

УДК 544.3.032.72, 62-761

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ni-B-Si МЕТОДАМИ CALPHAD

© 2025 г. И. С. Бахтеев^{1,*}, К. И. Олейник^{1,2}, К. С. Литвинюк³,
Е. Л. Фурман¹, Р. М. Валиев¹

¹Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира 32, 620002, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, Россия

³Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, Россия

*E-mail: igor.bakhteev@urfu.ru

Дата поступления: 30.11.2024

После доработки: 22.01.2025

Принята к публикации: 31.01.2025

Медь и ее сплавы широко применяются в деталях металлургического оборудования. Из-за высокой теплоемкости и отражающей способности излучения ИК-диапазона, детали из меди нашли применение в водоохлаждаемых элементах доменных печей, например, в фурмах, подвергающихся активному газоабразивному, эрозионному и другим видам износа и газовой коррозии. Медь и ее сплавы имеют низкую стойкость против износа и коррозии. Для увеличения стойкости медных деталей предлагаются термобарьерные покрытия путем последовательного нанесения систем Ni–B–Si, Ni–Cr–Al–Y и ZrO₂. Однако, первые слои покрытия имеют низкую адгезию, и как следствие, низкую прочность первого и последующих слоев. Лазерное переплавление решает проблему адгезии первого слоя к меди и остальных слоев к оплавленному слою. Используя методы CALPHAD в программном пакете ThermoCalc (номер версии программного обеспечения 2024.1.132110-55) проведено моделирование влияния оплавления на свойства защитного покрытия системы Ni–B–Si. В качестве базового был выбран состав: Ni – 86.97 ат.%, B – 6.93 ат.%, Si – 6.1 ат.%. При воздействии лазерного излучения на покрытие, нанесенное газотермическим методом, наблюдается активное взаимодействие компонентов покрытия с медью с образованием сплошного слоя, содержащего в себе новые фазы и химические элементы. Появление некоторых из этих фаз изредка приводит к растрескиванию вследствие образования медно-никелевого сплава (монель-металла), обладающего относительно невысокой пластичностью. С использованием данных рентгенофазового анализа подтверждено, что в процессе оплавления происходит активное перемешивание компонентов покрытия (Ni–B–Si) с компонентами подложки (Cu) с образованием устойчивого соединения Cu с Ni. В связи с этим, при помощи математического моделирования, спрогнозированы изменения плотности и методом Шейла определены скорости кристаллизации, а также фазы, образующиеся при охлаждении в покрытии, а именно: Ni_{86.97}B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{84.47}Cu_{2.5}B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{81.97}Cu₅B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{76.97}Cu₁₀B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{71.97}Cu₁₅B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{66.97}Cu₂₀B_{6.93}Si_{6.1}. С помощью расчетных методов, исходя из положений термодинамики, описан процесс лазерного оплавления при нагреве от 1750 К до 3000 К и последующем охлаждении от 1750 К до 500 К. При исследовании процесса оплавления, для всех

составов определено, что благоприятным для формирования покрытия хорошего качества является содержание меди в покрытии порядка 15–20 ат.%, так как при этих концентрациях происходит наиболее полное высвобождение атомов меди с границ зерен, их переход в приповерхностные слои покрытия и связывание их с никелем в устойчивые соединения типа монель-металл.

Ключевые слова: газотермическое покрытие, CALPHAD, TermoCalc, Cu, Ni-B-Si, лазерное оплавление поверхности, монель-металл, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0235010625020021

ВВЕДЕНИЕ

В современных промышленных производствах имеется потребность минимизации технологических затрат [1], которые удовлетворяются устранением износа, приводящего к ухудшению деталей [2]. В частности, износ является одним из факторов, который в значительной степени влияет на повышение времени непрерывной работы доменной фурмы, вследствие недостаточной износо- и жаростойкости воздушных доменных фурм [3–5].

Одной из возможностей для получения изделий, например, фурм с улучшенными свойствами, является создание защитных покрытий. Покрытия могут формироваться методами плазменного напыления, лазерной наплавки, аддитивного производства [6, 7], алитирования [8] и другими.

Уже довольно длительное время в промышленном производстве применяются термобарьерные покрытия, наносимые плазменным напылением. Они защищают основной материал изделия от механических воздействий, агрессивных сред и высоких температур [9, 10]. Благодаря приемлемой стоимости и высокой эффективности практическое применение данной технологии постоянно расширяется [11, 12].

Лазерную наплавку (оплавление) можно рассматривать как типичный неравновесный метод обработки покрытий. Высокая концентрация излучения в пятне обработки приводит к большим скоростям и кинжальному эффекту проплавления. Высокая скорость охлаждения вызывает значительное изменение фазовых [13] и химических [14] составляющих, в том числе, появление интерметаллических соединений [15, 16]. При этом, изменяя мощность и скорость взаимодействия лазерного излучения, можно изменять фазовые состояния материалов. Поэтому очень важно иметь надежную информацию о фазовом составе и физико-химических процессах, протекающих при кристаллизации сплавов.

Кроме того, лазерные технологии активно применяются в аддитивном производстве, при этом материалом для аддитивной технологии могут выступать порошок или проволока, которые избирательно плавятся с помощью сфокусированного источника тепла и консолидируются при последующем охлаждении, образуя отдельные слои, хорошо сцепленные между собой [3, 9, 16].

Для создания покрытия между разными по коэффициенту линейного расширения материалами, такими как медь и диоксид циркония, применяют согласующие слои промежуточные материалы. В рамках данной работы согласующим слоем является покрытие, нанесенное газоплазменным методом из порошка на никелевой основе с последующим лазерным оплавлением. Самофлюсующийся сплав на основе никеля (Ni-B-Si), обладает отличными антикоррозионными свойствами,

повышенной износостойкостью в широком диапазоне температур. Si и B способствуют измельчению зернистой структуры наравне с высокой скоростью охлаждения, получаемой при воздействии лазерного излучения [15, 17, 18]. Также лазерное излучение способствует конвективному перемешиванию материалов внутри сварочной ванны. Бор в сплаве Ni-B-Si снижает температуру плавления [17, 19] и увеличивает твердость за счет образования твердых фаз, таких как Ni_3B [20]. Si также способствует улучшению текучести никеля [21].

