

取向硅钢中含铜抑制剂的固溶析出行为

凌 晨 项 利 仇 圣 桃 干 勇

(先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心, 北京 100081)

摘 要 含铜抑制剂作为取向硅钢的主抑制剂或辅助抑制剂不仅可以抑制初次晶粒的长大, 促进二次再结晶, 还可以降低铸坯的加热温度。取向硅钢中主要抑制剂为 10 ~ 50 nm Cu_2S , 在钢的铸坯、热轧、冷轧、脱碳等工艺过程均可析出; $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 、 $\varepsilon\text{-Cu}$ 等主要作为辅助抑制剂, 尺寸一般为 30 ~ 50 nm (或大于 50 nm), 主要在热轧阶段析出。总结了国内外有关取向硅钢中含铜抑制剂析出行为的研究进展, 当前主要研究不同生产流程和工序中含铜抑制剂的析出行为和作用机理。

关键词 取向硅钢 含铜抑制剂 固溶析出行为

Behaviors of Solution and Precipitation of Inhibitor Bearing Copper in Grain-Oriented Silicon Steel

Ling Chen, Xiang Li, Qiu Shengtao and Gan Yong

(State Key Laboratory of Advanced Steel Processing and Products, National Engineering Research Center of Continuous Casting Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract As main inhibitor or auxiliary inhibitor for grain-oriented silicon steel, the particles of inhibitor bearing copper not only inhibit the primary crystal growing and promote the secondary recrystallization, but also decrease the heat temperature of casting slab. The main inhibitor for grain-oriented silicon steel is 10 ~ 50 nm Cu_2S , which precipitate in process and procedure including steel casting slab, hot rolling, cold rolling and decarburizing process, while the 30 ~ 50 nm or more than 50 nm $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and $\varepsilon\text{-Cu}$ etc are mainly as auxiliary inhibitor which mostly precipitate in hot rolling process. The progress of research works on behaviors of solution and precipitation of inhibitors bearing copper in grain-oriented silicon steel at home and abroad is summarized in this paper, and current research works are precipitated behaviors and effect mechanism of inhibitors bearing copper in different production flow sheet and procedure.

Material Index Grain-Oriented Silicon Steel, Inhibitor Bearing Copper, Solution and Precipitation Behavior

取向硅钢是指具有高度集中的 $\{110\}\langle 001\rangle$ 织构 (即 Goss 织构) 的 3% Si-Fe 软磁材料, 是通过在高温退火过程中二次再结晶发生的, 从而获得完善的单一 $\{110\}\langle 001\rangle$ 织构。取向硅钢用于制作变压器、镇流器、继电器、电磁开关等器件的铁芯, 主要磁性指标是 B_8 和 $P_{17/50}$ ^[1-2]。取向硅钢按 $\{110\}\langle 001\rangle$ 取向度和磁性能的不同分为普通取向硅钢 (CGO) 和高磁感取向硅钢 (Hi-B) 两类。

抑制初次再结晶晶粒生长、阻碍初次再结晶晶粒晶界迁移的抑制力是由沉淀析出在基体里的弥散第二相或溶解富集在晶界的单元素溶质与晶界相互作用提供的^[3,4]。在取向硅钢生产过程中, 含铜抑制剂 (Cu_2S 、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 等) 作为主抑制剂或辅助抑制剂的主要作用是抑制初次晶粒的正常长大, 使具有 $\{110\}\langle 001\rangle$ 位向的初次晶粒 (二次晶核) 在高温退火过程中能够吞并周围的其它位向的初次晶粒而发生异常长大, 即发生二次再结晶^[5-7]。

板坯高温加热是传统板坯流程工艺中的关键, 但高温加热给取向硅钢产量、磁性、能耗、成材率以

及设备故障等方面带来巨大压力。如: 成品磁性不稳定, 表面缺陷较多; 需设专用加热炉, 作业率低; 燃料成本较高, 设备使用费用较高, 成材率较低, 引起成本增加^[8]。近年来低温板坯加热取代传统高温加热的方法逐渐成为研究热点。含铜抑制剂的全固溶温度较 AlN 和 MnS 低很多, 如当普通取向硅钢中含 0.25% ~ 0.3% Cu, 0.006% ~ 0.008% S 时, 平衡状态下 Cu_2S 的全固溶温度为 1 240 ~ 1 250 °C, 低于传统 MnS 的全固溶温度 (在 1 315 ~ 1 320 °C) 和 AlN 的全固溶温度 (约为 1 280 °C)。

