涂覆试样氧化增量全程处于较高水平,涂覆 SiO<sub>2</sub> 薄膜的试样在 20 h 后氧化增量有明显的下降,氧化增重曲线逐渐趋于稳定,总体呈阶梯状增长。循环氧化 100 h 后未涂覆试样在 900 °C 氧化增重与氧化剥落量最大,分别为 0.65 mg/cm<sup>2</sup> 和 0.44 mg/cm<sup>2</sup>。涂覆 1,3,6,9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜的试样氧化增重分别为未涂覆试样的 72.1%,58.1%,67.4% 和 55.8%,氧化剥落量分别为未涂覆试样的 48.3%,41.4%,51.7% 和 51.7%。与未涂覆对照组相比,涂覆 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样的氧化增重与氧化剥落量均有显著降低,表明不同涂覆层数 SiO<sub>2</sub> 薄膜均明显提高了 304 不锈钢的抗高温氧化性能,其中涂覆 3 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样的抗高温氧化性能最佳,涂覆 1 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜的试样抗高温氧化性能最差。相比于涂覆 3 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜的试样,涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样的氧化增重没有明显降低,氧化剥落量有较大上升。

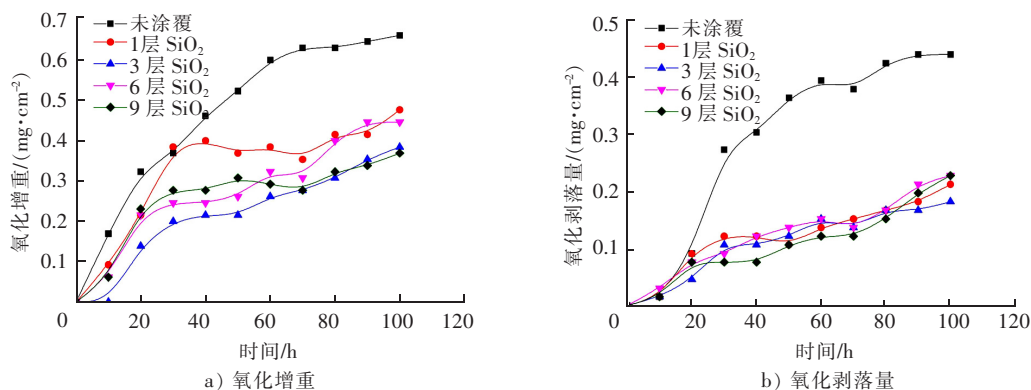


图 1 未涂覆试样和涂覆不同层数 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样在 900 °C 空气中的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics curve of the uncoated samples and coated samples with different layers of SiO<sub>2</sub> film at 900 °C in air

### 2.2 薄膜与氧化层表面形貌及物相分析

图 2 为 304 不锈钢薄膜试样烧结处理后的 SEM 表面形貌。涂覆 1 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样(见图 2 a))表面氧化物较薄,可以清晰分辨出打磨痕迹;涂覆 3 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样(见图 2 b))表面较为平整,仅出现轻微裂痕;涂覆 6 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样(见图 2 c))可以观察到薄膜表面出现开裂,块状物尺寸约为 10 μm;涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样(见图 2 d))薄膜出现开裂和剥落,块状物尺寸约为 20 μm,虚线框内剥落区域下方仍保留有前几次的涂覆薄膜。

图 3 为未涂覆试样和涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样 900 °C 循环氧化 100 h 后的 XRD 谱图。从图 3 可以看出,经过 100 h 高温氧化后,未涂覆试样表面氧化物主要是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和具有一定保护作用的 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,同时测出基体的 Cr<sub>1.36</sub>Fe<sub>0.52</sub>相,说明尖晶石结构的 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对基体起到了一定的高温防护作用。薄膜试样表面 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量明显降低,生成了抗高温氧化性能良好的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和具有一定保护作用的 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。基体峰 Fe-Cr 与 Fe 较高,说明薄膜厚度较小,但有效减缓了氧化速度,对基体起到了良好的高温防护作用。

