

# 全氢罩式退火冷轧带钢的表面氧化色研究

曲晓帅<sup>1</sup>, 唐正友<sup>1,2</sup>, 冯运动<sup>1</sup>, 邹宇明<sup>1</sup>, 丁桦<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819;

2. 辽宁省轻量化用关键金属结构材料重点实验室, 沈阳 110819)

**摘要:** **目的** 探究全氢罩式退火条件下, 冷轧带钢表面氧化色的形成原因及影响因素, 为优化全氢罩式退火工艺和消除实际生产中带钢的表面氧化色提供理论基础和实践指导。**方法** 使用全氢罩式退火炉研究了试验钢成分和退火温度对其表面氧化色的影响。使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 并结合扫描电子显微镜 (SEM) 和能量分散谱仪 (EDS), 对试验钢表面氧化色的成分和微观形貌进行了表征。**结果** 退火后产生氧化色的试验钢表面附着有大量直径为 100~300 nm 的颗粒状氧化物, 其组成主要为  $Mn_2O_3$ 、 $MnO$ 、 $SiO_2/SiO_x$  等。这些颗粒状氧化物使试验钢表面在宏观下呈浅蓝色。随退火温度从 570 °C 升高到 585 °C, 36Mn 和 50Mn 钢产生氧化色钢卷的比例分别从 1.69% 和 21.9% 上升至 6.27% 和 53.1%; 17Mn 和 25Mn 钢在 570 °C 至 585 °C 之间退火, 不产生氧化色, 当退火温度提高到 660 °C 时, 全部产生氧化色。**结论** 带钢产生表面氧化色的主要原因是, 在退火过程中, 发生了合金元素的表面富集和选择性氧化。在退火过程中, 没有发生 Fe 的氧化。退火温度和 Mn 含量对氧化色的产生有显著影响, 退火温度和 Mn 含量越高, 越易产生表面氧化色。

**关键词:** 冷轧带钢; 全氢罩式退火; 氧化色; 选择性氧化; 合金元素; 退火温度

**中图分类号:** TG161 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0286-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.029

## Research on Surface Oxidized Color of Cold-rolled Strip Steel under Full-hydrogen Bell-type Annealing

QU Xiao-shuai<sup>1</sup>, TANG Zheng-you<sup>1,2</sup>, FENG Yun-dong<sup>1</sup>, ZOU Yu-ming<sup>1</sup>, DING Hua<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Lightweight Structural Materials, Liaoning Province, Shenyang 110819, China)

**ABSTRACT:** The work aims to research the reasons and influencing factors of oxidized color on the surface of cold-rolled strip under full-hydrogen bell-type annealing, which could provide theoretical basis and practical guidance for optimizing the full-hydrogen bell-type annealing process and reducing the surface oxidation color of strip steel in actual production. The effect of the experimental steel composition and annealing temperature on its surface oxidation color was studied through a

收稿日期: 2020-12-16; 修订日期: 2021-04-21

Received: 2020-12-16; Revised: 2021-04-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51874088); 中央高校基本科研业务专项资金资助 (N2002015)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51874088) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (N2002015)

作者简介: 曲晓帅 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为冷轧带钢表面氧化。

Biography: QU Xiao-shuai (1997—), Male, Master degree candidate, Research focus: surface oxidation of cold-rolled strip.

通讯作者: 唐正友 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为先进汽车用材料的开发与研究。

Corresponding author: TANG Zheng-you (1979—), Male, Doctor, Professor, Research focus: development and research of advanced automotive materials.

引文格式: 曲晓帅, 唐正友, 冯运动, 等. 全氢罩式退火冷轧带钢的表面氧化色研究[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 286-292.

QU Xiao-shuai, TANG Zheng-you, FENG Yun-dong, et al. Research on surface oxidized color of cold-rolled strip steel under full-hydrogen bell-type annealing [J]. Surface technology, 2021, 50(10): 286-292.

full-hydrogen bell-type annealing furnace. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to characterize the composition and micro-morphology of oxidized color on the surface of the experimental steels. After annealing, there were a large number of oxide particles with a diameter of about 100~300 nm attaching to the surface of the experimental steels with oxidized color. And the particles were mainly composed of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  and  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ , etc. These particles made the surface of the experimental steels appear light blue from the macroscopic view. As the annealing temperature increased from 570 °C to 585 °C, the proportion of 36Mn and 50Mn steel coils that produce oxidized color increased from 1.69% and 21.9% to 6.27% and 53.1% respectively. 17Mn and 25Mn steel coils did not produce oxidation color when annealing between 570 °C and 585 °C. And when the annealing temperature was increased to 660 °C, all steel coils produced oxidation color. The main reason for oxidized color production is the surface segregation and selective oxidation of alloy elements during the annealing process of the strip steel. The Fe element is not oxidized during the annealing process. Annealing temperature and the content of Mn have a significant effect on the production of oxidized color. The higher the annealing temperature and the content of Mn are, the more likely the experimental steels will produce oxidized color.