При использовании только газотермического напыления разрушение поверхности изделия происходит по согласующему покрытию с медными включениями по границам зерен. Это является следствием низкой адгезии покрытия и отсутствием диффузии материала подслоя в медь. Для увеличения адгезии покрытия Ni-B-Si к меди применяют метод лазерного оплавления.

При неравновесном и недостаточно однородном распределении порошка по всей рабочей площади фурмы процесс оплавления может привести к поверхностным дефектам, мешающим равномерной адгезии следующих слоёв покрытия с последующим неравномерным износом и преждевременному выходу из строя покрытия [22, 23]. После процесса оплавления медь, находившаяся в основе, в приповерхностных слоях, образует с никелем устойчивые соединения в виде монель-металла [24, 25]. Вследствие чего, в зависимости от выбранного режима оплавления, наблюдается появление меди (от 0 до 20 ат.%) в Ni-B-Si.

После чего, для увеличения коррозионной стойкости, газоплазменным методом из порошка напыляется сплав Ni-Cr-Al-Y, который обладает высокой жаростойкостью при температурах до 1473 К и обеспечивает коррозионную стойкость при образовании в процессе окисления на поверхности покрытия тонкой оксидной высококачественной защитной пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21, 23, 26]. Последним слоем напыляют оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (ЦрОИт-7), применяемый для придания теплозащитных свойств покрытию, защиты от образования раковин и износа жаростойкого покрытия в связи с налипанием шлака на рабочую поверхность фурмы [27, 22, 28]. В свою очередь, долговечность керамического покрытия из оксида циркония во многом определяется качеством связи промежуточного согласующего слоя с медной основой.

В данной работе методом компьютерного моделирования CALPHAD спрогнозированы фазы, образующиеся в результате лазерного оплавления газотермически нанесенного покрытия Ni-B-Si из порошка на медную основу, исследованы зависимости скорости кристаллизации определённых на практике концентраций, а также термодинамически описаны происходящие в системе изменения. Полученные результаты будут использованы для определения наиболее благоприятного состава системы Ni-Cu-B-Si и последующего подбора режима лазерной обработки. Исследование структурно-фазового состава позволит определить работоспособность всего многослойного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все результаты получены при использовании расчётных методик CALPHAD в программном пакете ThermoCalc 2024a (от 20.12.2023), с номером версии программного обеспечения 2024.1.132110-55.

Выбор исследуемых составов основывался на технологическом процессе (газо-термическое напыление сплава Ni-B-Si с последующим оплавлением) нанесения покрытия на фурмы и необходимости сравнения изменений, происходящих при различных режимах оплавления покрытия Ni-B-Si лазерным излучением. При отсутствии оплавления поверхности покрытие наносится аддитивно и не претерпевает изменений в приповерхностных слоях, т.е. в нем отсутствуют атомы меди и потому фаза типа монель-металл не образуется. При оплавлении поверхности происходит некоторое увеличение концентрации меди, доходящей до 20 ат. % [30]. В связи с этим были выбраны граничные условия, а также учитывалась зависимость результатов от температуры плавления (Cu – 1082.85 и Ni – 1728.15 К. [31]).

В эксперименте исследовали следующие составы: Ni – 86.97 ат.%; Ni – 81.97 ат.%, Cu – 5 ат.%; Ni – 76.97 ат.%, Cu – 10 ат.%; Ni – 71.97 ат.%, Cu – 15 ат.%; Ni – 66.97 ат.%, Cu – 20 ат.%. Во всех случаях содержание B – 6.93 ат. % и Si – 6.1 ат. %.

Для определения структуры методом Шейла были обозначены предварительные скорости кристаллизации в интервале температур от 1728 К до 298 К. Так как изменения структуры в интервалах температур от 800 К до 298 К и от 1728 К до 1300 К отсутствуют, то область исследования была скорректирована в интервале от 1300 К до 800 К и представлена на рис. 1.

На рис. 1 видно некоторое различие количества и температур образования соединений, появляющихся при кристаллизации только нанесенных и нанесенных с последующим оплавлением покрытий. При кристаллизации сплава системы Ni-B-Si (без оплавления) происходит выделение чистого никеля и боридов M_2B и M_3B , и атомы меди при этом не выходят на приповерхностный слой. Таким образом, в сплаве $Ni_{86.97}-B_{6.93}-Si_{6.1}$ в отсутствие Cu (рис. 1, графики а, б) при температуре 1403 К происходит выделение центров кристаллизации из Ni с границей трированной кубической решеткой (ГЦК).

В связи с сосуществованием неупорядоченных структур или не смешиваемостью образуются три границей трированные решетки Ni, обозначенные как FCC_L12, FCC_L12#2 и FCC_L12#3 (α -фаза). Фаза FCC_L12#3 образуется у систем Ni-B-Si-Cu с содержанием меди от 10 до 20 ат. % в интервале температур от 1223 до 793 К и увеличивает свою объемную долю в расплаве с увеличением содержания меди. Заканчивается процесс кристаллизации при температуре 1413 К. После чего начинают выделяться фазы боридов Ni_2B ($M2B_C16$), имеющих тетрагональную кристаллическую решетку, и Ni_3B ($M3B_D011$) с ромбической сингонией и четырьмя формульными единицами. При температуре 773 К образуются бориды кремния Si_3B с решеткой, соответствующей Ni_3B .

При увеличении содержания меди помимо боридов Ni_2B и Ni_3B образуются фаза под названием $M3B_D011$ вида борида Cu_3B , содержание которой во всех случаях составляет порядка 0.25 мольных долей, и, в зависимости от содержания меди в расплаве, имеет температуру образования для: $Ni_{84.47}-Cu_{2.5}-B_{6.93}-Si_{6.1}$ – 1655 К, $Ni_{81.97}-Cu_5-B_{6.93}-Si_{6.1}$ – 1639 К, $Ni_{76.97}-Cu_{10}-B_{6.93}-Si_{6.1}$ – 1603 К, $Ni_{71.97}-Cu_{15}-B_{6.93}-Si_{6.1}$ и $Ni_{66.97}-Cu_{20}-B_{6.93}-Si_{6.1}$ – 1553 К. Часть α -фазы Ni расходуется на образование боридов Ni_2B . С увеличением количества меди при кристаллизации расплава увеличивается и количество α -фазы Cu (FCC_L12#2).

