

Влияние соединений Mn_5Si_3 и $MnSi$ на поверхностное натяжение расплавов бинарной системы $Mn-Si$

З. Х. Калажоков, Б. С. Карамурзов, Х. Х. Калажоков, В. А. Квашин, Э. Х. Шериева

С использованием уравнения изотермы поверхностного натяжения (ПН), предложенного авторами, описана экспериментальная изотерма ПН бинарной системы $Mn-Si$. При этом исходную систему $Mn-Si$ разбивали на составляющие основную систему вторичные: $Mn-Mn_5Si_3$, Mn_5Si_3-MnSi и $MnSi-Si$. Каждая вторичная система обрабатывалась по методике, предложенной авторами на основе уравнения изотермы ПН, и найдены соответствующие вторичным системам константы обмена частицами $F_i = 0,52; 5,15; 1,75$ поверхностного слоя расплава с его объемом и постоянные вторичных систем $\beta_i = -333; 18,5; -556$ мН/м, где $i = 1, 2, 3$ – соответствует порядковому номеру вторичной системы. При этом для жидких марганца, кремния, Mn_5Si_3 и $MnSi$ полагали ПН равными 1120, 1130, 1010 и 740 мН/м соответственно. Подстановка этих параметров в уравнение изотермы ПН позволяет описать экспериментальную изотерму ПН с ошибкой в среднем не более 1 %. Далее проводится расчет адсорбции компонентов раствора Mn_5Si_3 , $MnSi$ и Si через параметр F_i в приближении реального раствора по формуле В.К. Семенченко. Такая методика расчета адсорбции компонентов системы $Mn-Si$ показала, что изменение ПН расплава однозначно определяется адсорбцией молекулярных образований Mn_5Si_3 , $MnSi$ и атомов Si в растворах бинарной системы $Mn-Si$. Показано, что молекулы Mn_5Si_3 поверхностно-инактивны по отношению к жидкому Mn , а молекулы $MnSi$ поверхностно-активны по отношению к расплавленному химсоединению Mn_5Si_3 , но инактивны по отношению к Si .

Ключевые слова: сплавы, адсорбция, поверхностное натяжение, химсоединения, поверхностный состав.

Введение

Создание материалов с необходимыми свойствами поверхности является важным вопросом современного материаловедения. Одним из способов решения этого вопроса является прогнозируемая адсорбция компонентов сплава из объема на его поверхности. Однако задача усложняется, когда компоненты сплава образуют устойчивые химические соединения типа A_nB_m , где A и B – компоненты сплава. Часто остаются не понятными поведения частиц – молекул химсоединений A_nB_m

в расплаве и как они влияют на свойства поверхности сплава. Решение этого вопроса является достаточно актуальным, так как оно открывает новые возможности управляемой модернизации поверхности сплава.

В настоящем сообщении сделана попытка решить данную проблему применительно к расплавам бинарной системы $Mn-Si$ с использованием уравнения изотермы поверхностного натяжения (ПН) бинарной системы $A-B$ и методики, предложенных ранее в работах авторов [1, 2]. Выбор бинарной системы $Mn-Si$ в качестве объекта исследования связан с тем, что, во-первых, в ней имеют место два устойчивых химсоединения Mn_5Si_3 и $MnSi$, поведения которых не установлены достаточно четко, а во-вторых, сплавы системы $Mn-Si$ широко используются в технике и полученные результаты будут полезными для понимания физико-химических свойств поверхностей этих сплавов. В частности, известно, что сплавы кремния с марганцем относятся к группе аморфных металлических сплавов. Следствием их аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические, физико-химические

Калажоков Замир Хамидбиевич, доцент, к.ф.-м.н.
Карамурзов Барасби Сулейманович, профессор, д.т.н.
Калажоков Хамидби Хажисмелович, профессор, д.ф.-м.н.
Квашин Вадим Анатольевич, доцент, к.х.н.
Шериева Эльвира Хусеновна, аспирант.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Россия, 360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. 8(905) 437-37-39. E-mail: z-kalazh@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2017 г.