1 抑制剂 Cu_2S

Cu_2S 粒子的形貌为球形, 为面心立方结构 (f. c. c.), 晶格常数约为 0.573 5, 晶轴为 $[112]$, Cu_2S 在钢中的主要分布形式, 包括聚集 (图 1a) 和弥散 (图 1b) 的析出形式, 大部分 Cu_2S 粒子在钢中呈弥散分布^[9]。

1.1 Cu_2S 在取向硅钢中的热力学研究

根据 ($\% \text{Mn}$) 0.08、($\% \text{S}$) 0.03、($\% \text{Cu}$) 0.01 ~ 0.04 的

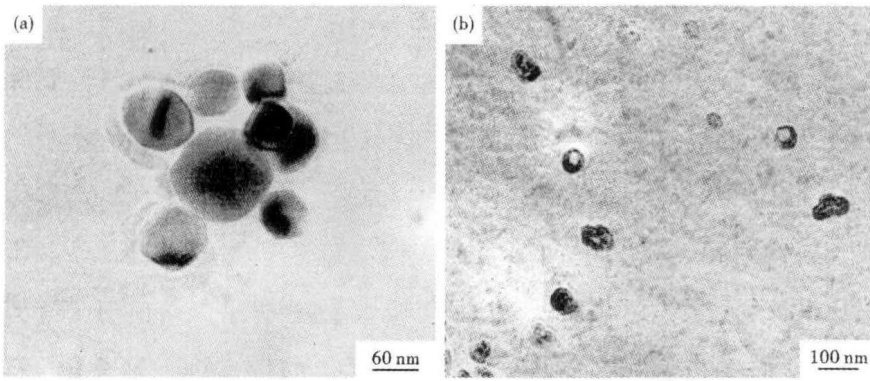


图1 (a)聚集和(b)弥散分布 Cu₂S 颗粒形貌

Fig.1 Morphology of accumulated (a) and dispersed (b) distribution of precipitated Cu₂S particles

的化合物的作用,Cu 降低 AlN 的固溶温度及生成富铜硫化物或单纯 Cu₂S 的作用均有利于降低板坯加热温度^[13-14]。德国蒂森工艺以 Cu₂S 和 AlN 作为抑制剂,铸坯经1 260 ~ 1 280 °C 均热可使 Cu₂S 固溶。热轧板中存在有大于 100 nm 粗大 MnS 和 AlN,常化后析出大量小于 50 nm 细小 Cu₂S,0.3 mm 厚板 $B_8 = 1.92 T, P_{17/50} = 1.00$ W/kg^[15]。

近年来国内钢铁研究总院率先研究了依靠薄板坯连铸连

3% Si-Fe 中 Cu₂S 的溶度积: $\lg \{ [Cu]^2 \cdot [S] \} = 26.31 - 44\,971/T^{[10]}$ 和硅钢中 Cu₂S 的溶度积: $\lg \{ [Cu]^2 \cdot [S] \} = 25.09 - 43\,091/T^{[11]}$ 的研究结果,计算不同 $[Cu]^2 \cdot [S]$ 乘积下的固溶温度,二者计算结果较为一致,取 Cu₂S 在 γ 相区的溶度积为: $\lg \{ [Cu]^2 \cdot [S] \}_\gamma = 26.31 - 44\,971/T$, Cu₂S 在液相、 α 相中的溶度积也近似应用其在 γ 相区的溶度积^[12],得出了 Cu₂S 在液相、 α 相、 γ 相区中的平衡固溶度曲线,如图 2 所示。

轧流程(铸坯均热温度1 150 °C),以 Cu₂S 为主抑制剂生产 CGO 钢。薄板坯在铸坯中部的偏析程度只有厚坯的 20%,有助于析出物尺寸的减小以及分布均匀。采用 CSP 流程制造取向硅钢的铸坯中第二相析出物细小弥散,其平均尺寸不大于 60 nm。薄板坯均热温度较低且时间短,有利于控制析出物的粗化与长大,使大量的析出物仍能细小弥散地分布于薄板坯中^[16-17]。表 1 为采用薄板坯连铸连轧流程以 Cu₂S 为主抑制剂生产 CGO 钢抑制剂的析出特征。全流程中的析出物主要为抑制剂 Cu₂S。Cu₂S 形貌为球形,尺寸为 10 ~ 50 nm,脱碳退火后平均尺寸为 24 nm。Cu₂S 产生于连铸过程中,经过均热、热轧、中间退火和脱碳退火过程,尺寸及数量不断增加,高温退火后,大部分抑制剂被净化^[18]。