Более детально образование структуры монель-металла может показать изменение FCC_L12, FCC_L12#2 в зависимости от содержания меди, представленного на рис. 2. В процессе кристаллизации все кривые имеют некоторое увеличение объ-

ёмной доли фазы FCC_L12 (рис. 2а), и максимальные значения приходятся на концентрацию меди 15 ат.%. При дальнейшем увеличении содержания меди до 20 ат.% происходит снижение количества названной фазы в расплаве. Кривые для составов: $\text{Ni}_{84.47}\text{-Cu}_{2.5}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_5\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ и $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, имеют линейный вид с небольшим изменением объёма фазы при понижении температуры. Изменение

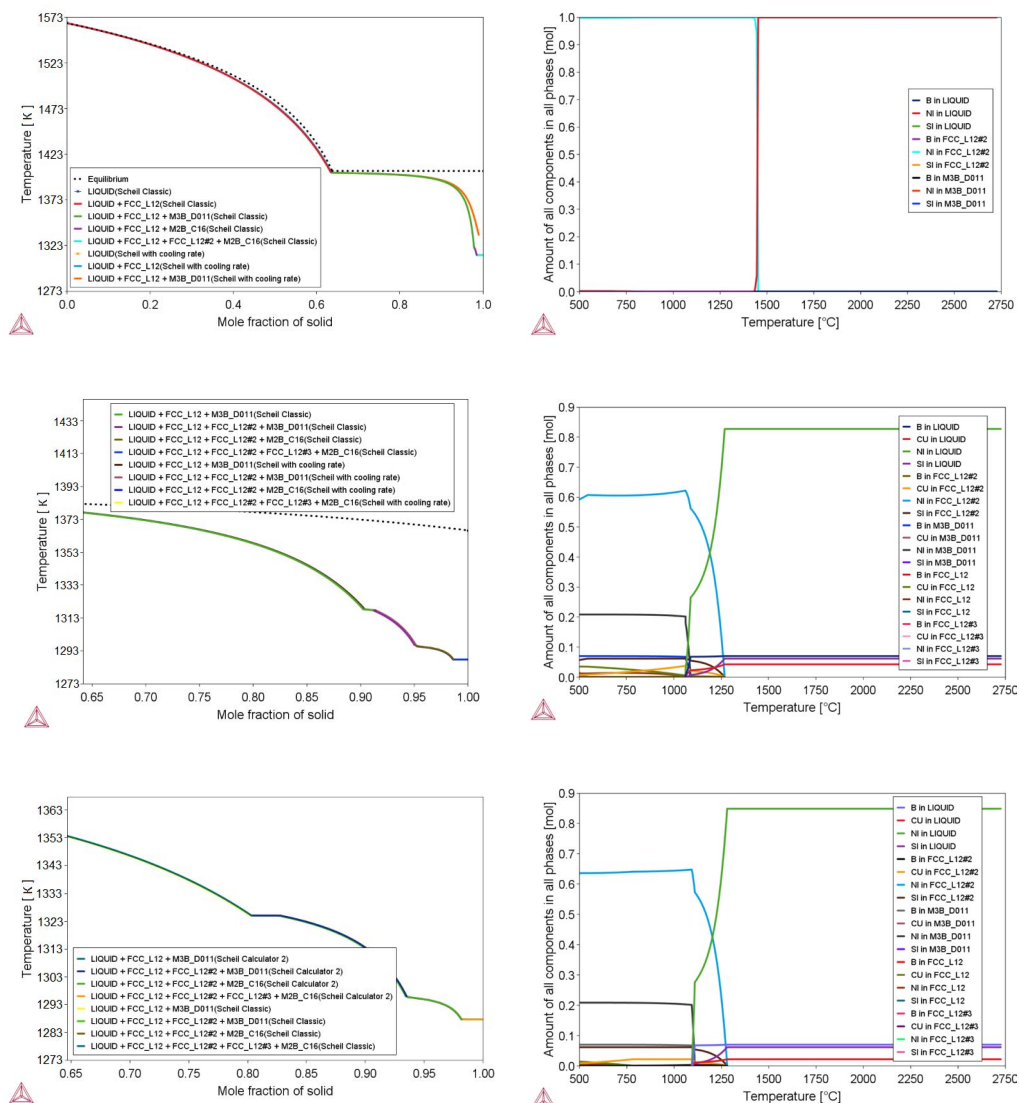
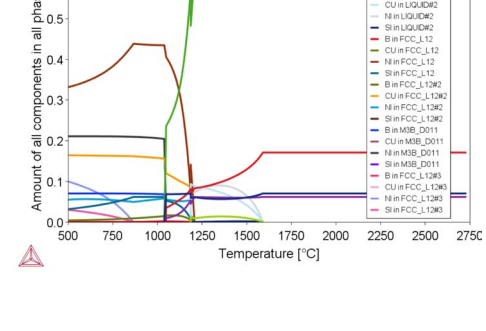
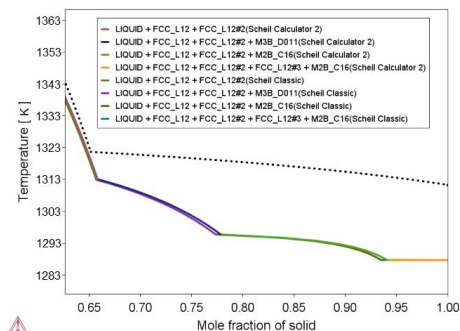
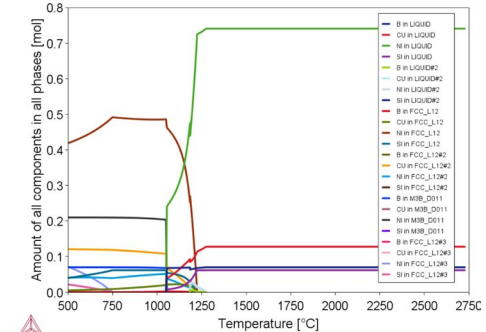
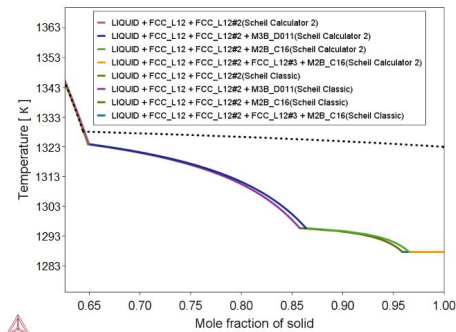
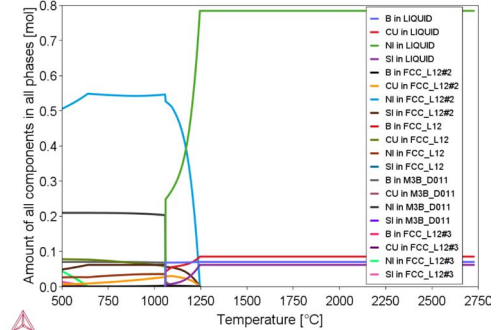
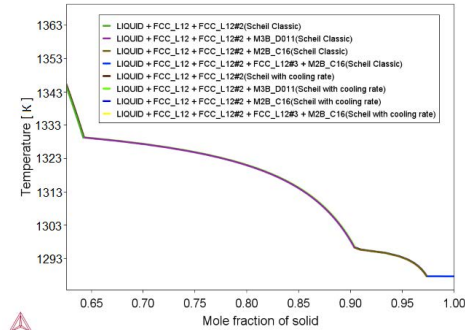