**KEY WORDS:** cold-rolled strip steel; full-hydrogen; bell-type annealing; oxidized color; selective oxidation; alloy element; annealing temperature

冷轧带钢作为钢材中的高端产品,一直以来被广泛用于汽车覆盖件用钢、建筑用钢和包装用钢<sup>[1]</sup>。带钢在冷轧后,为消除加工硬化,获得良好的塑性和成形性能,一般需要进行再结晶退火<sup>[2-3]</sup>。目前常用的再结晶退火方式有连续退火和罩式退火两种。与连续退火相比,罩式退火具有固定投资少,组织生产灵活,适于小批量多品种产品生产的优势,在生产中有广泛的应用<sup>[4]</sup>。为减少退火过程中带钢氧化,提高导热效率,罩式退火炉内一般要通入保护气。常用的保护气有氢气和氮气两种。氢气的导热效率高且具有还原性,因此相对于传统的氮氢保护罩式退火,新型的全氢保护罩式退火工艺生产效率更高且产品拥有更好的表面质量<sup>[5]</sup>。

冷轧带钢在退火后,常常会在表面表现出色差,这种色差在生产中一般被称为氧化色。氧化色的出现会严重影响带钢的表面涂镀性能,对最终产品质量产生不利影响。氧化色的形成原因有多种。一部分氧化色是由于带钢表面的 Fe 元素被氧化而形成的<sup>[6-8]</sup>。而大多情况下,氧化色的形成和冷轧带钢中添加的 Mn、Ti 和 Si 等合金元素的表面偏聚与选择性氧化有关<sup>[9-10]</sup>。Wagner<sup>[11]</sup>的理论认为,选择性氧化分为内氧化与外氧化:当气氛氧分压较高,氧气侵入性强时,发生内氧化;当气氛氧分压较低,氧气侵入性弱时,发生外氧化。Alibeigi<sup>[12]</sup>的研究表明:露点温度对双相钢的表面氧化行为有巨大的影响,随着露点逐渐升高,试验钢发生了由外氧化到内氧化的转变。首钢技术研究院蒋光锐等<sup>[13-15]</sup>综合研究了露点温度对 C-Mn-Si 和 C-Mn-Si-Al 高强钢表面选择性氧化的影响,也观察到了随露点温度的升高,试验钢表面氧化类型由外氧化转变为内氧化的现象,同时观察到预镀镍层对减少试验钢外氧化有一定作用。Ivana Cvijovic 等<sup>[16]</sup>研究了退火气氛组成对低碳钢选择性氧化的影响,结果表

明,随着气氛中  $\text{H}_2$  含量的增加,带钢表面的氧化物明显减少。X. Zhang 等<sup>[17]</sup>研究了 Si 含量对 Fe-Mn-Si 合金选择性氧化色的影响,发现 Si 含量的增加改变了生成的氧化物的分布,同时促进了内氧化的发生。郝玉林等<sup>[18]</sup>对高强双相钢的研究表明,减少表面 Si 元素的富集而增加 Mn 元素的富集,可以改善双相钢的磷化性能。Yusuke 等<sup>[19]</sup>研究了退火温度对含锰冷轧带钢表面氧化的影响,发现随温度的升高,表面氧化行为先受到促进,而后被抑制。

综合以上文献可知,对冷轧带钢表面氧化色成因的判断要结合具体情况。退火气氛露点温度、退火气氛组成、退火温度和合金元素含量等因素,可以显著影响选择性氧化的发生。目前,对选择性氧化的研究主要集中在氮氢保护的情况下,所研究钢种的 C 和 Mn 含量大多较高,而对全氢罩式退火情况下的选择性氧化和超低合金钢的选择性氧化的研究却鲜有报道。本文以经全氢罩式退火后产生表面氧化色的超低合金冷轧带钢为研究对象,对带钢表面氧化色进行了详细表征,对该钢种表面氧化色的成因做出了明确判断。并且,通过对比不同成分试验钢的表面氧化情况,研究了退火温度及合金元素含量对超低合金冷轧带钢表面氧化色的影响。研究结果可为优化全氢罩式退火工艺和消除实际生产中带钢的表面氧化色提供理论基础和试验指导。

## 1 试验材料与方法

试验材料为某厂生产的 4 种冷轧带钢,厚度为 0.2 mm,其成分如表 1 所示。试验钢的成分差别主要体现在 C 和 Mn 含量上,分别将其命名为 17Mn、25Mn、36Mn 和 50Mn,同时 17Mn 中添加了微量的 Ti 元素。试验钢的退火在该厂的全氢罩式退火炉中进

行。根据工厂不同产品在实际生产中采用的退火温度制定试验温度,在保证其他条件一致的情况下,分别将 4 种实验钢在 570、575、580、585、660 °C 下进行退火。

表 1 试验钢化学成分

Tab.1 Chemical composition of the experimental steels wt%

Steel type	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Fe
17Mn	0.007	0.17	0.009	0.014	0.008	0.025	0.043	Bal.
25Mn	0.05	0.25	0.008	0.015	0.007	0.027		Bal.
36Mn	0.07	0.36	0.009	0.014	0.007	0.026		Bal.
50Mn	0.10	0.50	0.010	0.013	0.006	0.028		Bal.

