

# 加热速率对钢筋氧化动力学 影响规律的研究

王宝山, 张宏亮, 马 健, 冯光宏

(钢铁研究总院冶金工艺研究所, 北京 100081)

**摘要:**通过热重分析方法和显微结构观察,研究了耐腐蚀钢筋不同加热速率下的氧化规律,并与等温氧化过程做了对比。结果表明,不同加热速率下钢筋的显微组织并没有明显差异,但是氧化层厚度随着加热速率的减小而增加。当加热速率小于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,氧化层呈现明显的双层结构,但当加热速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,氧化层几乎呈现单层结构。通过恒速加热试验建立了一种新的氧化活化能计算方法,与等温氧化试验所得值相比,加热速率为 $5$ 、 $10$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的相对误差分别为 $4.14\%$ 、 $5.12\%$ 和 $32.13\%$ ,因此,为了保证新方法的精度,试验需在较低的加热速率下进行。

**关键词:**耐腐蚀钢筋;氧化动力学;加热速率;氧化活化能;等温氧化

中图分类号:TF76,TG151

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2023)03-0165-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.03.025

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Study of the heating rate effect on the oxidation kinetics of the corrosion-resistant rebar

Wang Baoshan, Zhang Hongliang, Ma Jian, Feng Guanghong

(Metallurgical Technology Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The oxidation behavior of corrosion-resistant rebar at various heating rates in air was studied by thermogravimetric analysis and microstructural observation, and the results were compared with those of isothermal oxidation. It is showed that there were no significant microstructural differences at different heating rates, but the oxidation thickness increased with the decrement of the heating rate. Meanwhile, the oxide scale displayed a two-layer structure when the heating rates were under  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , but there was almost a single layer of the oxide at the heating rate of  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A new calculation method for the oxidising activation energy was established through the constant heating rate tests. The relative errors of the heat rates of  $5$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , and  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  were  $4.14\%$ ,  $5.12\%$ , and  $32.13\%$  respectively, compared to the values obtained by the isothermal oxidation tests. Thus, in order to ensure the accuracy of the new method, tests should be carried out at comparatively low heating rates.

**Key words:** corrosion-resistant rebar, oxidation kinetics, heating rate, oxidising activation energy, isothermal oxidation

收稿日期:2022-10-18

作者简介:王宝山,1987年出生,男,河北邯郸人,本科,在读博士,研究方向为钢材的控轧控冷及氧化控制, E-mail: 17888843510@163.com。

## 0 引言

在热加工成形过程中, 钢材表面氧化皮的生成不可避免, 不仅降低了成材率, 而且直接影响着表面质量, 继而影响钢材在后续加工和服役过程中的相关性能, 如除鳞、酸洗、抗氧化性能、耐腐蚀性能等<sup>[1-5]</sup>。因此, 研究钢材在高温时的氧化机理, 控制氧化过程, 有助于改善钢材表面质量, 优化除鳞、酸洗等工艺性能, 提高钢材的抗氧化及耐腐蚀性能。

钢材氧化皮的结构与其动力学过程有关, 大量研究表明, 动力学过程一般受到合金成分、热履历、表面状态、环境气氛等因素的影响<sup>[6-8]</sup>。李志峰等<sup>[9]</sup>和张英波等<sup>[10]</sup>分别研究了钢中合金元素 Cr 和 Al 在氧化过程中的作用, 研究结果表明, Cr 和 Al 都促进了致密锈层的形成, 从而提高了钢材抗氧化性能。焦军红等<sup>[11]</sup>则发现 Ce 能促进钢在氧化过程中热应力和生长应力的释放, 减轻了氧化过程中裂纹和孔洞的形成, 从而提高了氧化皮对基体的粘附性。

与众多研究者的结论不同, 白银等<sup>[12]</sup>研究发现温度对氧化过程的影响不仅要考虑提高温度能加速氧化层的形成, 还需考虑其能加速合金元素扩散从而促进保护性氧化层形成的作用。冷却速率对氧化的影响主要在于对冷却过程中 FeO 相共析转变及氧化层/基体间的热应力变化<sup>[13-14]</sup>。目前, 关于加热速率对钢材高温氧化过程的影响的研究较少, Yuan 等<sup>[15]</sup>和侯清宇等<sup>[16]</sup>研究不同速率下的氧化过程时, 把加热速率的影响归因于其对氧化时间的影响, 并没有深入机理方面的论述。