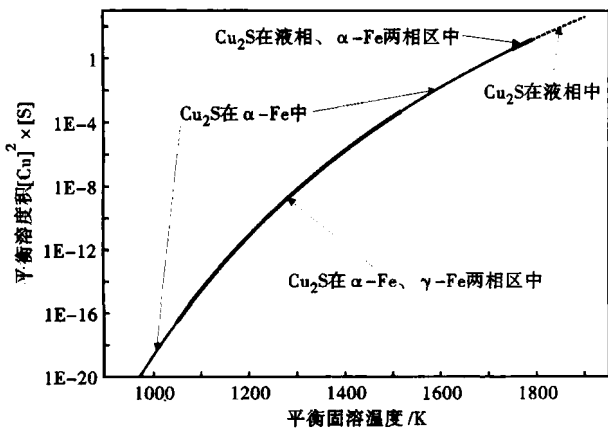


图2 Cu₂S 的平衡固溶温度曲线

Fig.2 Equilibrium solution temperature curve of Cu₂S

表 2 为传统流程中温加热工艺(铸坯均热温度 1 250 °C)生产 CGO 钢主抑制剂 Cu₂S 的析出特征。Cu₂S 尺寸为 10 ~ 50 nm,回复退火后平均尺寸为 30.17 nm。Cu₂S 抑制剂是在热轧阶段开始大量析出的,热轧板、脱碳退火板和回复板析出相的抑制能力呈递增趋势。抑制剂以 Cu₂S 为主,还有一定量的 (Cu, Mn)S、Cu₂S + AlN 等复合析出相,AlN 不起抑制剂作用^[19]。

1.2 Cu₂S 在取向硅钢中的析出行为

以 Cu₂S 作为主抑制剂生产取向硅钢最早开始于俄罗斯,韩国浦项生产 CGO 钢铸坯成分及工艺与俄罗斯相近,Cu 含量较高(约 0.50%),德国蒂森以 Cu₂S + AlN 为主抑制剂生产 Hi-B 钢。上依谢特厂采用 Mn 和 Cu 的硫化物为主,AlN 为辅的抑制工艺,Cu 主要起生成含铜的硫化物(Cu₂S)及其它铜

以 Cu₂S 为主抑制剂,依靠薄板坯连铸连轧流程和传统流程生产 CGO 钢,全流程主要抑制剂都为 Cu₂S。Cu₂S 均从连铸开始析出,热轧开始大量析出,经过后工艺体积分数和分布密度不断增加。但是薄板坯连铸连轧流程的析出物平均尺寸较传统流程小得多。薄板坯流程铸坯表面温度 ≥ 950 °C 入均热炉,在 1 100 ~ 1 200 °C 温度下经短时间(≤ 1 h)加热后即可确保铸坯心部至表层温度的均匀,然后直

表 1 析出物 Cu_2S 在全流程样品中的尺寸、分布密度以及体积分数Table 1 Size, distribution density and volume fraction of Cu_2S precipitated in whole process samples

状态	尺寸/ nm	平均尺寸/ nm	不同工序 Cu_2S 长大情况	分布密度/ (个· cm^{-3})	不同工序 Cu_2S 析出情况	体积分 数/%
连铸坯	10~20	13	析出同时 来不及长大	2.4×10^{13}	析出不完全	0.079
均热后 铸坯	10~20	15	长大	9.1×10^{13}	少部分固溶, 大部分析出	0.096
热轧板	10~30	19	长大	1.3×10^{14}	大量析出	0.112
一次冷轧板	10~30	19	长大不明显	1.35×10^{14}	析出不明显	0.120
中间退火后	20~50	23	略微长大	1.4×10^{14}	少量析出	0.142
二次冷轧板	20~50	23	长大不明显	1.42×10^{14}	析出不明显	0.149
脱碳退火后	20~60	24	略微长大	1.56×10^{14}	少量析出	0.158
高温退火后 成品	40~100	83	明显长大	2.3×10^{10}	净化后少量 析出	0.003 5