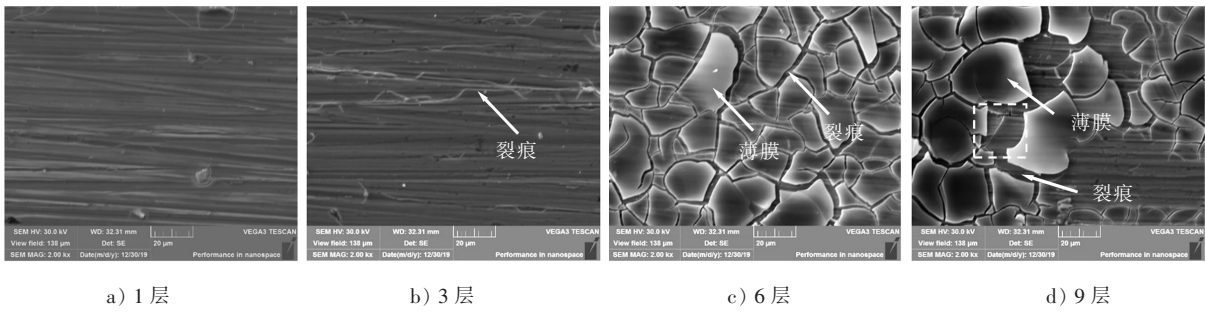


图2 涂覆不同层数  $\text{SiO}_2$  薄膜烧结处理后的 SEM 表面形貌

Fig.2 SEM surface morphology of samples coated with different layers of  $\text{SiO}_2$  films after sintering treatment

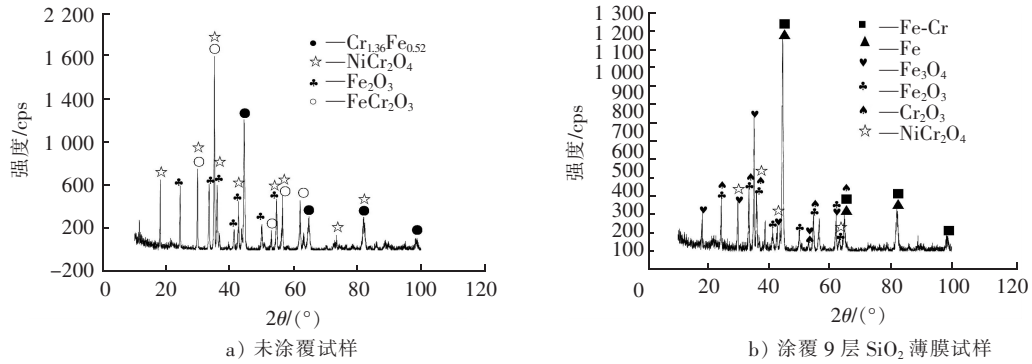


图3 试样  $900\text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化 100 h 后表面氧化物的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of the surface oxides of the sample after cyclic oxidation at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 100 h

图4为304不锈钢未涂覆试样和涂覆不同层数  $\text{SiO}_2$  薄膜试样在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化 100 h 后的 SEM 表面形貌。可以看出:未涂覆试样(见图4a))表面氧化物分布不均匀,氧化物疏松多孔;涂覆1层  $\text{SiO}_2$  薄膜试样(见图4b))表面氧化物较薄,可以分辨出打磨痕迹,氧化物颗粒细小且均匀分布在表面,虚线区域内氧化物产生了轻微突起和开裂;涂覆3层  $\text{SiO}_2$  薄膜试样(见图4c))表面较为平整,致密分布黑灰色颗粒,无明显开

