

УДК 669.14.018.583

Формирование покрытий на электротехнических сталях

Зябрев А. А.¹, Пахомова С. А.^{1,*}

* pahom.sv@gmail.com

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Низкочастотные магнитно-мягкие электротехнические стали с большой индукцией насыщения широко применяют в промышленности для изготовления деталей низковольтной аппаратуры. Существенным недостатком сталей данного класса является их низкая коррозионная стойкость в условиях атмосферной влажности. Для повышения коррозионной стойкости необходима химико-термическая обработка сталей, формирующая однокомпонентные или многокомпонентные покрытия, устойчивые к воздействию окружающей среды без ухудшения магнитно-мягких свойств. Хромированные покрытия обладают наиболее высокой коррозионной стойкостью. Магнитные свойства хромированных электротехнических сталей выше, чем у сталей после термической обработки.

Ключевые слова: электротехническая сталь, покрытие, упрочнение, структура

Введение

Нелегированные электротехнические стали по химическому составу соответствуют технически чистому железу – в них содержание углерода и примесей одно и то же. Электротехнические стали применяют в качестве низкочастотных магнитно-мягких материалов с большой магнитной индукцией насыщения для изготовления магнитопроводов широкого ассортимента: низковольтных реле, переключателей и тому подобное [1]. Электротехнические стали поставляют с гарантированными магнитными характеристиками: величиной коэрцитивной силы H_c и магнитной индукцией насыщения B . Самые распространенные марки 20895, 20864 и 20848 имеют H_c соответственно 95, 64 и 48 А/м, а B – 2,05 Тл (ГОСТ 3836-83). Существенным недостатком сталей данного класса является их низкая коррозионная стойкость в условиях атмосферной коррозии. Для повышения коррозионной стойкости необходима химико-термическая обработка сталей, формирующая однокомпонентные или многокомпонентные покрытия, устойчивые к воздействию окружающей среды без ухудшения магнитно-мягких свойств.

Низкое удельное электросопротивление (меньше 0,1 мкОм·м) этих сталей приводит к увеличению тепловых потерь при повышении частоты перемагничивания, при этом потери на гистерезис зависят от величины коэрцитивной силы. Поэтому различные виды и

режимы формирования покрытий не должны сопровождаться повышением коэрцитивной силы электротехнических сталей, приводящим к увеличению потерь на гистерезис.

Известно, что одним из способов повышения коррозионной стойкости сталей данного класса является диффузионное насыщение их поверхности алюминием или хромом. Ранее проведенные исследования показали, что одним из современных и эффективных является циркуляционный метод алитирования и хромирования [2, 3].

Совершенствование циркуляционного метода потребовало дальнейших исследований влияния технологических факторов процесса, как на коррозионную стойкость покрытий, так и на магнитные свойства электротехнических сталей.

В данной работе целью нанесения диффузионных покрытий являлось обеспечение коррозионной стойкости во влажной промышленной воздушной атмосфере при сохранении магнитных свойств электротехнических сталей марок 20864 и 20895. На них создавались однокомпонентные алитированные или хромированные покрытия циркуляционным методом.

Методика исследований

Проведены исследования влияния технологических факторов, таких как: температура процесса, длительность процесса и состав насыщающей среды на толщину покрытия Δ , коэрцитивную силу H_c и коррозионную стойкость сталей.

Для сохранения магнитно-мягких свойств структура покрытия по всей толщине должна быть однофазной. Для алитированного покрытия такая структура сохраняется, если концентрация алюминия в стали не более 7% (масс.). Очевидно, что концентрация алюминия в алитированном слое выше. Поэтому необходимо было оценить влияние отжига (до или после алитирования) на возможность улучшения магнитно-мягких свойств.

Для хромированных покрытий таких ограничений нет, так как растворимость хрома в стали неограниченна. При этом содержание хрома для высокой коррозионной стойкости во влажном воздухе должно быть не менее 12,5...13,0 % (масс.).