© Калажоков З. Х., Карамурзов Б. С., Калажоков Х. Х.,
Квашин В. А., Шериева Э. Х., 2018

свойства и высокая коррозионная стойкость сплавов. Благодаря этим свойствам они являются перспективными электродными и магнитными материалами.

Постановка задачи

Уравнение изотермы поверхностного натяжения (ПН) бинарной системы *A-B* можно записать в следующем виде:

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_Bx, \quad (1)$$

где β и F – параметры уравнения, σ_A и σ_B – поверхностное натяжение чистых компонентов *A* и *B* бинарной системы.

Уравнение (1) примечательно тем, что, в отличие от других [3], оно позволяет найти по экспериментальным данным ПН важный параметр поверхности сплава F – константу обмена частицами поверхности сплава с его объемом и через нее выразить другие параметры поверхности сплава, причем вычислить их с достаточно высокой точностью. Кроме того, уравнение (1) очень удобно в практическом применении, поскольку оно сравнительно простое, да еще параметры β и F легко и надежно вычисляются из данных эксперимента по изучению концентрационной зависимости ПН.

Изотерма поверхностного натяжения (ПН) бинарной системы Mn-Si экспериментально по-

строена в [4] и воспроизведена на рис. 1, *а*. Как видно, она достаточно сложная и описать ее обычным способом [3] не удастся. Для дальнейшего рассмотрения важна также диаграмма плавкости системы Mn-Si, представленная на рис. 1, *б*. Анализ экспериментальной изотермы ПН бинарной системы Mn-Si и сравнение ее с диаграммой плавкости показывает, что в области $x_B = 0,375$ Si на изотерме ПН для $\sigma(x)$ имеется максимум, соответствующий образованию в системе химсоединения Mn_5Si_3 , а в области 0,5 Si на кривой $\sigma(x)$ наблюдается перегиб, который соответствует образованию молекул MnSi [4, 5]. При расчете адсорбции компонентов в [4] образование химсоединения MnSi и его влияние на ПН было игнорировано. В настоящем сообщении учитывается возможность образования в системе Mn-Si обоих устойчивых химсоединений Mn_5Si_3 и MnSi. Посредством расчетов адсорбций этих молекулярных образований на поверхностях расплавов бинарной системы Mn-Si рассматривается их роль в формировании изотермы ПН.

Аналитическое описание экспериментальной изотермы ПН бинарной системы Mn-Si

Для описания экспериментальной изотермы ПН бинарной системы Mn-Si рассмотрим изотерму ПН (рис. 1, *а*) (сплошная линия – эксперимент [4]) и диаграмму плавкости этой системы (рис. 1, *б*) по [5].

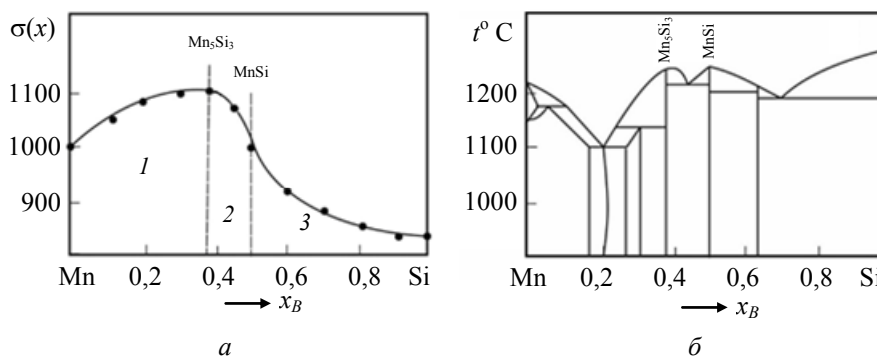


Рис. 1. Данные для системы Mn-Si: *а* – экспериментальная изотерма ПН (точки – расчет по формуле (1)); *б* – диаграмма плавкости. Номера 1–3 соответствуют вторичным системам.