Рис. 1. Методом Шейла получены фазовые составы при скорости оплавления 0.033 м/с [32] в интервале температур 1300 – 800 К: а – фазовый состав системы $\text{Ni}_{86.97}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; б – элементный состав фаз при охлаждении системы $\text{Ni}_{86.97}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; в – фазовый состав системы $\text{Ni}_{84.47}\text{-Cu}_{2.5}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; г – элементный состав фаз при охлаждении системы $\text{Ni}_{84.47}\text{-Cu}_{2.5}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; д – фазовый состав системы $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_5\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; е – элементный

содержания объемной доли при температуре 1370 К в системе $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ является началом скачкообразного выделения твердых кристаллов никеля. Также видно, что форма кривых при концентрации меди 15 ат.% и 20 ат.% идентична. Изменение хода кривых при температуре 1470 К соответствует температуре начала образования твердых кристаллов никеля и меди и сопутствующему изменению кон-



состав фаз при охлаждении системы $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_5\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; μ – фазовый состав системы $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; z – элементный состав фаз при охлаждении системы $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; u – скорость кристаллизации системы $\text{Ni}_{71.97}\text{-Cu}_{15}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; κ – элементный состав фаз при охлаждении системы $\text{Ni}_{71.97}\text{-Cu}_{15}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; λ – фазовый состав системы $\text{Ni}_{66.97}\text{-Cu}_{20}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$; m – элементный состав фаз при охлаждении системы $\text{Ni}_{66.97}\text{-Cu}_{20}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$.

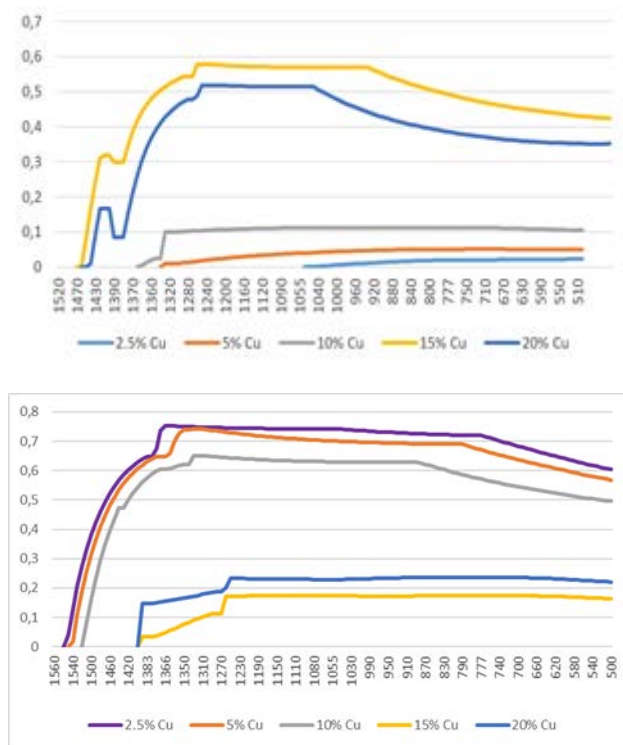


Рис. 2. Изменение объемной доли фаз: а – FCC_L12, б – FCC_L12#2, в зависимости от содержания меди от 2.5 до 20.0 ат. % в расплавленном покрытии Ni-B-Si.

центрации жидкой фазы. После чего оба графика выходят в прямолинейную область, показывающую отсутствие образования новых соединений. И лишь при 1045 К, для состава $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_{20}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, и при 940 К, для $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_{15}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, происходит резкое падение объемной доли фазы ГЦК, обусловленное появлением новой твердой фазы Ni_3B (M3B_D011). После чего концентрация фазы FCC_L12 линейно уменьшается. При этом, уменьшение концентрации может говорить о начале процесса выделения чистой меди по границам зерен, что может привести к образованию горячих трещин.

На рис. 2б представлены кривые изменения количества фазы FCC_L12#2 в зависимости от температуры. Аналогично предыдущему графику видны: идентичное расположение кривых, тенденции изменения состава при кристаллизации и ход кривых для составов $\text{Ni}_{84.47}\text{-Cu}_{2.5}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_5\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ и $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$. Первое скачкообразное изменение составов наблюдается: при температуре 1540 К для $\text{Ni}_{84.47}\text{-Cu}_{2.5}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, при 1531 К для $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_5\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ и при 1510 К для $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, и обусловлено процессом распада жидкой фазы на жидкость и твердую фазу с дальнейшим медленным уменьшением объемной доли первой при понижении температуры. Небольшое изменение угла наклона кривых (при температуре 1055 К для $\text{Ni}_{84.47}\text{-Cu}_{2.5}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, при 1091 К для $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_5\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ и при 1186 К для $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$) связано с завершением всех фазовых превращений. После этого происходит простое охлаждение покрытия до комнатной температуры.