Процесс алитирования проводили циркуляционным методом при температуре 950 °С, выдержка в процессе диффузионного насыщения составляла два или четыре часа; охлаждение проводилось с определенной контролируемой скоростью 40 или 100 °С/ч. Для сравнения процесс алитирования сочетали с отжигом в разной последовательности.

Толщину алитированного покрытия определяли металлографическим методом на поперечных шлифах после травления в 5% спиртовом растворе азотной кислоты.

Хромирование осуществляли тем же циркуляционным методом. Состав насыщающей газовой среды характеризовался количеством металлического хрома и хлористого аммония NH_4Cl . Изучали влияние температуры процесса, длительности выдержки при диффузионном насыщении и состава насыщающей газовой среды на толщину хромированного покрытия.

Толщину хромированного покрытия измеряли также металлографически на шлифах, травленных сначала 5% раствором азотной кислоты для выявления структуры основы, а затем – в специальном реактиве (смесь пикриновой и соляной кислот) для выявления структуры самого покрытия. В некоторых случаях толщину покрытия оценивали по величине микротвердости.

Изучение влияния термической обработки на структуру и свойства однокомпонентных покрытий проводили путем рентгенографических и микроскопических исследований.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования показали, что алитированный слой имеет достаточную толщину и однороден на различных участках покрытия. Покрытие обладает хорошей коррозионной стойкостью. Рентгеновские исследования выявили в структуре наличие нескольких фаз, способствующих снижению магнитно-мягких свойств и повышению коэрцитивной силы (табл. 1).

Таблица 1 - Технологические режимы алитирования электротехнической стали 20864

Химико-термическая обработка			Скорость охлаждения, °С/ч	Толщина слоя, Δ, мкм
Вид обработки	t, °С	τ, ч		
алитирование	950	2	100	150
		2	40	130
		4	40	210
алитирование + отжиг		2 + 2	40	210
		отжиг + алитирование	2 + 2	40

Увеличение выдержки от двух до четырех часов увеличивает толщину от 130 до 200 мкм. Влияние скорости охлаждения на толщину покрытия незначительное. Исследовали влияние отжига в той же установке без подачи насыщающей смеси. Отжиг в течение четырех часов, только за счет остатков насыщающих смесей в камере создал покрытие толщиной 75 мкм. Отжиг до и после алитирования влиял на свойства так же, как и увеличение времени выдержки.

При полученных толщинах следует ожидать значительные концентрации алюминия в слое, а, следовательно, наличие алюминидов типа Fe₃Al, FeAl и следы FeAl₂. Наличие таких фаз увеличивает коэрцитивную силу, снижая при этом магнитные свойства. Для коррозионной стойкости такие фазы не опасны, так как являясь катодами ускоряют пассивирование алюминиевого покрытия. Однако, слишком большие толщины все же нежелательны, потому что наружная поверхность слоя становится рыхлой и поэтому менее коррозионностойкой.

Исследования хромированных покрытий показали, что микротвердость покрытия выше, чем у основы. Это является результатом образования твердого раствора –

хромистого феррита, так как растворение хрома в феррите создает напряжения в кристаллической решетке.

Таблица 2 - Технологические режимы хромирования электротехнической стали 20864

Хромирование			Толщина покрытия, мкм
$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Состав среды	
850	3	Cr 100 г, NH ₄ Cl 25 г	15
950	1		25
	2		30
	3		35
1000	1		25-50
	3		90 *
	6		100-120
	9		230 *
1040	2		40
1100	3		65
	4		65
1150	3		85
	4		110
	5	165	
1200	1	Cr 100 г, NH ₄ Cl 50 г	100
	3		138
	6		180

* – рыхлое покрытие

Полученные значения толщин слоя при хромировании значительно меньше, чем при алитировании, хотя процесс насыщения хромом проводили при более высоких температурах и более длительных выдержках. При этом уже при толщине 90 мкм внешняя поверхность покрытия была рыхлой.