需要指出的是,罩式退火炉由于体积巨大,其炉内各处的温度并不一致。本文所使用的温度数据均以位于罩式退火炉底部炉台处热电偶的测温数据为准。此外,文中列出的试验温度为设定温度,罩式退火炉内实际温度依靠调节天然气烧嘴的火焰大小和助燃风机的转速大小控制。在长达 50 多小时的退火过程中,热电偶实测温度会在设定温度的基础上有  $\pm(2\sim3)$  °C 的波动,故设定温度可视为在退火过程中试验钢所处

的平均温度。

采用 OLYMPUS DSX500 型金相显微镜 (OM) 和蔡司 ULTRA PLUS 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM),观察样品表面的微观形貌。使用集成于扫描电镜的能量分散谱仪 (EDS) 检测样品表面元素含量。使用 Thermo VG 公司的 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 及其所附带的 Ar 离子刻蚀设备,获得距样品表面 0~66 nm 的元素含量变化情况和化合物种类信息,Ar 离子刻蚀区域面积为  $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ ,刻蚀速率为 0.1 nm/s。所有获得的 XPS 能谱用 C1s 峰 (284.8 eV) 标定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 退火后试验钢的表面形貌及成分分析

图 1 是 17Mn 试验钢经全氢罩式退火后的有氧化色和正常表面形貌。图 1a 是在暗室灯光条件下观察到的试验钢表面宏观形貌,可以看到试验钢有氧化色区域表面呈现浅蓝色。图 1b 和图 1c 分别是试验钢表面有氧化色区和正常区域的 OM 形貌,可以看出,有氧化色区域表面密集分布着大量黑色点状物,其尺寸在  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下,而正常区域表面则没有。

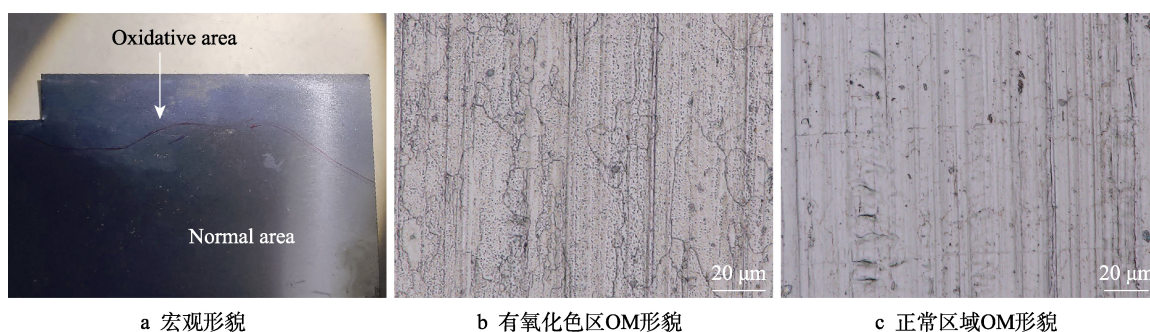


图 1 17Mn 钢退火后表面形貌

Fig.1 Surface morphology of 17Mn steel annealed: a) macroscopic morphology, b) OM morphology of oxidative area, c) OM morphology of normal area

图 2 是 17Mn 试验钢退火后表面有氧化色区域和正常区域的 SEM 形貌。如图 2a 所示,有氧化色区表面在 OM 下观察到的点状物放大后表现为附着在基体上的颗粒物,其直径大多为 100~300 nm,而图 2b 所示正常区域表面则没有发现这些颗粒物。EDS 能谱结果显示,在颗粒物处 (Spot A) 检测出了远高于基体含量的 O、Mn、Si、Al 元素,而基体处 (Spot B) 则只检测出了 Fe 和 C,且正常区域 (Spot C) 表面的 EDS 能谱中也只检测到了 Fe 和 C,据此推测颗粒物为 Mn、Si、Al 的氧化物。

### 2.2 试验钢表面 XPS 分析

X 射线光电子能谱 (XPS) 是表面分析中常用的检测手段,可以获得样品表面的元素组成和化学态信息,且具有半定量分析能力,搭配 Ar 离子,还可以

对样品进行深度剖析<sup>[20-22]</sup>。本文中使用 XPS 来获得样品表面的氧化物成分和深度分布信息。

图 3 是 17Mn 试验钢表面 Fe 元素的 XPS 谱图,图 3a 和图 3b 分别代表未刻蚀和刻蚀后。对于过渡元素,由于多重分裂峰 (multiplets) 的存在,其谱峰很难通过分峰完全拟合,一般需要结合谱峰形状判断化合物种类。通过与标准谱峰<sup>[23-24]</sup>进行比对可知,试验钢未刻蚀表面的 XPS 峰型与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的标准峰有极高的相似性,同时也可观察到 Fe 单质对谱峰的影响,而刻蚀后则只可观测到 Fe 单质的特征峰。由 Ellingham 图<sup>[25]</sup>可知,在全氢退火气氛下, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  会被  $\text{H}_2$  还原而不能稳定存在,而能相对稳定存在的 FeO 或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  则未能在表面或内部检测到,据此判断表面检出的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是在退火后形成的,在退火过程中未能生成 Fe 的氧化物。