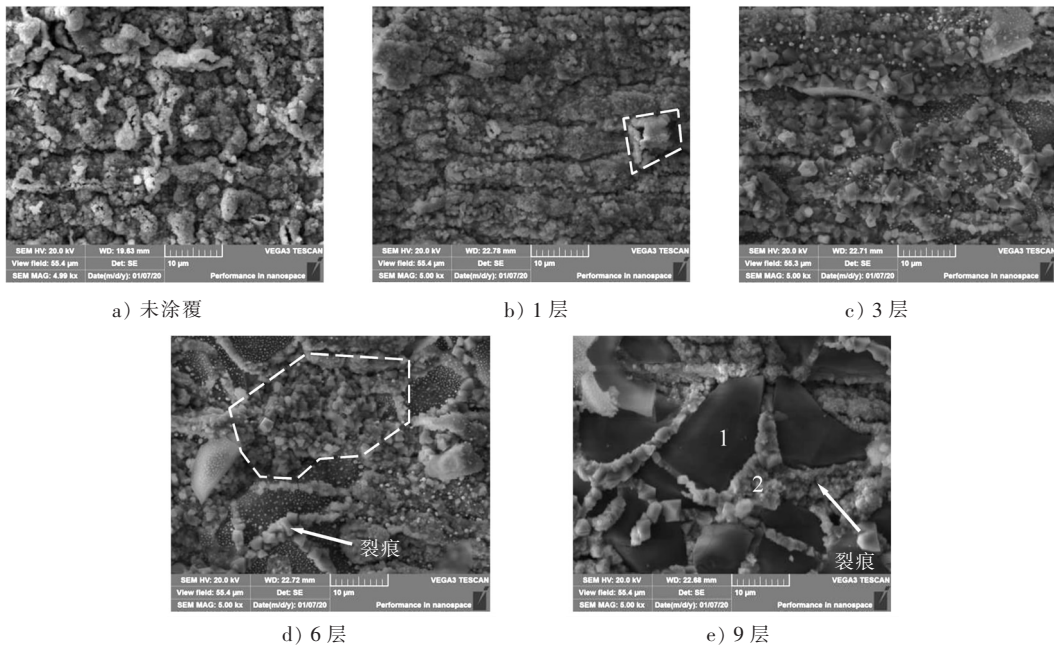


图4 涂覆不同层数  $\text{SiO}_2$  薄膜试样在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化 100 h 后 SEM 表面形貌

Fig.4 SEM surface morphology of samples coated with different layers of  $\text{SiO}_2$  films after cyclic oxidation at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 100 h

裂痕迹;涂覆 6 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样(见图 4 d))表面稀疏分布白色点状氧化物,薄膜出现开裂,裂痕尺寸约为 2 μm,裂痕间为致密颗粒状氧化物,虚线区域内发现薄膜块状剥落痕迹,循环氧化期间剥落区域形成了致密颗粒状氧化物;涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样(见图 4 e))出现较为严重的开裂,裂痕尺寸约为 4 μm,在裂痕处为致密颗粒状氧化物,块状物尺寸约为 8 μm,在电镜下呈黑灰半透明态。对图 4 e)中的位置 1 和位置 2 两处进行 EDS 分析,结果见表 1。

表 1 涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样标记处 EDS 分析结果

Tab.1 EDS analysis results of the marks of the sample coated with nine layers of SiO<sub>2</sub> film

位置编号	质量分数/%			
	Fe	Cr	Si	O
1	0.54	0.84	42.49	56.13
2	0	52.05	2.34	45.61

由表 1 可知,黑灰色块状物主要由 Si 的氧化物组成,同时还含有少量 Fe 和 Cr 的氧化物,颗粒状氧化物主要为 Cr 的氧化物,同时还检测出少量 Si 的氧化物。结合 XRD 与 EDS 分析结果可知,黑灰色块状物为 SiO<sub>2</sub>。涂覆 SiO<sub>2</sub> 薄膜后,Cr 在基体表面富集并发生选择性氧化生成颗粒状 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在位置 2 处检测到 Si 的氧化物,说明裂痕并未贯穿薄膜,二次电子穿过颗粒状氧化物与底层 SiO<sub>2</sub> 薄膜接触,故测得少量 Si 元素。

### 2.3 氧化层截面形貌及能谱分析

图 5 为 304 不锈钢未涂覆试样和涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样在 900 °C 循环氧化 100 h 后的 SEM 截面形貌。由图 5 可知,未涂覆试样在氧化后表面的氧化物层分为 2 层,内层为保护性较好的致密氧化物层,厚度约为 1 μm,外层较为疏松,厚度约为 4 μm。涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜下方的氧化物未出现明显分层,厚度约为 2 μm,与氧化动力学结果相符。

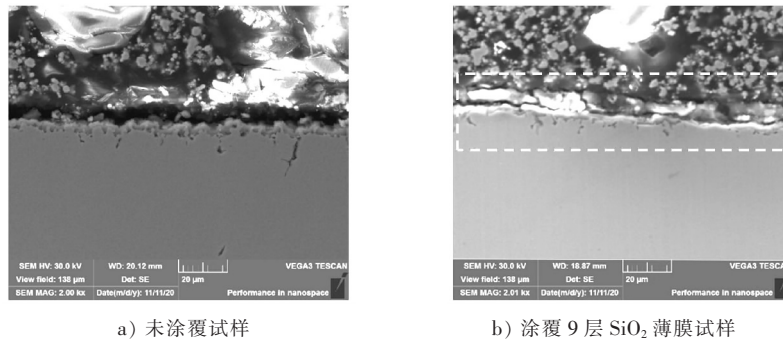


图 5 未涂覆试样和涂覆 9 层数 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样在 900 °C 循环氧化 100 h 后 SEM 截面形貌