Влияние температуры хромирования на толщину покрытия более эффективно, чем длительность выдержки. Интенсивность насыщения хромом растет с увеличением количества хлористого аммония в составе насыщающей газовой среды.

Измеренные толщины покрытий достаточно хорошо согласуются с основными закономерностями процессов диффузии и кинетики химических реакций: экспоненциальная температурная зависимость и степенная временная зависимость.

Исходя из диффузионных представлений [4, 5], становится объяснимым тот факт, что при одних и тех же температурах и временных параметрах диффузионного насыщения, толщины слоев при алитировании значительно больше, чем при хромировании. Известно, что диффузионная подвижность алюминия в стали значительно

больше, чем тугоплавкого хрома. Это подтверждает достоверность полученных результатов.

Рентгенографическое исследование влияния термической обработки на структуру и свойства однокомпонентных покрытий показало, что алитированные покрытия при всех режимах обработки имеют многофазные структуры, состоящие из твердого раствора алюминия в низкотемпературной модификации железа и алюминидов. Наличие таких промежуточных фаз благоприятно для коррозионной стойкости и нежелательно для магнитно-мягких свойств стали.

Для алитирования использовали холоднокатаную сталь 20864 со следами наклепа, что неблагоприятно сказывалось на магнитных свойствах, которые определялись на кольцевых образцах баллистическим методом (ГОСТ 11036-75). Применение предварительного вакуумного отжига существенно улучшало магнитные характеристики за счет устранения наклепа. Так как алитирование проводилось, практически, при температурах отжига, это давало возможность предполагать, что наклеп будет устранен в процессе алитирования. С целью выяснения возможности отмены предварительного отжига было проведено алитирование до и после отжига (см. табл. 1 и табл. 3).

Таблица 3 - Влияние термической обработки на толщину слоя и свойства стали 20864

Отжиг			Вид покрытия	Δ слоя, мкм	H_c , А/м
t , °С	τ , ч	Состав среды			
950	2	-	Al	130	110
1150	3	NH ₄ CL	Cr	90	63
1000	5	NH ₄ CL	Si	45	82
1040	8	Si/Al=1	Al +Si	7	65
1100	8	Si/Al=1/2	Al +Si	20	72

Полученные результаты показали, что предварительная термическая обработка существенно не меняет ни толщину слоя, ни свойства, а повышение температуры отжига влияет на свойства так же как и увеличение выдержки в процессе алитирования.

Изучение структуры хромированного покрытия показало, что оно в основном однофазное из-за неограниченной растворимости хрома в низкотемпературной модификации железа. Рентгеноструктурный анализ показал наличие следов карбида хрома и σ -фазы на внешней поверхности хромированного слоя. Такая структура благоприятна для получения высокой коррозионной стойкости и сохранения магнитно-мягких свойств стали. При этом, чем толще плотная часть покрытия и больше в ней хрома, тем выше коррозионная стойкость и магнитные свойства.

По сравнению с алюминием диффузионная подвижность хрома меньше, поэтому для получения больших толщин процесс хромирования требует более высоких температур и выдержек. Такие режимы создают крупнокристаллическую структуру, что существенно улучшает магнитные свойства.

При диффузионном хромировании возможно возникновение внутренних напряжений. Для выяснения их влияния на магнитные свойства был проведен низкотемпературный отжиг для снятия напряжений хромированных образцов (табл. 4.).