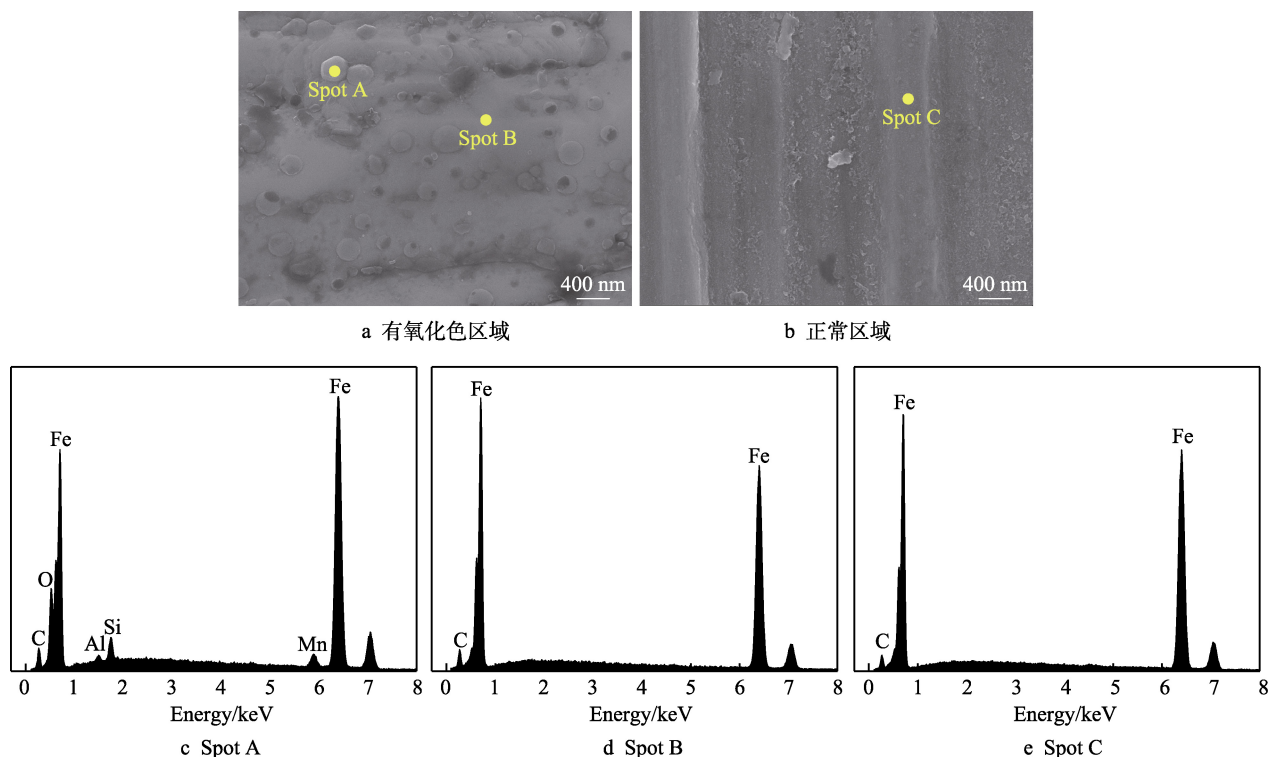


图 2 17Mn 钢退火后表面 SEM 形貌及 EDS 能谱

Fig.2 Surface SEM morphology and EDS spectrogram of 17Mn steel annealed: a) oxidative area, b) normal area, c) Spot A, d) Spot B and e) Spot C EDS spectrogram

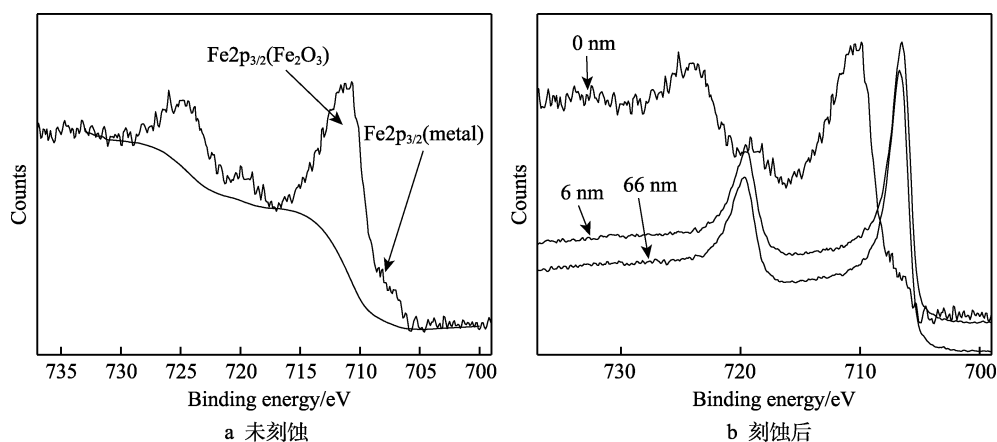


图 3 17Mn 钢退火后有氧化色区域 Fe2p XPS 谱图

Fig.3 Fe2p XPS spectra of 17Mn steel annealed in oxidative area: a) unetched, b) etched