Copper

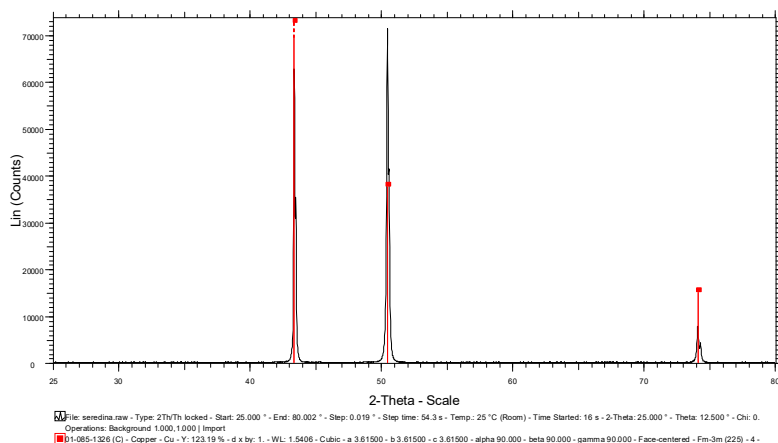


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ (РФА) медной подложки.

Системы $\text{Ni}_{71.97}\text{-Cu}_{15}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ и $\text{Ni}_{66.97}\text{-Cu}_{20}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ имеют сходные расположения пиков и ход кривых во всем исследуемом температурном интервале. Температура 1382 К является началом появления фазы FCC_L12#2 в рассматриваемых системах. Кривые находятся ниже составов, где содержание меди составляло от 2.5 до 10 ат.%. Это вызвано тем, что часть меди образует соединения монель-металл или копель (температура плавления приблизительно 1593 К [31]), после чего объемная доля фазы FCC_L12#2 не претерпевает значительных изменений.

Copper

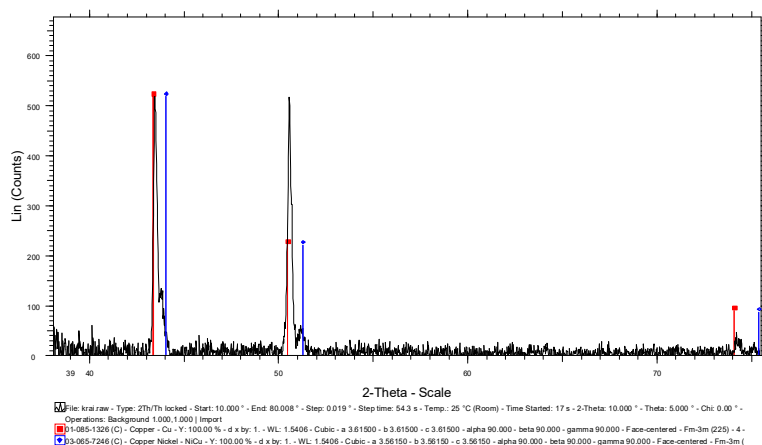


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ (РФА) оплавленного покрытия Ni-B-Si.

Для подтверждения полученных результатов, был проведен эксперимент по оплавлению покрытия системы Ni-B-Si. Лазерная обработка соответствовала следующим параметрам: мощность лазерного излучения 2.1 кВт, фокусное расстояние – 210 мм, скорость обработки 0.033 м/с, расстояние между треками – 1 мм. Более детально технология процесса оплавления представлена в работе [32]. После оплавления был проведен рентгенофазовый анализ медной подложки (рис. 3) и оплавленного покрытия Ni-B-Si (рис. 4). На дифрактограмме, представленной на рис. 3, имеется две фазы меди с одинаковыми структурными группами (кубическими). Появление второй фазы меди обусловлено тем, что съёмка производилась на образце, подвергнутому термическому воздействию. Вторая фаза меди имеет измененные размеры кристаллической решетки, что объясняет наличие сдвоенных пиков различной интенсивности.

На рис. 4 видно, что в процессе оплавления происходит активное перемешивание компонентов покрытия с компонентами подложки, что доказано наличием пиков NiCu (синие линии). Присутствие пиков меди (красные линии) обусловлено захватом медной части образца (исходной заготовки без обработки), что привело к большой интенсивности пиков Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В программном пакете TermoCalc проведено моделирование влияния оплавления на свойства защитного покрытия Ni-B-Si (Ni – 86.97 ат%, В – 6.93 ат%, Si – 6.1 ат%), нанесенного на медные фурмы.

В системах $\text{Ni}_{86.97}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, $\text{Ni}_{84.47}\text{-Cu}_{2.5}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, $\text{Ni}_{81.97}\text{-Cu}_5\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, $\text{Ni}_{76.97}\text{-Cu}_{10}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, $\text{Ni}_{71.97}\text{-Cu}_{15}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$, $\text{Ni}_{66.97}\text{-Cu}_{20}\text{-B}_{6.93}\text{-Si}_{6.1}$ методом Шейла исследованы скорости кристаллизации в интервале температур от 1300 К до 800 К и фазы, образующиеся при охлаждении.

По результатам рентгенофазового анализа определено, что процесс оплавления покрытия лазерным излучением приводит к активному перемешиванию и последующему образованию соединений состава Ni-Cu по всей зоне обработки. В процессе оплавления происходит активное перемешивания компонентов покрытия (Ni-B-Si) с компонентами подложки (Cu).