建立钢的氧化动力学方程, 等温氧化是最常采用的手段, 其试验量大, 同时在高温长时间等温时对设备要求较高, 钢材中某些物质易挥发, 不仅引起误差, 而且易污染设备<sup>[17]</sup>。同时加热速率对微观组织和氧化层结构的影响也可能会对后续的氧化过程产生影响。笔者尝试研究不同加热速率下钢材的氧化动力学规律, 分析加热速率对氧化过程的影响, 并尝试建立一种新的测定氧化活化能的方法, 与等温氧化试验方法相比, 采取恒定加热速率氧化方法大大简化了试验过程, 提高了试验效率, 为研究钢材的高温氧化动力学规律提供了一定的支持。

## 1 材料及试验方法

试验所采用的材料是某钢厂生产的 HRB400aE

耐大气腐蚀抗震钢筋, 成分符合表 1 的要求, 主要通过 P、Cu、Cr 等元素来提高钢材的耐蚀性能, 同时通过 V 微合金化来强化, 典型金相组织如图 1 所示, 组织主要为铁素体+珠光体, 从成品上取样。

表 1 钢筋成分控制  
Table 1 Chemical composition of the rebar %

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V
0.17~0.21	0.3~0.6	1.1~1.5	0.06~0.15	<0.03	0.2~0.6	0.2~1.0	0.02~0.05

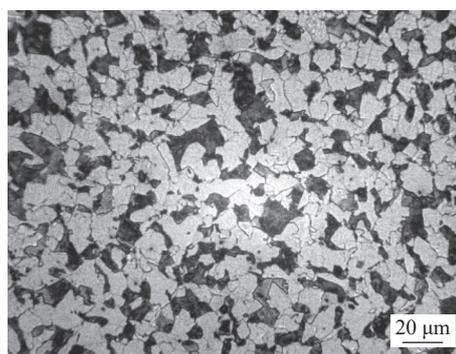


图 1 钢筋的微观组织

Fig. 1 Optical microstructure of the rebar

用于热重分析的试样加工成 $\text{Ø}4\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ 的圆柱试样, 试样表面 Ra 为  $0.8\text{ }\mu\text{m}$ , 试样在去污剂中超声清洗, 并在无水乙醇中干燥, 吹干后放入干燥皿中备用。氧化增重试验在 NETZSCH STA449C 同步热分析仪中进行。

1) 恒加热速率氧化试验, 以  $50\text{ mL/min}$  的速率通入压缩空气, 分别以  $5$ 、 $10$ 、 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$  的加热速率加热至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 记录试验过程中试样重量随时间的变化。

2) 等温氧化试验, 以  $50\text{ mL/min}$  的速率通入  $\text{N}_2$ , 以  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$  的加热速率加热至试验温度 ( $900$ 、 $950$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), 达到试验温度后关闭  $\text{N}_2$ , 同时以  $50\text{ mL/min}$  的速率通入压缩空气, 在试验温度下等温氧化  $120\text{ min}$ , 记录试验过程中试样重量随时间的变化。

用于微观结构观察的试验在箱式电阻炉中进行, 鉴于氧化增重试验完成后试样取出不易, 氧化皮极易被破坏, 因此将试样加工成  $\text{Ø}8\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ , 同时试样底面涂抹抗氧化涂层, 分别以  $5$ 、 $10$ 、 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$  的加热速率加热至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , 加热完成后, 取出样品空冷至室温, 随后镶嵌→打磨→抛光→腐蚀后进行微观观察。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 不同加热速率下的氧化层结构

不同加热速率下形成的氧化皮结构如图 2 所示, 经统计三种加热制度下表面形成的氧化层平均厚度分别为 94.45  $\mu\text{m}$ (5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、59.53  $\mu\text{m}$ (10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、43.75  $\mu\text{m}$ (20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), 加热速率越慢, 氧化越严重, 这一方面是由于加热速率的减小等同于延长加热时间, 这加剧了氧化。另一方面氧是通过氧化膜中的宏观缺陷(裂纹、微孔等), 而不是通过氧化膜的晶格扩散或解离机理向内部扩散, 即氧通过这些缺陷