Анализ изотермы ПН и диаграммы плавкости показывает, что причинами экстремума в области $x = 0,375$ и перегиба в области $x = 0,5$ на кривой $\sigma(x)$ являются появление в системе устойчивых [4] молекул Mn_5Si_3 и MnSi [5]. Поэтому разобьем всю систему Mn-Si на вторичные системы Mn-Mn $_5$ Si $_3$; Mn $_5$ Si $_3$ -MnSi; MnSi-Si, как это показано в [6].

Для аналитического описания изотерм ПН этих вторичных систем к каждой из них нами было применено уравнение (1), записанное для *i*-ой вторичной системы ($i = 1, 2, 3$, см. рис. 1, *а*) по методике работ [2, 6]:

$$\sigma(x') = \beta_i \frac{(F_i-1)(1-x')x'}{1+(F_i-1)x'} + \sigma_{Ai}(1-x') + \sigma_{Bi}x'. \quad (2)$$

В формуле (2) приняты обозначения: x' – концентрация второго компонента, β_i и F_i – постоянные, рассматриваемой вторичной системы, i – номер вторичной системы, σ_{A_i} и σ_{B_i} – ПН основных

компонентов вторичных систем. Значения ПН и результаты определения β_i и F_i вторичных систем Mn-Mn₅Si₃; Mn₅Si₃-MnSi; MnSi-Si, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения ПН и результаты расчетов β_i и F_i вторичных систем бинарной системы Mn-Si

| Вторичная система | σ_{A_i} , мН/м | σ_{B_i} , мН/м | β_i , мН/м | F_i |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-------|
| Mn-Mn ₅ Si ₃ | 1020 | 1130 | -333,3 | 0,52 |
| Mn ₅ Si ₃ -MnSi | 1130 | 1010 | 18,5 | 5,15 |
| MnSi-Si | 1010 | 740 | -555,5 | 1,75 |

Путем подстановки значений β_i и F_i в (2) нами были вычислены значения $\sigma(x')$ при $x'_i = 0,1; 0,2; 0,3; \dots 0,9$ для каждой вторичной системы Mn-Mn₅Si₃; Mn₅Si₃-MnSi; MnSi-Si. Результаты расче-

тов $\sigma(x')$ представлены в табл. 2. Здесь же приведены экспериментальные значения $\sigma_3(x')$.

Таблица 2

Результаты расчетов изотерм ПН вторичных систем Mn-Si

| Вторичная система | Состав и поверхностное натяжение | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | x'_i | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| Mn-Mn ₅ Si ₃ | $\sigma_3(x'_i)$ | 1020 | 1048 | 1060 | 1080 | 1105 | 1120 | 1130 | 1135 | 1140 | 1140 | 1130 |
| | $\sigma_p(x'_i)$ | 1020 | 1046 | 1070 | 1092 | 1110 | 1127 | 1139 | 1147 | 1149 | 1144 | 1130 |
| | $\sigma_3(x'_i)$ | 1130 | 1125 | 1115 | 1100 | 1090 | 1075 | 1060 | 1050 | 1040 | 1025 | 1010 |
| Mn ₅ Si ₃ -MnSi | $\sigma_3(x'_i)$ | 1130 | 1123 | 1113 | 1102 | 1089 | 1076 | 1063 | 1050 | 1037 | 1023 | 1010 |
| | $\sigma_p(x'_i)$ | 1010 | 950 | 905 | 860 | 830 | 799 | 785 | 760 | 750 | 745 | 740 |
| MnSi-Si | $\sigma_3(x'_i)$ | 1010 | 948 | 898 | 857 | 825 | 799 | 780 | 765 | 755 | 748 | 740 |
| | $\sigma_p(x'_i)$ | 1010 | 948 | 898 | 857 | 825 | 799 | 780 | 765 | 755 | 748 | 740 |

Как видно из табл. 2, согласие расчетных $\sigma_p(x'_i)$ с экспериментальными $\sigma_3(x'_i)$ вполне удовлетворительное, что говорит о том, что уравнение (1) и методики [2, 6] могут быть использованы для аналитического описания изотерм ПН вторичных систем Mn-Mn₅Si₃; Mn₅Si₃-MnSi; MnSi-Si, а также для расчетов других параметров поверхностей расплавов этих систем.