По результатам исследований выявлено, что наилучшие результаты имеют составы с содержанием меди порядка 15-20 ат.%. В связи с тем, что в этом концентрационном интервале происходит наиболее полное взаимодействие атомов меди, образующихся на границах зерен в процессе лазерного оплавления покрытия на никелевой основе, напыленного газотермическим методом, с никелем с образованием медно-никелевого сплава (монель-металла).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность за помощь в интерпретации данных рентгенофазового анализа к.х.н., н.с. лаборатории химического дизайна новых многофункциональных материалов УрФУ, н.с. лаборатории пирометаллургии цветных металлов ИМЕТ УрО РАН Крылову Алексею Андреевичу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appiah A.N.S., Wygłędacz B., Matus K., Reimann Ł., Bialas O., Batalha G. F., Czupryński A., Adamiak M. Microstructure and performance of NiCrBSi coatings prepared by modulated arc currents using powder plasma transferred arc welding technology // *Applied Surface Science*. 2024. **648**. №159065.
2. Ranjan R., Das A. K. Protection from corrosion and wear by different weld cladding techniques // *Materials Today: Proceedings*. 2022. **57** (4). P. 1687–1693.
3. Жук В.И. Анализ тепловой работы воздушных фурм доменной печи // *Вестник Приазовского государственного технического университета*. 2002. № 12. С. 25–30.
4. Li G., Huang P., Cheng P., Wu W., Zhang Y., Pang Zh., Xu Q., Zhu K., Zou X., Li R. Analysis of the failure mechanism of a blast furnace tuyere sleeve with protective coating // *Engineering Failure Analysis*. 2023. **153**. 107537.
5. Chai Y.-F., Zhang J., Ning X.-J., Wei G.-Y., Chen Y.-T. Mechanism Research on Melting Loss of Coppery Tuyere Small Sleeve in Blast Furnace // *High Temperature Materials and Processes*. 2015. № 4.
6. Олейник К.И. Бахтеев И.С., Русских А.С., Осинкина Т.В., Жилина Е.М. Наплавление многокомпонентных сплавов, содержащих тугоплавкие металлы // *Расплавы*. 2024. №1. С. 90–100.
7. Chamkaur J., Sidhu B. S., Kumar P., Sidhu H. Performance of hardfaced/heat treated materials under solid particle erosion: A systematic literature review // *Materials Today: Proceedings*. 2022. **50**. Part 2. P. 629–639.
8. Самедов Э.М. Повышение износостойкости воздушных фурм доменных печей путем создания защитного алюминиевого газотермического покрытия: дисс... канд. технич. наук : 05.02.13 / место защиты: Моск. гос. вечер. металлург. ин-т. —Москва. 2007.
9. Cubero Á., Martinez, E., Fuente G. F., Cano, I. G., Dosta S. Angurel, L. Large enhancement of thermal conductance at ambient and cryogenic temperatures by laser remelting of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings on Cu // *Materials Research Bulletin*. 2021. **143**. 111450.
10. Tahaei A., Vanani B. B., Abbasi M., Arizmendi-Morquecho A. The hardfacing properties of the nickel-based coating deposited by the PTA process with the addition of WC nano-particles: Wear investigation // *Tribology International*. 2024. **193**. 109472.
11. Guo H., Li B., Lu C., Zhou Q., Jia J. Effect of WC–Co content on the microstructure and properties of NiCrBSi composite coatings fabricated by supersonic plasma spraying // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **789**. P. 966–975.
12. Jia D., Zhou D., Yi P., Zhang S., Zhan X., Liu Y. Effect of laser-textured substrate on adhesion and microstructure of deposited Mo–NiCrBSiCFe coating // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. **29**. P. 2072–2082.
13. Yongfei J., Li J., Jiang Y.Q., Jia W.L., Lu, Z.J. Modified criterions for phase prediction in the multi-component laser-clad coatings and investigations into microstructural evolution/wear resistance of FeCrCoNiAlMox laser-clad coatings // *Applied Surface Science*. 2019. **465**. P. 700–714.
14. Balaguru S., Gupta M. Hardfacing studies of Ni alloys: A Critical Review // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. **10**. P. 1210–1242.
15. Gu D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms // *International Materials Reviews*. 2012. **57**. №3. P. 133–164.
16. Li N., Huang S., Zhang G., Qin R.Y., Liu W., Xiong H., Shi G., Blackburn J. Progress in additive manufacturing on new materials: A review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. **35**. №2. P. 242–269.

17. Kefeni K., Msagati T. A. M., Mamba B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device // *Materials Science and Engineering: B*. 2017. **215**. P. 37–55.
18. Wang T., Zhang J., Zhang Y., Chen S., Luo Z., Wu J., Zhu L., Lei J. Improving wear and corrosion resistance of LDEDed CrFeNi MEA through addition of B and Si // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. **968**. 172223.
19. Lyu Y., Sun Y., Yang Y. Non-vacuum sintering process of WC/W₂C reinforced Ni-based coating on steel // *Metals and Materials International*. 2016. **22**. P. 311–318.
20. Zhang Z., Wang H. D., Xu B.S., Zhang G. S. Characterization of microstructure and rolling contact fatigue performance of NiCrBSi/WC–Ni composite coatings prepared by plasma spraying // *Surface and Coatings Technology*. 2015. **261**. P. 60–68.
21. Kılıçay K., Buytoz S., Ulutan M. Microstructural and tribological properties of induction cladded NiCrBSi/WC composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2020. 397. 125974.
22. Zhang L., Tianlu G., Zhou Z., Jiao K., Zhang J., Chen Y. Examination of factors and mechanisms contributing to surface wear on copper cooling staves within large blast furnaces // *Engineering Failure Analysis*. 2023. **157**. 107922.
23. Rose D., Forth J., Henein H., Wolfe T., Qureshi A. J. Automated semantic segmentation of NiCrBSi-WC optical microscopy images using convolutional neural networks // *Computational Materials Science*. 2022. **210**. 111391.
24. Huang H., Singh S., Juhasz A., Roccisano A., Ang A., Stanford N. Influence of Copper Distribution in Thermally Sprayed Cu-Bearing Coatings on Corrosion and Microbial Activity. // *Surface and Coatings Technology*. 2024. **478**. 130430.
25. Hu D., Yan L., Chen H., Liu J., Mengchao W., Deng L. Microstructure and properties of Ta-reinforced NiCuBSi + WC composite coating deposited on 5Cr₅MoSiV1 steel substrate by laser cladding // *Optics & Laser Technology*. 2021. **142**. 107210.
26. Texier D., Ecochard M., Gheno T., Monceau D., Salem M., Lours, P. Screening for Al₂O₃ failure in MCrAlY APS coatings using short-term oxidation at high temperature // *Corrosion Science*. 2021. **184**. 109334.
27. Zhang J., Wang R., Hu R., Zhang C., Li G., Zhang Y., Wu W. Failure mode and mechanism of a blast furnace tuyere // *Engineering Failure Analysis*. 2022. **137**. 106294.
28. Zhang Z., Hao B., Chen H., Yuan H., Li L., Zhong M. Effect of granulometric composition of raw materials on performance of ceramic coating on copper prepared by slurry method // *Surface and Coatings Technology*. 2021. **417**. 127178.
29. Краткий справочник физико-химических величин / Сост. Н.М. Барон, Э.И. Квят, Е.А. Подгорная и др. ; Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – 6-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия. Ленингр. Отделение. 1972.
30. Богомятков А.В. Пустовалов О.Д., Шумков А.А., Кайгородов А.К., Милованов Р.С. Влияние химического состава на жидкотекучесть алюминиевой бронзы // *Известия Самарского научного центра Российской Академии наук*. 2015. **17**. №2 (4).
31. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки справочник / Изд. 2-е, перераб. и доп. — Москва: Инновационное машиностроение. 2016.
32. Бахтеев И.С., Олейник К.И., Шак А.В., Фурман Е.Л., Валиев Р.М., Вопнерук А.А. Отработка режимов лазерного оплавления газотермического покрытия // *Расплавы*. 2024. №4. С. 451–466.