侵入内部形成内氧化层<sup>[18]</sup>, 同时这些缺陷的生成也加速了氧化。从图 3 可知, 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热速率下形成的氧化层中微孔较多, 可以清晰的观测到内氧化层和外氧化层, 而 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热速率下形成的氧化层较为致密, 内氧化层不连续, 且与外氧化层界限不明显。三种加热制度下的显微组织均为铁素体+贝氏体+魏氏组织, 硬度(HV)分别为 280 (5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、268(10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、285(20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), 不同加热制度下的显微组织没有显著差异, 组织不是引起氧化结构差异的主要原因。

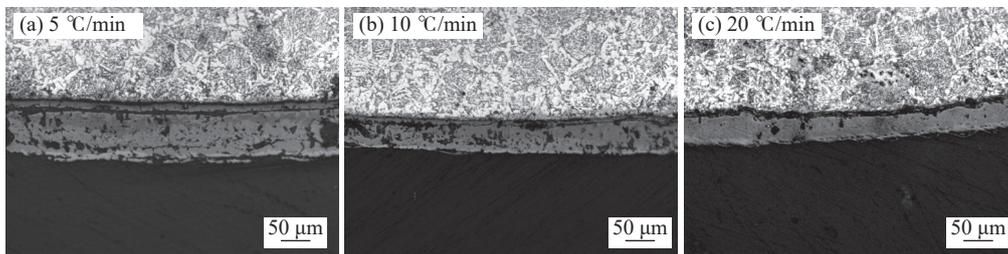


图 2 不同加热速率下的微观形貌  
Fig. 2 Optical microstructure of the rebar with different heating rates

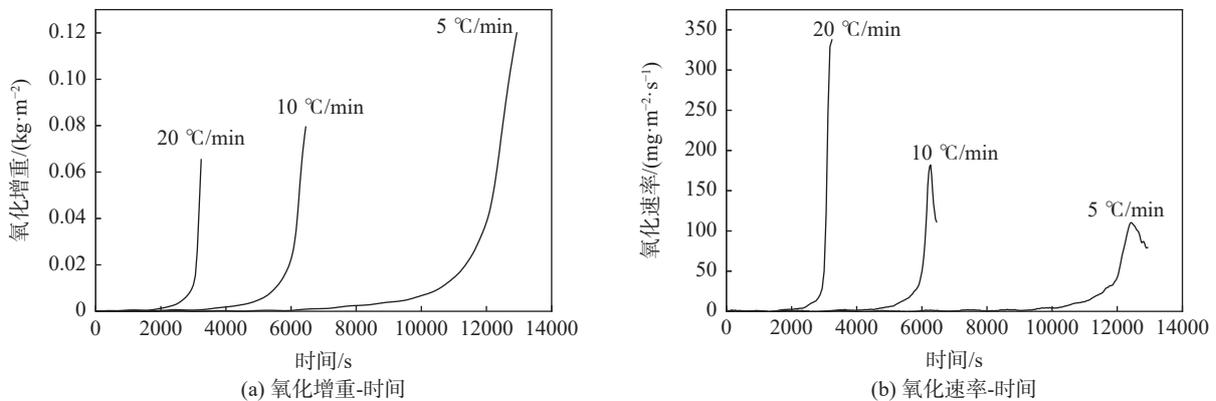


图 3 不同加热速率下的氧化动力学曲线  
Fig. 3 Oxidation kinetics curves of the experimental steels at various heating rates

### 2.2 不同加热速率下的氧化动力学规律

试验钢在加热速率分别为 5、10、20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下加热至 1 100  $^{\circ}\text{C}$  的氧化动力学曲线如图 3 所示, 加热速率越小, 最终氧化增重越大, 这主要与慢加热速率条件下, 加热时间长有关。同时, 对比不同加热速率下氧化速率的变化, 从图 3(b)可知, 与 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率加热不同, 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热速率下, 高温时的氧化速率已有明显下降。氧化过程的两阶段特征与铁离子外扩散和氧离子内扩散控制氧化有关<sup>[19]</sup>: 初始阶段, 氧化层很薄, 扩散充分, 界面的氧化