图 4 是 17Mn 试验钢表面 Mn 元素的 XPS 谱图。如图 4a 所示, 未刻蚀表面的峰型与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的标准峰有较高的相似性, 同时也发现了单质 Mn 的特征峰。如图 4b—c 所示, 在刻蚀 12 nm 后,  $\text{Mn}2\text{p}$  峰型发生了较大的变化, 出现了明显的  $\text{MnO}$  卫星峰 ( $\text{MnO}$  satellite), 这表明此时的 Mn 多以  $\text{MnO}$  形式存在。如图 4d 所示, 另一处氧化色较轻区域 (区域二) 未刻蚀表面的 XPS 谱图中也有明显的  $\text{MnO}$  卫星峰, 该处的  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  峰半峰宽较图 4c 小, 更接近于  $\text{MnO}$  的标准谱峰。刻蚀深度达到 60 nm 时,  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  峰保持在 641 eV 左右, 表明此处 Mn 仍以氧化物的形式存在。

从图 4 中还可以看出, 区域一处 Mn 以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

和  $\text{MnO}$  的形式存在, 在表面和浅层,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  占据优势, 再向深处, 则  $\text{MnO}$  占据优势。两种氧化物同时存在, 可能是谱峰半峰宽标准峰大的原因。而区域二处 Mn 以  $\text{MnO}$  的形式存在, 这可能是其表现出氧化色相对较浅的原因。在刻蚀 60 nm 后, 依然可以检测到 Mn 的氧化物, 这并不一定是发生了 Mn 的内氧化, 较大可能是刻蚀过程未能击穿颗粒物, 检测到的依然是颗粒物上的 Mn 的氧化物。

图 5 是 17Mn 试验钢表面 Si 元素的 XPS 谱图。由图 5a 可知, 未刻蚀试验钢表面的  $\text{Si}2\text{p}$  峰可分为两组,  $\text{Si}2\text{p}_{3/2}$  峰分别位于 101.5、98.9 eV。位于 101.5 eV 的  $\text{Si}2\text{p}_{3/2}$  峰代表试验钢在退火前表面残留的硅酸盐



( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 而位于 98.9 eV 的  $\text{Si}2\text{p}_{3/2}$  峰所代表的是无定形氧化硅 ( $\text{SiO}_x$ ) 和 Si 单质。如图 5b 所示, 刻蚀 6 nm 后,  $\text{Si}2\text{p}$  的峰型发生较大变化, 位于 98.9 eV

的谱峰消失, 只留下位于 101~103 eV 的微弱宽峰, 刻蚀 30 nm 后, 峰型不变, 判断位于该处的谱峰代表  $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_x$ 。

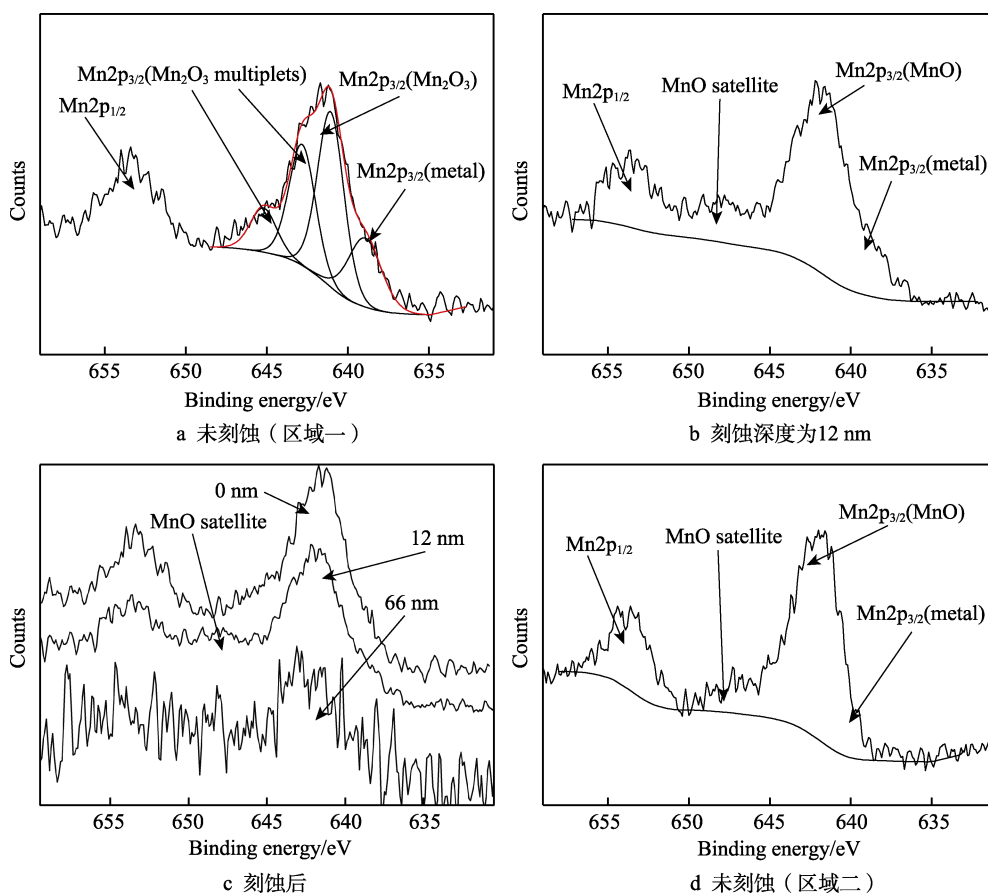


图4 17Mn 钢退火后有氧化色区域 Mn2p XPS 谱图

Fig.4 Mn2p XPS spectra of 17Mn steel annealed in oxidative area: a) unetched (area 1), b) etch depth = 12 nm, c) etched, d) unetched (area 2)