SELECTION OF THE OPTIMAL COMPOSITION OF PLASMA COATING OF THE NI-B-SI SYSTEM BY THE CALPHAD METHODS

I. S. Bakhteev^{1,*}, K. I. Oleinik^{1,2}, K. S. Litvinyuk³, E. L. Furman¹, R. M. Valiev¹

¹*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
Mira st., 32, 620002, Ekaterinburg, Russia*

²*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Amundsen st., 101, 620016, Ekaterinburg, Russia*

³*South Ural State University (national research university), 76 Lenin Av., 454080, Chelyabinsk, Russia*

**E-mail: igor.bakhteev@urfu.ru*

Copper and alloys are widely used in parts of metallurgical equipment. Due to high heat capacity and reflectivity of IR radiation, copper parts have found application in water-cooled blast furnace elements, such as tuyeres, which are subject to active gas-abrasive, erosive and other types of wear and gas corrosion. Copper and its alloys have low resistance to wear and corrosion. To increase the resistance of copper parts, thermal barrier coatings of the Ni–B–Si, Ni–Cr–Al–Y and ZrO₂ systems are offered. However, the first layers of the coating have low adhesion, and consequently, low strength of the first and subsequent layers. Laser remelting solves the problem of adhesion of the first layer to copper and the remaining layers to the fused layer. Using the CALPHAD methods in the ThermoCalc software package (software version number 2024.1.132110-55), the effect of reflow on the properties of the protective coating of the Ni–B–Si system was simulated. The following composition was chosen as the base: Ni – 86.97 at.%, B – 6.93 at.%, Si – 6.1 at.%. When laser radiation is applied to a coating applied by the gas-thermal method, active interaction of the coating components with copper is observed, forming a continuous coating containing new phases and chemical elements. The appearance of some of these phases occasionally leads to cracking due to the formation of a stable compound of copper-nickel alloy (monel metal), which has relatively low plasticity. Using X-ray phase analysis data, it was confirmed that during the melting process, active mixing of the coating components (Ni–B–Si) with the substrate components (Cu) occurs, forming a stable compound of Cu with Ni. In this regard, using mathematical modeling, the density changes were predicted and the crystallization rates were determined using the Scheil method, as well as the phases formed during cooling in the coating, namely: Ni_{86.97}B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{84.47}Cu_{2.5}B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{81.97}Cu₃B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{76.97}Cu₁₀B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{71.97}Cu₁₅B_{6.93}Si_{6.1}, Ni_{66.97}Cu₂₀B_{6.93}Si_{6.1}. Using calculation methods, based on the provisions of thermodynamics, the process of laser melting is described during heating from 1750 K to 3000 K and subsequent cooling from 1750 K to 500 K. When studying the melting process, for all compositions it was determined that a copper content in the coating of about 15–20 at.% is favorable for the formation of a good quality coating, since at these concentrations the most complete release of copper atoms from the grain boundaries occurs, their transition to the surface layers of the coating and their binding with nickel into stable compounds of the monel-metal type.

Keywords: thermal spray coating, CALPHAD, ThermoCalc, Cu, Ni–B–Si, laser surface melting, monel-metal, X-ray phase analysis

REFERENCES

1. Appiah A. N. S., Wyględacz B., Matus K., Reimann Ł., Białas O., Batalha G. F., Czupryński A., Adamiak M. Microstructure and performance of NiCrBSi coatings prepared by modulated arc