反应决定着反应速率; 随着氧化的发生, 氧化层逐渐增厚, 离子扩散至基体/氧化物界面变得困难, 成为限制反应速率的因素。恒速率加热时, 随着加热的进行, 离子在氧化层中的扩散系数随着温度的升高而增大, 但另一方面氧化层也随着氧化的进行而增厚, 使得离子的扩散至基体, 氧化物界面的距离也随着增加, 两个因素共同决定了加热过程中的氧化速率。从图 2 中的氧化层结构可知, 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热过程中形成的氧化层厚度大于 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的, 同时加热过程中已经形成了完整的内

氧化层,这都有利于阻碍离子扩散,降低氧化速率。20℃/min的加热过程形成的氧化层对离子扩散的阻碍作用不能“抵消”因温度升高对离子扩散的促进作用。

### 2.3 不同加热制度下的氧化活化能

氧化活化能不仅是建立氧化动力学方程最主要的因素,同时还是分析氧化机理重要的因素。

#### 2.3.1 等温氧化的活化能

试验钢在等温氧化时的增重曲线如图4所示,不同温度下等温氧化的动力学曲线都呈现两阶段氧化特征:初期线性规律-中后期抛物线规律。

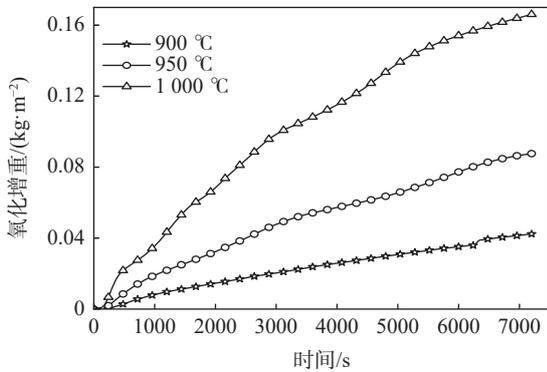


图4 不同温度下试验钢的等温氧化增重曲线

Fig. 4 Isothermal oxidation weight gain curves of the experimental steels at various temperatures

氧化过程是热激活过程,速率常数满足 Arrhenius 方程:

$$kT = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中,  $k$  为氧化速率常数,单位跟氧化动力学机制有关,抛物线规律时单位为  $\text{kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1})$ ;  $A$  为指前因子;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为绝对温度,  $\text{K}$ ;  $Q$  为活化能,  $\text{J}/\text{mol}$ 。

式(1)两边取对数,得:

$$\ln k = \ln A - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

可知  $\ln k$  和  $\frac{1}{T}$  应呈线性关系,斜率为  $-\frac{Q}{R}$ ,从而可求得活化能  $Q$ 。

从图4可知等温氧化 3 600 s 后,各温度下的氧化增重动力学曲线已能较好的符合抛物线规律,对 3 600 s 之后的增重数据进行抛物线拟合,得到的各温度下的速率常数见表2。

对表2中的速率常数取其自然对数  $\ln k$ ,并绘制  $\ln k - \frac{1}{T}$  图,结果如图5所示。对  $\ln k$  和  $\frac{1}{T}$  进行线性回

归,由式(2)计算得等温氧化时中后期的活化能为  $145.66 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

表2 不同阶段的氧化速率常数  
Table 2 Oxidation rate constants in different stages

温度/℃	$k \times 10^4 / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$	$R^2$
900	7.590	0.985
950	14.700	0.988
1 000	24.500	0.982

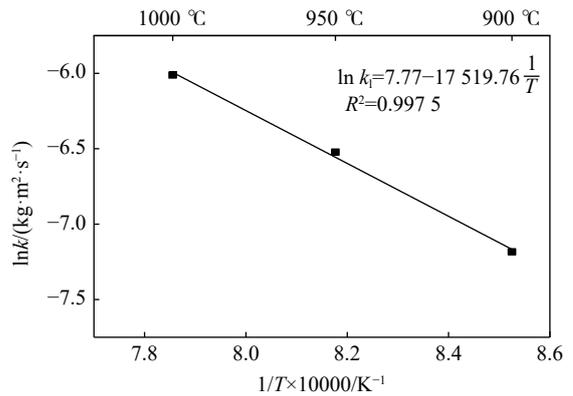


图5 试验钢的  $\ln k - 10\,000/T$  关系曲线

Fig. 5 Relationship curves of  $\ln k$  and  $10\,000/T$  for the testing steels

#### 2.3.2 恒速率加热时的活化能

等温氧化试验表明,HRB400aE 钢在中后期的氧化遵循抛物线规律,即:

$$(m/S) \frac{d(m/S)}{dt} = k_p = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3)$$