Fig.5 SEM cross-section morphology of uncoated sample and coated samples with nine layers of SiO<sub>2</sub> film after cyclic oxidation at 900 °C for 100 h

图 6 为涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样在 900 °C 循环氧化 100 h 后氧化层内 O, Si, Cr 与 Fe 元素的分布情况。由图 6 可知,元素具有明显的分层分布特征,最外层为 SiO<sub>2</sub>,但由于薄膜发生开裂,块状 SiO<sub>2</sub> 散乱分布于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中。在薄膜与基体的界面处存在明显的富 Cr 层,该层下边界与基体表面平齐,上边界形状不规则呈向外生长趋势。Fe 主要分布在基体内部,与涂覆薄膜截面形貌特征相符。

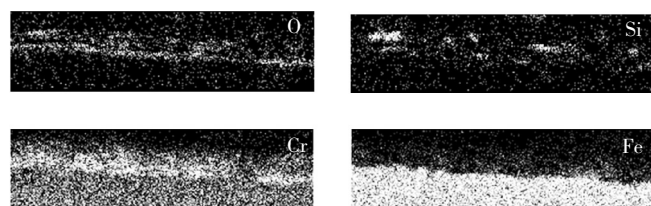


图 6 涂覆 9 层 SiO<sub>2</sub> 薄膜试样在 900 °C 循环氧化 100 h 后氧化层内元素分布

Fig.6 Element mappings of the scale of the sample coated with nine layers of SiO<sub>2</sub> film after cyclic oxidation at 900 °C for 100 h

### 3 分析与讨论

1)  $\text{SiO}_2$  薄膜形成后,氧气只有通过氧化薄膜进行扩散才能对不锈钢基体进一步氧化,因此氧在薄膜的扩散速率和薄膜的热稳定性等基本属性决定了材料的抗高温氧化性能。根据氧气稳态扩散定律,氧的扩散通量与扩散距离成反比关系,增加涂覆层数可以增大氧扩散距离。因此,涂覆 3 层  $\text{SiO}_2$  薄膜试样的抗高温氧化性能优于涂覆 1 层的  $\text{SiO}_2$  薄膜试样。

2) 900 °C 条件下,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的吉布斯自由能分别为  $-833.2 \text{ kJ/mol}$  与  $-518.2 \text{ kJ/mol}$ ,即在高温下 Cr 与 O 的亲合力强于 Fe 与 O 的亲合力,反应生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  高温稳定性更好,可以为基体提供更好的高温防护作用<sup>[19]</sup>。涂覆  $\text{SiO}_2$  薄膜可以有效减缓氧透过薄膜向内扩散的速率,降低基体与薄膜界面处的氧分压,降低发生选择氧化所需的合金元素的临界含量,低氧分压利于选择性生成具有高温防护作用的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[20]</sup>。如图 6 所示,薄膜下方为 Cr 元素富集区,有利于生成连续的富 Cr 高温防护层。

3) 浸渍处理后试样表面的  $\text{SiO}_2$  薄膜在干燥处理过程中会脱去吸附在表面的水和醇,在真空炉烧结过程中,会发生结构中的 OR 基氧化和 OH 基脱离,使材料产生微孔及塌陷<sup>[21]</sup>。涂覆 6 层、9 层  $\text{SiO}_2$  溶胶时会改善前一次涂覆过程产生的缺陷,但同时又会增加薄膜厚度。 $\text{SiO}_2$  薄膜热膨胀系数( $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )和 304 不锈钢基体热膨胀系数( $18 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6} / \text{K}$ )相差较大<sup>[22]</sup>,在循环氧化期间会因基体与薄膜热膨胀系数差距较大导致薄膜出现裂痕和剥落。如图 2 所示,涂覆 6 层、9 层  $\text{SiO}_2$  溶胶试样烧结处理后,试样的薄膜缺陷明显多于 3 层薄膜,削弱薄膜减缓了氧向内扩散速率的作用。经过循环氧化后,薄膜剥落区域氧化层仍完好包覆于基体表面。如图 2 d)虚线内区域所示,薄膜未完全剥落,仍有部分薄膜保留在基体表面,在循环氧化期间形成了耐高温性能良好的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,阻止了基体被进一步氧化。