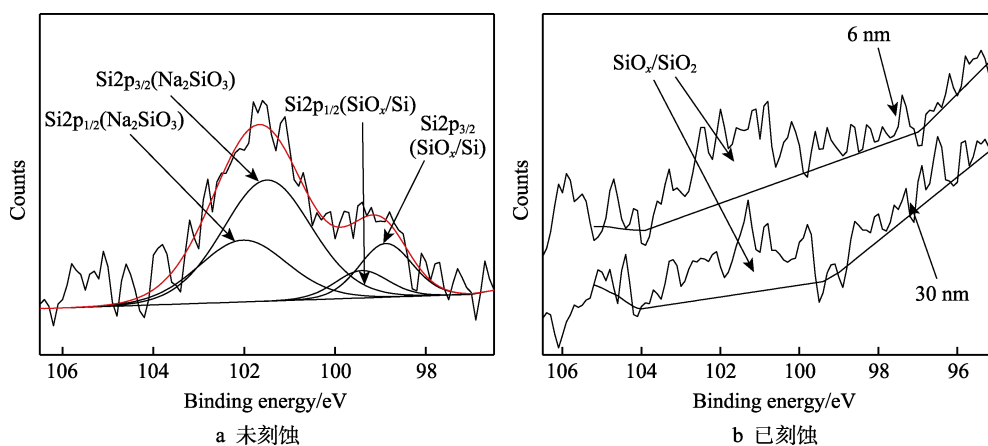


图5 17Mn 钢退火后有氧化色区域 Si2p XPS 谱图

Fig.5 Si2p XPS spectra of 17Mn steel annealed in the oxidative area: a) unetched, b) etched

## 2.3 退火温度和合金元素含量对试验钢氧化色的影响

退火温度对 4 种试验钢氧化色的影响如图 6 所示。从 570 ℃到 585 ℃, 随退火温度的升高, 36Mn

和 50Mn 试验钢产生氧化色的钢卷比例分别从 1.69% 和 21.9% 上升至 6.27% 和 53.1%, 而 17Mn 和 25Mn 试验钢均不产生氧化色; 退火温度为 585~660 ℃时, 由于生产工艺所限, 未能进行试验; 当退火温度为 660 ℃时, 17Mn 和 25Mn 试验钢的所有钢卷均产生

氧化色。据此可知, 在试验温度范围内, 退火温度能影响试验钢氧化色的产生, 退火温度越高, 氧化色越易产生。

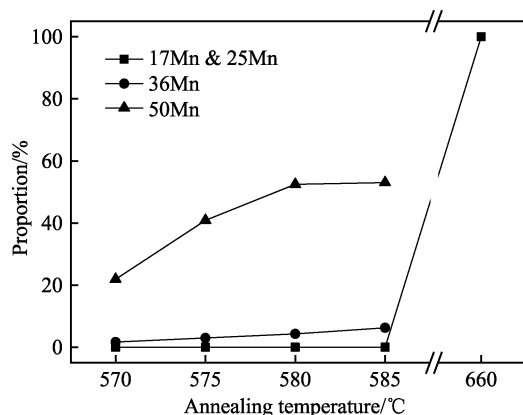


图 6 不同温度下试验钢退火后出现氧化色的比例

Fig.6 Proportion of oxidation color of experimental steel annealed at different temperatures

退火温度为 570~585 °C 时, 50Mn 试验钢产生氧化色样品的比例要远高于 36Mn 试验钢, 而 17Mn 和 25Mn 试验钢在该温度范围内不产生氧化色。结合 4 种钢的成分信息可知, C 和 Mn 含量越高的钢种, 越易产生氧化色。

温度对氧化色的影响可用 Arrhenius 公式<sup>[26]</sup>解释:

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{Q}{RT} \right] \quad (1)$$

公式(1)中,  $D$  代表扩散系数,  $D_0$  为扩散常数,  $Q$  为扩散激活能,  $R$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为热力学温度。试验钢表面发生选择性氧化需要内部的合金元素扩散到表面, 并与氧化性气氛发生反应, 温度对试验钢边部氧化的影响是通过对扩散过程的影响来实现的。由公式(1)易知, 当温度增大时, 扩散系数也增大, 从而合金元素的扩散过程受到促进。虽然温度的升高会使生成氧化物的放热反应受到一定程度的抑制, 但在试验温度范围内, 这个因素的影响相对较小。因此, 退火温度的提高会导致表面选择性氧化的发生。