以恒定速率  $a$  加热时,有:

$$dT = a dt \quad (4)$$

联立(3)、(4)得:

$$(m/S) \frac{d(m/S)}{dT} = \frac{A}{a} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5)$$

式(5)两边取自然对数,整理得:

$$\ln(m/S) + \ln\left(\frac{d(m/S)}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{a}\right) - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

从式(6)可知,  $\ln(m/S) + \ln\left(\frac{d(m/S)}{dT}\right)$  与  $\frac{1}{T}$  呈线性关系,斜率为  $-\frac{Q}{R}$ ,通过斜率可求得活化能  $Q$ 。

$\frac{d(m/S)}{dT} \Big|_i$  按式(7)计算,  $m_{i+1}$  和  $m_{i-1}$  分别为温度  $T_{i+1}$  和  $T_{i-1}$  下的氧化增重。

$$\frac{d(m/S)}{dT} \Big|_i = \frac{m_{i+1}/S - m_{i-1}/S}{T_{i+1} - T_{i-1}} \quad (7)$$

加热过程中 FeO 相的含量、磁性转变、 $\alpha \rightarrow \gamma$  相

变等过程都影响氧化活化能<sup>[20]</sup>, 故不同加热速率下氧化活化能计算时, 温度应高于完全奥氏体化温度, 同时温度应不高于等温氧化的最高温度。加热速率越快, 高热度越大, 奥氏体形成温度也越高, 故选择 20 °C/min 来考虑完全奥氏体化温度, 图 6 为通过 Jmatpro 计算的 20 °C/min 的加热速率下, 奥氏体含量的变化, 从计算结果可知完全奥氏体化温度为 833 °C。

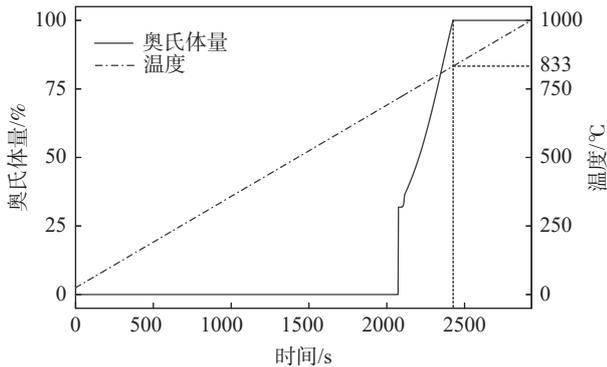


图 6 20 °C/min 的速率加热过程中温度和奥氏体含量的变化  
Fig. 6 Changes of temperature and austenite content during heating at the heating rate of 20 °C/min

在此温度范围内,  $\ln(m/S) + \ln\left(\frac{d(m/S)}{dT}\right)$  与  $\frac{1}{T}$  的关系如图 7 所示。

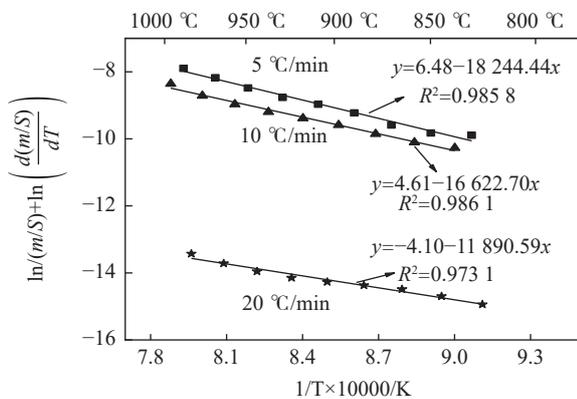


图 7 不同加热速率下的  $\ln(m/S) + \ln\left(\frac{d(m/S)}{dT}\right)$  与  $\frac{1}{T}$  关系  
Fig. 7 Relationship of  $\ln(m/S) + \ln\left(\frac{d(m/S)}{dT}\right)$  and  $\frac{1}{T}$  at different heating rates