4) 涂覆 3 层薄膜,表面生成氧化物,完整包覆基体;涂覆 6 层薄膜,表面稀疏分布白色点状氧化物;涂覆 9 层薄膜,表面几乎没有氧化物生成。其中涂覆 6 层、9 层薄膜产生的裂痕间分布致密颗粒状氧化物,说明虽然增加涂覆层数可以降低金属原子沿薄膜向外扩散的速度,抑制氧化物的生成,但金属原子会通过固体扩散和热处理期间薄膜产生的微孔、裂痕向外扩散,在薄膜和空气界面处生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等氧化物。涂覆 3 层  $\text{SiO}_2$  薄膜的抗高温氧化性能最佳,经过循环氧化后薄膜未出现开裂和明显剥落。这是因为 3 次涂覆改善了前一次涂覆过程中产生的缺陷,基体表面形成了完整  $\text{SiO}_2$  膜,薄膜在延缓氧向内扩散的同时,有效阻止了金属原子向外扩散,降低了基体的氧化速度。

### 4 结论

1) 涂覆  $\text{SiO}_2$  薄膜,氧气只有通过氧化薄膜进行扩散才能对不锈钢基体进一步氧化,氧化过程中会促进选择性氧化反应的进行,生成耐高温性能良好的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 。

2) 不同涂覆层数  $\text{SiO}_2$  薄膜均能明显提高 304 不锈钢的抗高温氧化性能,其中,涂覆 3 层薄膜的抗高温氧化性能最佳;经 900 °C 循环氧化 100 h 后,氧化增重与氧化剥落量仅为未涂覆试样的 58.1% 和 41.4%。1 层薄膜不能有效减缓氧气向内扩散的速率,6 层和 9 层薄膜会在循环氧化期间产生裂痕和剥落,降低 304 不锈钢的抗高温氧化性能。

(3) 采用溶胶-凝胶法制备的单一薄膜,抗高温氧化性能的提高程度仍比较有限,未来可探讨添加稀土元素氧化物制备复合溶胶,进一步改善其性能。

### 参考文献/References:

- [1] 王占考,许振华,郑洪,等. 单晶高温合金铬改性铝化物涂层的高温氧化行为研究[J]. 真空,2015,52(3):1-5.  
WANG Zhankao, XU Zhenhua, ZHENG Hong, et al. Study on the high temperature oxidation behavior of single crystal superalloy chromium modified aluminide coating[J]. Vacuum, 2015, 52(3): 1-5.
- [2] 王威,姜祥伟,高志坤,等. 基于累积服役 2 700 h 后某燃气轮机叶片显微组织的退化判断其服役温度[J]. 机械工程材料,2019,43(3): 17-23.  
WANG Wei, JIANG Xiangwei, GAO Zhikun, et al. Judging the service temperature based on the degradation of the microstructure of a gas turbine blade after 2 700 hours of cumulative service[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019, 43(3): 17-23.
- [3] 梁璐华. 304,304L,316,316L 在化工容器上的应用[J]. 化学工程与装备,2009(2):54-55.  
LIANG Luhua. Application of 304,304L,316,316L in chemical container[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2009(2): 54-55.