表 2 析出相质点统计及 Zener 因子值

Table 2 Statistics of precipitated phase particles and Zener factor

状态	分布密度/ (个· cm^{-2})	主要尺寸 范围/nm	平均尺寸 寸/nm	体积分 数/%	抑制因子/ μm^{-1}
热轧	4.6×10^9	10~50	20.22	1.42	105
脱碳退火	5.2×10^9	10~50	28.20	2.01	107
反复退火	6.1×10^9	10~50	30.17	3.92	195

接热轧。传统流程铸坯要先冷却然后再加热,而且铸坯凝固速度慢,厚板坯均热温度高且时间长,导致析出物容易粗大。

Cu_2S 由于固溶温度较低,也常作为生产 CGO 钢和 Hi-B 钢的辅助抑制剂。 MnS 为主抑制剂的 CGO 钢热轧、脱碳及二次再结晶初期的第二相粒子中,除了 MnS 以外还存在 CuS 、 Cu_2S 粒子, Cu_2S 粒子可以有效地钉扎晶界,增强了抑制剂的效果。当粒子尺寸增加时, Mn 元素含量增加而 Cu 元素含量降低,可见, MnS 粒子的长大或粗化要比 CuS 与 Cu_2S 粒子显著得多^[20]。随着 Cu 含量(在 0.2%~1% Cu) 增加,抑制剂由以 MnS 与 Cu_2S 复合析出过渡为以 Cu_2S 为主,同时抑制剂平均尺寸和 Cu 含量呈现 U 型分布规律, Cu 含量 0.36% 时平均尺寸最小^[21]。日本川崎在 $\text{AlN} + \text{MnSe}$ 方案中加 0.08%~0.12% Cu 。控制钢中析出的 MnS 小于 0.005%,析出的 Cu_2S 中的 Cu 大于 0.01%,即热轧过程中析出细小的 Cu_2S ,析出量大于 0.005%,常化析出的 AlN 以 Cu_2S 为核心,析出小于 50 nm 细小的复合析出物,磁性好且稳定^[22]。当钢中 $\text{C} \leq 0.005\%$, S 在 0.01%~0.025% 时,加 0.08%~1% Cu 可省掉脱碳退火,在初次再结晶退火后进行渗氮。1 150 °C 均热和热轧后析出细小的 Cu_2S 作为固有抑制剂,部分固溶 Cu 也可阻止其它位向晶粒长大^[23-25]。在含

0.03%~0.05% C 和 $\leq 0.01\%$ S 钢中加 0.1%~0.4% Cu 并控制 $\text{Cu}(\%) / \text{Mn}(\%) = 0.3 \sim 5.0$ 或 $\text{Cu}(\%) \times \text{Mn}(\%) = 0.005 \sim 0.15$ 和 $\text{Al}(\%) / \text{Si}(\%) \geq 0.006$,热轧时在 1 000 °C 附近析出大量细小 Cu_2S ,它可作为以后 900~1 000 °C ($\text{Al}, \text{Si})\text{N}$ 或 AlN 析出核心,加强抑制力^[26-28]。

2 抑制剂 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 、 $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ 、 $\epsilon\text{-Cu}$ 等

取向硅钢中含铜抑制剂除了 Cu_2S 外,还有 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 、 $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ 、 $\epsilon\text{-Cu}$ 等含铜抑制剂。40~50 nm ($\text{Cu}, \text{Mn})\text{S}$ 粒子对移动晶界的钉扎作用,使移动的晶界越过第二相粒子时明显被阻碍,对晶粒的长大有很强的抑制作用^[29-32]。

在 Hi-B 钢中加入 Cu ,热轧过程中形成大量 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$ 和 $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ 质点,前者较后者更加细小。随着硫化物质点尺寸的减小,质点中 Cu 相对于 Mn 的比例不断提高。热轧时形成的硫化物质点经 1 120 °C 高温常化后发生了明显粗化,尺寸一般大于 50 nm。另外,在常化及脱碳中,硫化物一般是以硫化物 + AlN 复合质点的形式存在,并且 $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ 与 AlN 之间存在 $(2110)\text{AlN} // (110)(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ 取向关系^[33]。

在 CGO 和 Hi-B 钢中加入 0.15%~0.2% Cu 能形成 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$,其固溶温度和析出温度比 MnS 低, $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 的固溶温度为 1 200~1 250 °C,析出峰值温度为 1 000 °C。1 150 °C 精轧时,钢中 γ 相数量最多。在发生 $\gamma\text{-}\alpha$ 相变的同时析出大量细小 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$,