### 2.3.3 不同加热制度下活化能的差异

不同加热制度下, 回归计算的活化能如表 3 所

示, 测得活化能的大小如下顺序  $E_{5\text{ °C/min}} > E_{\text{等温}} > E_{10\text{ °C/min}} > E_{20\text{ °C/min}}$ , 这表明加热速率越快, 加热过程中前期生成的氧化层对后期的氧化阻碍作用越小。5、10、20 °C/min 的加热速率下, 测得的氧化活化能与等温制度下相比, 相对误差分别为 4.14%、5.12%、32.13%, 这表明采用恒定加热速率测试氧化活化能时, 为保证测量精度, 需采用足够慢的加热速率(本文为  $\leq 10\text{ °C/min}$ ), 以便生成与高温氧化初期结构相近的氧化层。

表 3 不同氧化试验获得的活化能  
Table 3 Activation energy obtained under different testing conditions

氧化方式	加热速率/(°C·min <sup>-1</sup> )	活化能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	相对误差/%
等温		145.66	
恒速	5	151.68	4.14
恒速	10	138.20	5.12
恒速	20	99.86	32.13

## 3 结论

1) 慢加热速率下, HRB400aE 钢表面形成完整的内氧化层和外氧化层, 且外氧化层中缺陷较多; 快加热速率下, HRB400aE 形成的氧化层较为致密, 但却没有形成完整的内氧化层。

2) HRB400aE 钢在不同加热速率下(5 ~ 20 °C/min) 形成的微观组织没有明显差异, 微观组织不是引起不同速率下氧化结构差异的主要原因。

3) 加热速率越小, 最终氧化增重越大, 即  $(m/S)_{5\text{ °C/min}} > (m/S)_{10\text{ °C/min}} > (m/S)_{20\text{ °C/min}}$ , 但加热过程中, 5 °C/min 和 10 °C/min 的加热后期, 氧化速率已经有明显下降, 而 20 °C/min 的加热过程中氧化速率则一直呈增大趋势。

4) 不同加热速率下氧化获得的活化能顺序为  $E_{5\text{ °C/min}} > E_{10\text{ °C/min}} > E_{20\text{ °C/min}}$ , 且与等温氧化试验相比, 5、10、20 °C/min 测得的氧化活化能相对误差分别为 4.14%、5.12%、32.13%, 采用恒定加热速率测定氧化活化能时, 应采取较小的加热速率。

## 参考文献

[1] Yu Wei, Wang Jun, Liu Tao. Evolution and application of oxidation and surface quality control of hot rolled steel products[J]. Steel Rolling, 2017, 34(3): 1-6.