Mn 含量对氧化色的影响可用公式(2)<sup>[27]</sup>解释:

$$\sum_N N_X^D \left( n D_X V_{XO_n} \right)^{\frac{1}{2}} \rightleftharpoons \left( \frac{\pi g^*}{2} V N_O^S D_O \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

在公式(2)中,  $N_X^D$  为合金元素在钢中的物质的量分数,  $D_X$  为合金元素在钢中的扩散系数,  $V_{XO_n}$  为氧化物  $XO_n$  的体积分数,  $V$  为合金体积,  $N_O^S$  为钢板表面氧气物质的量分数,  $D_O$  为氧在钢中的扩散系数。该公式表明了内氧化与外氧化谁占主导地位, 由合金元素向外扩散和氧元素向里扩散这两者谁更具优势决定。若公式右边所代表的氧元素向里扩散的能力越强, 则氧元素越易侵入到材料表层以下并形成氧化物, 而在表面并不会表现出严重的氧化色; 若公式左

侧所代表的合金元素向外扩散的能力越强, 则合金元素更易扩散到表面形成氧化物, 进而表现出氧化色。因此, 试验钢 Mn 含量越高, 公式(2)左侧的  $N_X^D$  越大, 合金元素向外扩散的能力更强, 所以更易使试验钢发生外氧化而表现为氧化色。

### 3 结论

1) 产生氧化色的带钢表面呈浅蓝色, 其表面附着有大量直径为 100~300 nm 的颗粒物, 其组成主要为 Mn 的氧化物 ( $Mn_2O_3$  和  $MnO$ )、Si 的氧化物 ( $SiO_2$  和  $SiO_x$ ) 以及 Al 的氧化物。

2) 退火过程中带钢发生了选择性氧化, 形成的颗粒状氧化物附着于带钢表面而表现出宏观可见的氧化色。退火过程中没有发生 Fe 的氧化。

3) 随退火温度从 570 °C 升高到 585 °C, 36Mn 和 50Mn 钢产生氧化色钢卷的比例分别从 1.69% 和 21.9% 上升至 6.27% 和 53.1%。17Mn 和 25Mn 钢在 570 °C 至 585 °C 之间退火不产生氧化色, 当退火温度提高到 660 °C 时, 全部产生氧化色。退火温度和 Mn 含量对试验钢的表面氧化色产生显著影响, 退火温度和 Mn 含量越高, 试验钢越易产生氧化色。

### 参考文献:

- [1] 王国栋, 吴迪, 刘振宇, 等. 中国轧钢技术的发展现状和展望[J]. 中国冶金, 2009, 19(12): 1-14.  
WANG Guo-dong, WU Di, LIU Zhen-yu, et al. Development and prosperity of steel rolling technology in China[J]. China metallurgy, 2009, 19(12): 1-14.
- [2] 姚忠卯, 张学成. 冷轧带钢退火技术的发展和应[J]. 河南冶金, 2006, 14(5): 3-5, 27.  
YAO Zhong-mao, ZHANG Xue-cheng. Development and application of annealing technology for cold-rolled strip steel[J]. Henan metallurgy, 2006, 14(5): 3-5, 27.
- [3] 王国栋, 刘相华, 王军生. 冷连轧生产工艺的进展[J]. 轧钢, 2003, 20(1): 37-41.  
WANG Guo-dong, LIU Xiang-hua, WANG Jun-sheng. Progress of production technology for tandem cold strip rolling[J]. Steel rolling, 2003, 20(1): 37-41.
- [4] 刘安, 李俊. 冷轧带钢连续退火技术的发展[J]. 轧钢, 1997, 14(2): 64-69.  
LIU An, LI Jun. Development of continuous annealing technology in cold rolling sheet[J]. Steel rolling, 1997, 14(2): 64-69.
- [5] 陈光, 汪国宏, 江清阳, 等. 全氢罩式炉的发展与现状[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2007, 24(1): 79-83.  
CHEN Guang, WANG Guo-hong, JIANG Qing-yang, et al. Development and status of full hydrogen bell type annealing furnace[J]. Journal of Anhui University of Technology