表 3 含铜抑制剂的析出特点

Table 3 Characteristics of precipitation of inhibitors bearing copper

抑制剂	抑制能力	析出阶段	尺寸/ nm	应用工艺
Cu_2S	主抑制剂	全流程析出: 从铸坯开始 析出,经过热 轧、冷轧、脱 碳退火体积 分数和密度 不断增加	10~50	可以作为生 产 CGO 钢 的主抑制 剂,或作为 辅助抑制剂 存在于 Hi- B 中
$(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 、 $\epsilon\text{-Cu}$ 等	极少作为主 抑制剂,主 要作为辅助 抑制剂	主要是在热 轧阶段析出, 脱碳及其他 工艺阶段少 量析出或不 析出	30~50、 >50	主要作为生 产 Hi-B 钢 或 CGO 钢 的辅助抑制 剂

抑制 MnS 析出。1 000 °C 终轧正是 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 析出峰值,析出 30 ~ 50 nm 弥散状 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$, 它们多与网络状分布的 Fe_3C 平行,即沿原来的 γ 相晶界析出^[34-35]。在高铜低硫(0.43% ~ 0.62% Cu, 0.005% ~ 0.021% S)取向硅钢中, $\varepsilon\text{-Cu}$ 、 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$ 和 $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ 等相起了更主要的抑制作用;高温会使 $\varepsilon\text{-Cu}$ 等含铜相粗化,对于以含铜相为主要抑制剂的取向硅钢可省去高温常化程序^[36]。

表 3 列出了含铜抑制剂(Cu_2S)的抑制能力,析出阶段、尺寸和应用工艺。

3 结论

(1) 含铜抑制剂应用的两个主要方向为:以含铜抑制剂为主抑制剂生产普通取向硅钢,代表厂家和研究单位有传统生产工艺加中温铸坯加热(1 250 ~ 1 280 °C)的俄罗斯上依谢特厂和德国蒂森

钢铁公司以及以薄板坯连铸连轧工艺加低温铸坯加热(1 150 ~ 1 200 °C)的钢铁研究总院,含铜抑制剂主要为 Cu_2S ;以含铜抑制剂为辅助抑制剂生产普通取向硅钢或高磁感取向硅钢,如日本新日铁、川崎,韩国浦项等钢铁公司都会在取向硅钢中加少量铜,生成 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 、 $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ 质点等,加强抑制能力,提高磁性能。

(2) 含铜抑制剂固溶和析出行为研究的主要方面有:含铜抑制剂在不同生产流程和工艺下的析出行为;基于薄板坯连铸连轧流程生产取向硅钢抑制剂 Cu_2S 的析出机理;含铜抑制剂在脱碳退火、高温退火过程中对取向硅钢的组织、织构的作用机理研究。

国家自然科学基金;宝山钢铁股份有限公司联合资助项目(50934009)