- (余伟, 王俊, 刘涛. 热轧钢材氧化及表面质量控制技术的发展及应用[J]. *轧钢*, 2017, 34(3): 1-6.)
- [ 2 ] Du Xin, Luo Xiaoyang, Zhao Xiaolong, *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.  
(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.)
- [ 3 ] Zhang Di, Guo Yunxia, Yu Shuai, *et al.* Effect of descaling process on the structure of oxide scale during the finishing rolling of medium and heavy plate[J]. *J. of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2021, 38(1): 18-23.  
(张迪, 郭云侠, 于帅, 等. 中厚板精轧过程中除鳞工艺对氧化铁皮结构的影响[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(1): 18-23.)
- [ 4 ] Bai Yin, Liu Zhengdong, Xie Jianxin, *et al.* Effect of pre-oxidation treatment on the behavior of high temperature oxidation in steam of G115 steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(6): 895-904.  
(白银, 刘正东, 谢建新, 等. 预氧化处理对G115钢高温蒸气氧化行为的影响[J]. *金属学报*, 2018, 54(6): 895-904.)
- [ 5 ] Qi W, Wang J, Li X, *et al.* Effect of oxide scale on corrosion behavior of HP-13Cr stainless steel during well completion process[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 64: 153-164.
- [ 6 ] Cheng Lei, Sun Bin, Gao Wei, *et al.* Effect of oxidation time and chromium content on high temperature oxidation behavior of Fe-Cr steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2021, 46(7): 65-71.  
(程磊, 孙彬, 高伟, 等. 氧化时间及铬含量对Fe-Cr钢高温氧化行为的影响[J]. *金属热处理*, 2021, 46(7): 65-71.)
- [ 7 ] Zhao Xiaolong, Wang Yongqi, Tang Xingchang, *et al.* Review on the oxidation mechanism and its research of steel billet in heating process[J]. *Steel Rolling*, 2019, 36(6): 66-68,82.  
(赵小龙, 王雍期, 唐兴昌, 等. 钢坯在加热过程中的氧化机理及其研究综述[J]. *轧钢*, 2019, 36(6): 66-68,82.)
- [ 8 ] Yuan Q, Xu G, Liang W, *et al.* Effects of oxygen concentration on the passivation of Si-containing steel during high-temperature oxidation[J]. *Corrosion Reviews*, 2018, 36(4): 385-393.
- [ 9 ] Li Zhifeng, He Shuai, Xing Shuqing, *et al.* Effects of chromium addition on high temperature oxidation behavior of hot rolled low carbon steel[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(9): 110-117.  
(李志峰, 贺帅, 邢淑清, 等. 铬元素添加对热轧低碳钢高温氧化行为的影响[J]. *钢铁*, 2021, 56(9): 110-117.)
- [ 10 ] Zhang Yingbo, Zou Dening, Wei Tongyu, *et al.* Effects of Al on high temperature oxidation behavior of a ferritic heat-resistant stainless steel[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(4): 70-75,92.  
(张英波, 邹德宁, 魏统宇, 等. 铝对铁素体耐热不锈钢高温氧化行为的影响[J]. *钢铁*, 2021, 56(4): 70-75,92.)
- [ 11 ] Jiao Junhong, Li Xin, Liu Zhenyu. Effect of rare earth Ce on high temperature oxidation behavior of 310S austenitic heat-resistant stainless steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2022, 47(1): 120-124.  
(焦军红, 李鑫, 刘振宇. 稀土Ce对310S奥氏体耐热不锈钢高温氧化行为的影响[J]. *金属热处理*, 2022, 47(1): 120-124.)
- [ 12 ] Bai Yin, Chen Zhengzong, Liu Zhengdong, *et al.* Effect of steam temperature on oxidation behavior of G115 steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2020, 32(1): 52-59.  
(白银, 陈正宗, 刘正东, 等. 蒸汽温度对G115钢氧化行为的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2020, 32(1): 52-59.)
- [ 13 ] Bian Meihua, Peng Jianning, Yin Liqun, *et al.* Relationship between pickling kinetics and scale structure of silicon steel at different cooling rates[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(2): 88-97.  
(边美华, 彭家宁, 尹立群, 等. 不同冷却速率下硅钢氧化皮结构与酸洗动力学关系[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(2): 88-97.)
- [ 14 ] Cao G, Li Z, Tang J, *et al.* Oxidation kinetics and spallation model of oxide scale during cooling process of low carbon microalloyed steel[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2017, 36(9): 927-935.
- [ 15 ] Yuan Q, Xu G, He B, *et al.* A method to reduce the oxide scale of silicon-containing steels by adjusting the heating route[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71(3): 677-684.
- [ 16 ] Hou Qingyu, Ding Jing, Liao Zhencheng, *et al.* Effects of Nb on oxidation weight gain of 65SiCrV6 spring steel [J]. *Iron and Steel*, 2022,57(11):144-156.  
(侯清宇, 丁敬, 廖振成, 等. 铌对65SiCrV6弹簧钢氧化增重的影响[J]. *钢铁*,2022,57(11):144-156.)
- [ 17 ] Jiao Yang, Liu Chunfeng, Zhang Jie, *et al.* Malfunctions analysis and maintenance of STA449F3 simultaneous thermal analyzer[J]. *Analytical Instrumentation*, 2021, (5): 124-129.  
(焦阳, 刘春风, 张杰, 等. STA449F3同步热分析仪故障分析与管理维护[J]. *分析仪器*, 2021, (5): 124-129.)
- [ 18 ] Zhai Jinkun. High temperature corrosion of metals [M]. Beijing: Bei Hang University Press, 1994: 53-63.  
(翟金坤. 金属高温腐蚀[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994: 53-63.)
- [ 19 ] Hidayat T, Shishin D, Jak E, *et al.* Thermodynamic reevaluation of the Fe-O system[J]. *Calphad*, 2015, 48: 131-144.
- [ 20 ] Li Meishuan. High temperature corrosion of metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 91-100.  
(李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 91-100.)