- currents using powder plasma transferred arc welding technology // *Applied Surface Science*. 2024. **648**. №159065.
2. Ranjan R., Das A. K. Protection from corrosion and wear by different weld cladding techniques // *Materials Today: Proceedings*. 2022. **57** (4). P. 1687–1693.
 3. Zhuk V.I. Analiz teplovoj raboty vozdushnyh furn domennoj pechi [Analysis of thermal work o blast furnace air tuyeres] // *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2002. № 12. P. 25–30. [In Russian]
 4. Li G., Huang P., Cheng P., Wu W., Zhang Y., Pang Zh., Xu Q., Zhu K., Zou X., Li R. Analysis of the failure mechanism of a blast furnace tuyere sleeve with protective coating // *Engineering Failure Analysis*. 2023. **153**. 107537.
 5. Chai Y.-F., Zhang J., Ning X.-J., Wei G.-Y., Chen Y.-T. Mechanism Research on Melting Loss of Copper Tuyere Small Sleeve in Blast Furnace // *High Temperature Materials and Processes*. 2015. № 4.
 6. Oleinik K.I., Bakhteev I.S., Russkikh A.S., Osinkina T.V., Zhilina E.M. Naplavlennie mnogo-komponentnyh splavov, soderzhashchih tugoplavkie metally [Surfacing of multicomponent alloys containing refractory metals] // *Rasplavy (Melts)*. 2024. №1. C. 90–100. [In Russian]
 7. Chamkaur J., Sidhu B. S., Kumar P., Sidhu H. Performance of hardfaced/heat treated materials under solid particle erosion: A systematic literature review // *Materials Today: Proceedings*. 2022. **50**. Part 2. P. 629–639.
 8. Samedov E. M. Povyshenie iznosostojkosti vozdushnyh furn domennyh pechej putem sozdaniya zashchitnogo alyuminievogo gazotermicheskogo pokrytiya : diss... kand. tekhnich. nauk : 05.02.13 [Increasing the wear resistance of blast furnace air tuyeres by creating a protective aluminum thermal spray coating: diss... Cand. tech. sciences: 05.02.13] / Moscow state evening metallurgical institute. 2007. [In Russian]
 9. Cubero Á., Martinez, E., Fuente G. F., Cano, I. G., Dosta S. Angurel, L. Large enhancement of thermal conductance at ambient and cryogenic temperatures by laser remelting of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings on Cu // *Materials Research Bulletin*. 2021. **143**. 111450.
 10. Tahaei A., Vanani B. B., Abbasi M., Arizmendi-Morquecho A. The hardfacing properties of the nickel-based coating deposited by the PTA process with the addition of WC nano-particles: Wear investigation // *Tribology International*. 2024. **193**. 109472.
 11. Guo H., Li B., Lu C., Zhou Q., Jia J. Effect of WC–Co content on the microstructure and properties of NiCrBSi composite coatings fabricated by supersonic plasma spraying // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **789**. P. 966–975.
 12. Jia D., Zhou D., Yi P., Zhang S., Zhan X., Liu Y. Effect of laser-textured substrate on adhesion and microstructure of deposited Mo–NiCrBSiCFe coating // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. **29**. P. 2072–2082
 13. Yongfei J., Li J., Jiang Y.Q., Jia W.L., Lu, Z.J. Modified criterions for phase prediction in the multi-component laser-clad coatings and investigations into microstructural evolution/wear resistance of FeCrCoNiAlMox laser-clad coatings // *Applied Surface Science*. 2019. **465**. P. 700–714.
 14. Balaguru S., Gupta M. Hardfacing studies of Ni alloys: A Critical Review // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. **10**. P. 1210–1242.
 15. Gu D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms // *International Materials Reviews*. 2012. **57**. №3. P. 133–164.
 16. Li N., Huang S., Zhang G., Qin R.Y., Liu W., Xiong H., Shi G., Blackburn J. Progress in additive manufacturing on new materials: A review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. **35**. №2. P. 242–269.
 17. Kefeni K., Msagati T. A. M., Mamba B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device // *Materials Science and Engineering: B*. 2017. **215**. P. 37–55.

18. Wang T., Zhang J., Zhang Y., Chen S., Luo Z., Wu J., Zhu L., Lei J. Improving wear and corrosion resistance of LDEDed CrFeNi MEA through addition of B and Si // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. **968**. 172223.
19. Lyu Y., Sun Y., Yang Y. Non-vacuum sintering process of WC/W₂C reinforced Ni-based coating on steel // *Metals and Materials International*. 2016. **22**. P. 311–318.
20. Zhang Z., Wang H. D., Xu B.S., Zhang G. S. Characterization of microstructure and rolling contact fatigue performance of NiCrBSi/WC–Ni composite coatings prepared by plasma spraying // *Surface and Coatings Technology*. 2015. **261**. P. 60–68.
21. Kılıçay K., Buytoz S., Ulutan M. Microstructural and tribological properties of induction cladded NiCrBSi/WC composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2020. **397**. 125974.
22. Zhang L., Tianlu G., Zhou Z., Jiao K., Zhang J., Chen Y. Examination of factors and mechanisms contributing to surface wear on copper cooling staves within large blast furnaces // *Engineering Failure Analysis*. 2023. **157**. 107922.
23. Rose D., Forth J., Henein H., Wolfe T., Qureshi A. J. Automated semantic segmentation of NiCrBSi-WC optical microscopy images using convolutional neural networks // *Computational Materials Science*. 2022. **210**. 111391.
24. Huang H., Singh S., Juhasz A., Roccisano A., Ang A., Stanford N. Influence of Copper Distribution in Thermally Sprayed Cu-Bearing Coatings on Corrosion and Microbial Activity. // *Surface and Coatings Technology*. 2024. **478**. 130430.
25. Hu D., Yan L., Chen H., Liu J., Mengchao W., Deng L. Microstructure and properties of Ta-reinforced NiCuBSi + WC composite coating deposited on 5Cr₅MoSiV1 steel substrate by laser cladding // *Optics & Laser Technology*. 2021. **142**. 107210.
26. Texier D., Ecohard M., Gheno T., Monceau D., Salem M., Lours, P. Screening for Al₂O₃ failure in MCrAlY APS coatings using short-term oxidation at high temperature // *Corrosion Science*. 2021. **184**. 109334.
27. Zhang J., Wang R., Hu R., Zhang C., Li G., Zhang Y., Wu W. Failure mode and mechanism of a blast furnace tuyere // *Engineering Failure Analysis*. 2022. **137**. 106294.
28. Zhang Z., Hao B., Chen H., Yuan H., Li L., Zhong M. Effect of granulometric composition of raw materials on performance of ceramic coating on copper prepared by slurry method // *Surface and Coatings Technology*. 2021. **417**. 127178.
29. Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin [Brief reference book of physical and chemical quantities] / Comp. N. M. Baron, E. I. Kvyat, E. A. Podgornaya and others; Ed. K. P. Mishchenko and A. A. Ravdelya. 6th ed., revis. and add. Leningrad: Chemistry. Leningr. Department. 1972. [In Russian]
30. Bogomyagkov A.V. Pustovalov O.D., SHumkov A.A., Kajgorodov A.K., Milovanov R.S. Vliyanie himicheskogo sostava na zhidkotechest' alyuminievoj bronzy [Effect of chemical composition on the fluidity of aluminum bronze] // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj Akademii nauk* [Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences] 2015. **17**. №2 (4). [In Russian]
31. Osincev O.E., Fedorov V.N. Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki spravochnik [Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands reference book] / 2nd ed., revised and enlarged. Moskva : Innovacionnoe mashinostroenie [Moscow: Innovative mechanical engineering]. 2016. [In Russian]
32. Bahteev I. S., Oleinik K. I., SHak A. V., Furman E. L., Valiev R. M., Vopneruk A. A. Otrabotka rezhimov lazernogo oplavleniya gazotermicheskogo pokrytiya [Development of laser melting modes of gas-thermal coating] // *Rasplavy (Melts)*. 2024. №4. C. 451–466. [In Russian]