- [4] 彭建国,骆素珍,袁敏. 304 奥氏体不锈钢高温氧化行为研究[J]. 宝钢技术,2007(4):29-32.  
PENG Jianguo,LUO Suzhen,YUAN Min. Study on high temperature oxidation behavior of 304 austenitic stainless steel[J]. Baosteel Technology,2007(4):29-32.
- [5] 马静,孟凡曼.电沉积-热解法制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的抗高温氧化性能研究[J].河北科技大学学报,2015,36(4):413-418.  
MA Jing,MENG Fanman. High temperature oxidation resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by electrodeposition pyrolysis[J].Journal of Hebei University of Science and Technology,2015,36(4):413-418.
- [6] 陈安忠,任娟红,李照国,等. 低铬和中铬含钛铁素体不锈钢高温氧化行为[J]. 中国冶金,2018,28(1):27-31.  
CHEN Anzhong,REN Juanhong,LI Zhaoguo, et al. High temperature oxidation behavior of low chromium and medium chromium titanium-containing ferritic stainless steels[J]. China Metallurgy,2018,28(1):27-31.
- [7] 马静,陈维视,何业东.电沉积-热解法制备 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的抗氧化性能研究[J].河北科技大学学报,2006,27(3):224-226.  
MA Jing,CHEN Weishi,HE Yedong. Oxidation resistance of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by electrodeposition pyrolysis[J]. Journal of Hebei University of science and technology,2006,27(3):224-226.
- [8] PARK S J,SEO S M,YOO Y S, et al. Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys[J]. Corrosion Science,2015,90:305-312.
- [9] 马静,郭伶俐,张彦超,等.喷丸处理对 1Cr13 钢选择氧化的作用[J].河北科技大学学报,2007,28(3):226-229.  
MA Jing,GUO Licong,ZHANG Yanchao, et al. Effect of shot peening on selective oxidation of 1Cr13 steel [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2007,28(3):226-229.
- [10] WANG Duhua,GORDON P B. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings,2008,64(4):327-338.
- [11] 马荣,童跃进,关怀民. SiO<sub>2</sub> 气凝胶的研究现状与应用[J]. 材料导报,2011,25(1):58-64.  
MA Rong,TONG Yuejin,GUAN Huaimin. Current research and application of silica aerogel[J]. Materials Reports,2011,25(1):58-64.
- [12] MARKWITZ A,TROMPETTER W J,WHITE G V, et al. Ion microscope investigations of non-uniform surfaces of thin SiO<sub>2</sub> films produced by high-temperature nitridation experiments[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research,2001,181:354-359.
- [13] 孙家祥. 化学气相沉积硅薄膜的制备与研究[D]. 大连:大连工业大学,2016.  
SUN Jiexiang. Preparation and Research of Chemical Vapor Deposition of Silicon Film[D].Dalian:Dalian Polytechnic University,2016.
- [14] 王娟,李晨,徐博. 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状[J]. 化学工业与工程,2009,26(3):273-277.  
WANG Juan,LI Chen,XU Bo. The basic principle and development of sol-gel method and its application[J]. Chemical Industry and Engineering,2009,26(3):273-277.
- [15] ZHANG Xuejun,REN Baoyi,SHENG Yonggang, et al. Improvement in the oxidation resistance of Ti6Al4V alloy by sol-gel derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film[J]. High Temperature Materials and Processes,2009,28(4):223-232.
- [16] YU Cunzhen,ZHU Shenglong,WEI Ddezhou, et al. Amorphous sol-gel SiO<sub>2</sub> film for protection of Ti6Al4V alloy against high temperature oxidation[J]. Surface & Coatings Technology,2007,201(12):5967-5972.
- [17] 李忠磊,梁伟,滕尚君,等. SiO<sub>2</sub> 薄膜对 TiAl 基金属抗高温氧化性能的影响[J]. 材料热处理学报,2008(5):124-128.  
LI Zhonglei,LIANG Wei,TENG Shangjun, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> film on high temperature oxidation resistance of TiAl-based alloys[J]. Journal of Materials and Heat Treatment,2008(5):124-128.
- [18] 郭彦飞,张巍,刘莉,等. 溶胶-凝胶技术提高不锈钢抗高温氧化及铝合金阳极氧化膜的耐蚀性能[J]. 北京科技大学学报,2014,36(8):1068-1076.  
GUO Yanfei,ZHANG Kun,LIU Li, et al. Sol-gel technology improves the high temperature oxidation resistance of stainless steel and the corrosion resistance of aluminum alloy anodic oxide film[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing,2014,36(8):1068-1076.
- [19] 桂艳. 成膜电位和成膜温度对纳米晶 304 不锈钢表面膜结构和生长机理的影响[D]. 广州:华南理工大学,2017.  
GUI Yan. The Influence of Film Formation Potential and Film Formation Temperature on the Surface Film Structure and Growth Mechanism of Nanocrystalline 304 Stainless Steel[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2017.
- [20] 安亮,马勤,贾建刚,等. AISI 304 表面硅化物渗层的制备及其 900 °C 循环氧化性能研究[J]. 热加工工艺,2011,40(20):137-140.  
AN Liang,MA Qin,JIA Jiangan, et al. Preparation of silicide layer on AISI 304 and its cyclic oxidation performance at 900 °C [J]. Hot Working Process,2011,40(20):137-140.
- [21] 张迎春,翁凌,张笑端. 溶胶-凝胶法制备二氧化硅薄膜及其性能研究[J]. 材料导报,2017,31(sup2):302-306.  
ZHANG Yingchun,WENG Ling,ZHANG Xiaorui. Preparation of silica membrane by sol-gel method and its performances[J]. Materials Reports,2017,31(sup2):302-306.
- [22] 张浩,张腾,邵艳群,等.不同涂层对 304 不锈钢高温防护效果的对比研究[J].金属热处理,2012,37(2):96-101.  
ZHANG Hao,ZHANG Teng,SHAO Yanqun, et al. Comparative study on the effect of different coatings on high temperature protection of 304 stainless steel[J]. Heat Treatment of Metals,2012,37(2):96-101.