参考文献

- [1] 何忠治. 电工钢[M]. 北京:冶金工业出版社,2012:553.
- [2] 钟文定. 铁磁学[M]. 北京:科学出版社,1992:249.
- [3] 李文达. 冷轧取向硅钢片中的抑制相系[J]. 特殊钢,1998,19(6):1-7.
- [4] 赵宇,何忠治,翁宇庆,等. 电工钢中的晶界偏聚[J]. 钢铁研究学报,1995,7(1):66-72.
- [5] 何寒,曹建春,周晓龙,等. 取向硅钢中晶粒抑制剂及其应用研究进展[J]. 材料导报,2009,23(14):500-506.
- [6] 张颖,傅耘力,汪汝武,等. 高磁感取向硅钢中的抑制剂[J]. 中国冶金,2008,18(11):4-11.
- [7] 李平和,关云,邓照军,等. 高磁感取向硅钢的抑制剂特征评析[J]. 厦门:第十一届中国电工钢专业学术年会,2010:182-191.
- [8] 仇圣桃,项利. 薄板坯连铸连轧流程生产取向硅钢技术分析[J]. 钢铁,2008,43(9):1-7.
- [9] 项利. 薄板坯连铸连轧流程生产取向硅钢(27Q140)的实验研究[D]. 北京:钢铁研究总院,2008.
- [10] 岛津高英,酒井知彦. Cu_xS 的溶体化および析出挙動[J]. 鉄と鋼,1984,70(5):568-576.
- [11] Yoshifumi Ohataetal. Method for Producing a Grain-oriented Electrical Steel Sheet Excellent in Magnetic Properties [P]. US Pat6432222B2, 2002.
- [12] Liu Zhongzhu, Kobayashi Yoshinao, Nagai Kotobu. Crystallography and Precipitation Kinetics of Copper Sulfide in Strip Casting Low Carbon Steel[J]. ISIJ International, 2004,44(9):1560-1567.
- [13] 李军,孙颖,赵宇,等. 取向硅钢低温铸坯加热技术的研发进展[J]. 钢铁,2007,42(10):72-75.
- [14] 黎世德,牛琳霞. 俄罗斯电工钢降低成本工艺措施分析[J]. 电工钢,2000(2):23-25.
- [15] Boelling Fritz, Boettcher Andreas, Espenhahn Manfred. Process for the Production of Grain Oriented Magnetic Steel Sheets Having Improved Remagnetization Losses[P]. US Pat5711825A, 1998.
- [16] 李永全,孙焕德. 薄板坯连铸连轧工艺与硅钢生产[J]. 宝钢技术,2004(6):60-64.
- [17] 于永梅,李长生,王国栋. 薄板坯连铸连轧生产取向硅钢技术的研究[J]. 钢铁,2007,42(11):45-47.
- [18] 项利,岳尔斌,仇圣桃,等. 薄板坯连铸连轧取向硅钢流程中 Cu_2S 抑制剂的析出行为[J]. 钢铁,2009,44(11):80-82.
- [19] 孙颖,李军,赵宇,等. 采用低温板坯加热工艺生产的取向硅钢中抑制剂的研究[J]. 钢铁,2009,44(5):64-67.
- [20] Shen T H. The Study of Second Phase Particlse in Grain Oriented 3% Si-Fe[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1989,11(1):71-82.
- [21] 裴英豪. TSCR 流程生产取向硅钢组织、织构及抑制剂研究[D]. 北京:钢铁研究总院,2010.
- [22] 村木峰男,小松原道郎. 磁気特性に優れる含 Al 方向性けい素鋼板の製造方法[P]. 日本专利,JP10-102148, 1998.
- [23] 原势二郎. 方向性硅素鋼板製造の方法[P]. 日本专利,JP7-26328, 1995.
- [24] 原势二郎. 方向性硅素鋼板製造の方法[P]. 日本专利,JP7-070639, 1995.
- [25] 原势二郎,藤井浩康,藤井豊憲. 方向性硅素鋼板製造の方法[P]. 日本专利,JP7-179942, 1995.
- [26] 吉富康成,松尾征夫. 磁気特性の優れた一方向性電磁鋼板の製造方法[P]. 日本专利,JP7-252532, 1996.
- [27] 吉富康成,松尾征夫. 磁気特性と被膜特性の優れた一方向性電磁鋼板及びその製造法[P]. 日本专利,JP8-269644, 1996.
- [28] 吉富康成,松尾征夫,茂木尚. 磁気特性と被膜性状の優れた一方向性電磁鋼板及の製造方法[P]. 日本专利,JP8-277421, 1996.
- [29] Keith Jenkins, Magnus Lindenmo. Precipitates in Electrical Steels [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320: 2423-2429.
- [30] Steven Turner, Anthony Moses, Jeremy Hall. The Effect of Precipitate Size on Magnetic Domain Behavior in Grain-Oriented Electrical Steels[J]. Journal of Applied Physics, 2010,107(9):307.
- [31] 李阳. 取向电工钢中析出行为及 Goss 晶粒异常长大机理的研究[D]. 北京:北京科技大学材料科学与工程学院,2011.
- [32] 储双杰,瞿标,戴元远,等. 合金元素对硅钢性能的影响[J]. 特殊钢,1998,19(1):7-12.
- [33] 赵宇,何忠治,朱静,等. Cu 在高磁感取向硅钢中的作用[J]. 钢铁研究学报,1994,6(1):37-42.
- [34] 黎世德. 含铜高磁感取向硅钢中 AlN 和 MnS 析出行为的研究[J]. 钢铁研究,1988,46(1):20-26.
- [35] 酒井知彦,岛津高英,松尾宗次. 鉄と鋼[J]. 1984,70(15):2049-2056.
- [36] 孙焕德,刘自成,甘青松. 高铜低硫取向硅钢研究[J]. 电工钢,2003(1):13-15.

凌晨(1985-),男,博士生,2007年安徽工业大学毕业,取向硅钢抑制剂研究. E-mail:linchena@tom.com