- (natural science), 2007, 24(1): 79-83.
- [6] 王更超, 孔祥华, 刘建尊, 等. 冷轧钢卷退火氧化色缺陷产生的原因及出炉温度的影响[C]//2012 年全国轧钢生产学术会议论文集. 北京: 中国金属学会, 2012: 525-528.  
WANG Geng-chao, KONG Xiang-hua, LIU Jian-zun, et al. Cause of oxidative color defects for cold rolled coil in annealing process and the effect of tapping temperature [C]//Proceedings of the 2012 national rolling production technology conference. Beijing: The Chinese Society for Metals, 2012: 525-528.
- [7] 安恺, 周一林, 朱大军, 等. 冷轧带钢表面氧化色膜层分析及成因研究[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 120-125.  
AN Kai, ZHOU Yi-lin, ZHU Da-jun, et al. Analysis and cause study on the oxidation color film on the surface of cold rolled strip steel[J]. Surface technology, 2015, 44(8): 120-125.
- [8] 王德宇. 罩式炉退火钢卷氧化色成因的分析及预防[J]. 金属热处理, 2010, 35(12): 137-139.  
WANG De-yu. Cause of oxidation tint for steel coil annealed in bell type furnace and its preventive measures[J]. Heat treatment of metals, 2010, 35(12): 137-139.
- [9] 杜昕, 罗晓阳, 赵小龙, 等. 590 MPa 含锰钢带罩式炉退火氧化色分析与控制[J]. 中国冶金, 2019, 29(8): 30-33, 70.  
DU Xin, LUO Xiao-yang, ZHAO Xiao-long, et al. Analysis and control of oxidation color of 590 MPa manganese steel strip by BAF[J]. China metallurgy, 2019, 29(8): 30-33, 70.
- [10] 李瑾. 罩退带钢边部灰白氧化色缺陷产生原因及其改进措施[J]. 轧钢, 2020, 37(6): 44-48.  
LI Jin. Causes and improvement measures of gray and white oxidation color defects in the edge of bell-type annealing strip[J]. Steel rolling, 2020, 37(6): 44-48.
- [11] WAGNER C. Types of reactions in the oxidation of alloys[J]. Elektrochem, 1959, 63: 772-778.
- [12] ALIBEIGI S, KAVITHA R, MEGUERIAN R J, et al. Reactive wetting of high Mn steels during continuous hot-dip galvanizing[J]. Acta materialia, 2011, 59(9): 3537-3549.
- [13] 蒋光锐, 王海全, 刘李斌. 退火工艺对 C-Mn-Si 高强度钢表面选择性氧化行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(12): 96-100.  
JIANG Guang-rui, WANG Hai-quan, LIU Li-bin. Effect of annealing process on surface selective oxidation behavior of C-Mn-Si high strength steels[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2017, 38(12): 96-100.
- [14] 蒋光锐, 王海全, 刘李斌, 等. 加热段露点对 C-Mn-Si-Al 高强度钢选择性氧化的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(11): 198-201.  
JIANG Guang-rui, WANG Hai-quan, LIU Li-bin, et al. Effect of dew point during heating on selective oxidation behavior of C-Mn-Si-Al high strength steel[J]. Heat treatment of metals, 2017, 42(11): 198-201.
- [15] 蒋光锐, 王海全, 刘广会, 等. 预镀镍层对一种 C-Mn-Si 高强度钢选择性氧化行为的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 304-309.  
JIANG Guang-rui, WANG Hai-quan, LIU Guang-hui, et al. Influence of prior nickel plating on selective oxidation behavior of a C-Mn-Si high strength steel[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 304-309.
- [16] CVIJOVIĆ I, PAREZANOVIĆ I, SPIEGEL M. Influence of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere composition and annealing duration on the selective surface oxidation of low-carbon steels[J]. Corrosion science, 2006, 48(4): 980-993.
- [17] ZHANG Xue, CORRÊA DA SILVA C, LIU Chang, et al. Selective oxidation of ternary Fe-Mn-Si alloys during annealing process[J]. Corrosion science, 2020, 174: 108859.
- [18] 郝玉林, 蔡宁, 姚士聪, 等. 高强双相钢表面选择性氧化行为对磷化性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 309-315, 341.  
HAO Yu-lin, CAI Ning, YAO Shi-cong, et al. Effect of selective oxidation behavior of high strength dual-phase steel surface on phosphating properties[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 309-315, 341.
- [19] OKUMURA Y, TANAKA M, FUSHIWAKI Y, et al. Influence of annealing temperature and dew point on kinetics of Mn external oxidation[J]. ISIJ international, 2018, 58(9): 1629-1634.
- [20] 郭沁林. X 射线光电子能谱[J]. 物理, 2007, 36(5): 405-410.  
GUO Qin-lin. X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Physics, 2007, 36(5): 405-410.
- [21] 吴正龙, 刘洁. 现代 X 光电子能谱(XPS)分析技术[J]. 现代仪器, 2006, 12(1): 50-53.  
WU Zheng-long, LIU Jie. Progress of new techniques in modern X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)[J]. Modern instruments, 2006, 12(1): 50-53.
- [22] 刘芬, 赵志娟, 邱丽美, 等. XPS 光电子峰和俄歇电子峰峰位表[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(1): 1-17.  
LIU Fen, ZHAO Zhi-juan, QIU Li-mei, et al. Tables of peak positions for XPS photoelectron and auger electron peaks[J]. Analysis and testing technology and instruments, 2009, 15(1): 1-17.
- [23] NIST-2000, X-ray photoelectron spectroscopy database[S].
- [24] MOULDER J F, CHASTAIN J, KING R C. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data[J]. Chemical physics letters, 1992, 220(1): 7-10.
- [25] ELLINGHAM H J T. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes[J]. Journal of the Society of Chemical Industry, 1944, 63(5): 125-133.
- [26] 胡赓祥, 蔡珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.  
HU Geng-xiang, CAI Xun. Fundamentals of materials science[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000.
- [27] GRABKE H J, LEROY V, VIEFHAUS H. Segregation on the surface of steels in heat treatment and oxidation[J]. ISIJ international, 1995, 35(2): 95-113.