Таблица 4 - Влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства хромированной стали 20895

Хромирование		Отжиг		<i>H_c</i> , А/м до старения	<i>H_c</i> , А/м после старения
<i>t</i> , °С	τ , ч	<i>t</i> , °С	τ , ч		
1050	3	120	1	-	60,32
950	3			64,95	65,00
950	1			68,13	66,88
950	1	120	3	71,41	70,19
950	1			69,30	70,23
1035	3			62,62	63,74
1050	1	120	6	68,20	69,66
1050	3			63,05	64,53
1050	3			64,65	65,13
1050	3	120	9	60,13	59,59
1030	3			58,40	57,65
1035	3			63,34	64,51
950	3	120	12	67,00	63,70
950	3			64,60	64,29
950	3			67,02	65,55
1100	3			-	66,43

Дополнительная технологическая операция показала, что низкотемпературный отжиг практически не меняет магнитные характеристики стали 20895 при любых режимах хромирования. Измерение значений коэрцитивной силы хромированной стали показало изменения, не выходящие за пределы точности измерений этой магнитной характеристики.

Таким образом выяснилось, что как для хромированных, так и для алитированных покрытий дополнительная термическая обработка – отжиг – значительного улучшения магнитных свойств не дает.

Проведено исследование режимов хромирования на толщину покрытия и магнитные характеристики стали 20895. Первая серия испытаний включала циркуляционное хромирование в среде твердого хрома и хлористого аммония (табл. 5). Было проведено исследование состава смеси путем изменения соотношения хрома и аммония. Выявлено, что на толщину и свойства покрытий изменение соотношения смеси влияет меньше, чем выдержка и, особенно, температура хромирования.

Таблица 5 - Влияние режимов хромирования в хлоридной среде на толщину слоя и магнитные свойства стали 20895

Хромирование			Δ слоя, мкм	Hс, А/м
t, °С	τ, ч	NH ₄ Cl, г на 100 г Cr		
850	3	12,5	15	90
950	1	25	25	76
	3	25	30	86
	6	25	38	77
	9	25	35	87
1000	1	25	25	87
	3	25	50	78
	6	25	75	78
	9	25	120	72
1040	3	25	40	73
	3,5	10	-	60
	3,5	25	65	69
1100	2,5	20	65	72
	2,5	50	65	58
	1	50	100	84
	3	50	138	69
	6	50	180	68
1150	3	25	88	69
	3	50	165	62

Проведено исследование возможности хромирования в йодидной среде, содержащей хром и кристаллический йод. В таблице 6 указано количество йода в граммах на 100 г хрома.

Таблица 6 - Влияние режимов хромирования в йодидной среде на толщину слоя и магнитные характеристики стали 20895

Хромирование			Δ слоя, мкм	Hс, А/м
t, °С	τ, ч	I, г на 100 г Cr		
1100	3	17	-	55
1100	3	20	-	58
1150	3	20	76	63

Процесс хромирования в йодидной среде показал лучшие магнитные свойства, однако хромирование в хлоридах является более экологически чистым процессом.

Проведенные исследования показали, что циркуляционное хромирование электротехнических сталей в активной хлоридной среде дает равномерный диффузионный слой, который значительно улучшает и коррозионную стойкость и магнитно-мягкие свойства. Так, электротехническая сталь 20895 в исходном состоянии имела Hс 140 А/м, а после хромирования в смеси 25% NH₄Cl на 100 г в течение трех часов при t = 1150 °С – 63 А/м.

Выводы

1. Алитирование и хромирование электротехнических сталей сопровождается повышением их коррозионной стойкости.
2. Наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают хромированные покрытия толщиной 30...60 мкм, содержание хрома на поверхности которых составляет 50...58 %.
3. Хромирование электротехнических сталей улучшает их магнито-мягкие свойства за счет рафинирующего действия хрома.
4. Алитирование увеличивает коэрцитивную силу и снижает магнитные свойства в результате образования в поверхностном слое алюминидов типа Fe_3Al и $FeAl$.
5. Как для хромированных, так и для алитированных покрытий дополнительная термическая обработка – отжиг – значительного улучшения магнитных свойств не дают.

Список литературы

1. Арзамасов Б.Н., Симонов В.Н. Циркуляционный способ нанесения диффузионных покрытий // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2010. № 9. С. 3-7.
2. Бабич С.Г., Зябрев А.А., Скибина Г.В., Киселев В.Д. Коррозионная стойкость электротехнической стали после алитирования // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1991. № 10. С. 43-46.
3. Зябрев А.А., Бабич С.Г., Скибина Г.В. Коррозионная стойкость электротехнической стали 20895 с хромированным покрытием // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1991. № 11. С. 4-6.
4. Ващенко С.В. Коррозионно-защитные свойства хромовых покрытий, легированных молибденом // *Коррозия: материалы, защита*. 2009. № 8. С. 42-45.
5. Тарасенко Л.В., Пахомова С.А., Унчикова М.В., Герасимов С.А. *Материаловедение* / под ред. Л.В. Тарасенко. М.: ИНФРА-М, 2012. С. 226-242.

Forming a Coating on Electrical Steel

A.A. Zyabrev¹, S.A. Pakhomova^{1,*}

*pahom.sv@gmail.com

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: electrical steel, coating, hardening, structure

Low-frequency magnetically soft electro-technical steel with high magnetic induction of saturation are widely used in the industry to produce a diversity of magnetic conductors, namely: low-voltage relays, switches, etc. An essential shortcoming of this class of steels is their low corrosion resistance under conditions of atmospheric corrosion.

To increase corrosion resistance chemical heat treatment of steel it is necessary to form a single-component or multicomponent coatings resistant to environmental effect without downgrading magnetically soft properties. It is known that one of effective ways for increasing corrosion resistance of this class of steel is a diffusive saturation of their surface by aluminum or chrome.

This work investigates the influence of technology factors of alitizing and chromium plating, provided by a circulating method, on corrosion resistance of coatings, and on magnetic properties of electro-technical steel brands 20864 and 20895.

Experiments showed that the alitizing layer has a sufficient thickness, uniformity, and good corrosion resistance. However, formation of multiphase structure in the surface layer helped to reduce magnetically soft properties and increase a coercive force. At the same time, circulating chromium plating of electro-technical steels in the active chloride medium led both to increase of corrosion properties and to improvement of magnetic characteristics. Neither chrome plating coatings, nor alitizing ones give considerable improvement of magnetic properties upon additional heat treatment, i.e. annealing provided before or after diffusive saturation.

References

1. Arzamasov B.N., Simonov V.N. Circulation method for depositing diffusion coatings. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2010, no. 9, pp. 3-7. (English translation: *Metal Science and Heat Treatment*, 2011, vol. 52, is. 9-10, pp. 403-407. DOI: [10.1007/s11041-010-9291-9](https://doi.org/10.1007/s11041-010-9291-9)).
2. Babich S.G., Zyabrev A.A., Skibina G.V., Kiselev V.D. Corrosion resistance of electrical steel after calorizing. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1991, no. 10, pp.

- 43-46. (English translation: *Metal Science and Heat Treatment*, 1991, vol. 33, is. 10, pp. 790-791. DOI: [10.1007/BF00800701](https://doi.org/10.1007/BF00800701)).
3. Zyabrev A.A., Babich S.G., Skibina G.V. Corrosion resistance of chromium-coated 20895 electrical steel. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1991, no. 11, pp. 4-6. (English translation: *Metal Science and Heat Treatment*, 1991, vol. 33, is. 11, pp. 807-809. DOI: [10.1007/BF00811057](https://doi.org/10.1007/BF00811057)).
4. Vashchenko S.V. Corrosion-Resistance Properties of Molybdenum-Alloyed Chromium Coatings. *Korroziya: materialy, zashchita = Corrosion: Materials, Protection*, 2009, no. 8, pp. 42-45. (in Russian).
5. Tarasenko L.V., Pakhomova S.A., Unchikova M.V., Gerasimov S.A. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, INFRA-M Publ., 2012, pp. 226-242. (in Russian).