Полученные результаты были пересчитаны из штриховой системы $0X'$ в основную систему $0X$ с использованием для Mn-Mn₅Si₃ формулы (3), для Mn₅Si₃-MnSi формулы (4), для MnSi-Si формулы (5):

$$x' = \frac{x}{x_c}, \quad (3)$$

$$x' = \frac{x - x_c}{x_d - x_c}, \quad (4)$$

$$x' = \frac{x - x_d}{1 - x_d}, \quad (5)$$

где x_c и x_d – концентраций, соответствующие химическим соединениям Mn₅Si₃ и MnSi.

Расчет адсорбции компонентов бинарной системы Mn-Si

Для расчетов адсорбции компонентов бинарной системы Mn-Si нами использовано определение адсорбции в «N»-варианте Гуггенгейма-Адама [7, 8]:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x'^{(\omega)} - x'}{\omega_m(x')}, \quad (6)$$

где

$$x'^{(\omega)} - x' = \frac{(F_i - 1)(1 - x')x'}{1 + (F_i - 1)x'}, \quad (7)$$

$$\omega_m(x') = \omega_A(1 - x') - \omega_B x'. \quad (8)$$

В (6)–(8) значения x' – термодинамические концентрации компонентов во вторичных системах Mn-Mn₅Si₃; Mn₅Si₃-MnSi и MnSi-Si.

Значения ω_A и ω_B для каждой вторичной системы нам не были известны. Поэтому, допуская, что значения ω_i для соединений Mn₅Si₃ и MnSi не очень отличаются от аддитивных, вычисляемых с использованием ω_A и ω_B чистых Mn и Si, нами бы-

ли вычислены адсорбции компонентов вторичных систем бинарной системы Mn-Si по формулам (6)–(8). В [4] показано, что молекулы Mn_5Si_3 и MnSi могут существовать в расплавах системы Mn-Si при температурах, существенно превышающих линию ликвидуса. Поэтому возможная диссоциация этих молекул при температуре измерения ПН маловероятна и нами не учитывалась. На рис. 2 представлены адсорбции молекул Mn_5Si_3 , MnSi и чистого кремния Si, полученные после перевода данных адсорбции $\Gamma_i^{(N)}(x)$ из штриховой системы OX' в нормальную систему OX с использованием формул (3)–(5).

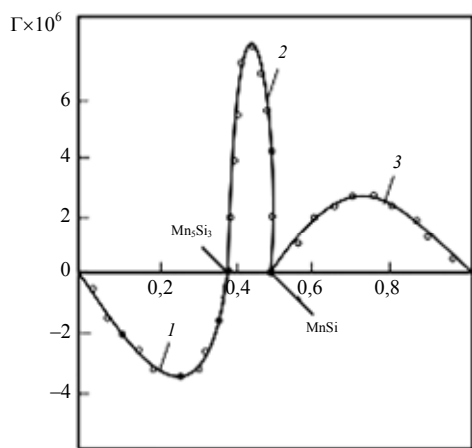


Рис. 2. Адсорбции молекул Mn_5Si_3 (кривая 1), MnSi (кривая 2) и атомов кремния (кривая 3) в расплавах системы Mn-Si.

Заключение

Как видно из рис. 2, молекулы Mn_5Si_3 поверхностно-инактивны по отношению к Mn, а мо-

лекулы MnSi поверхностно-активны по отношению к расплавленному химсоединению Mn_5Si_3 . Атомы кремния проявляют поверхностную активность по отношению к жидкому MnSi. Таким образом, поведения молекул Mn_5Si_3 и MnSi в расплавах однозначно определяют характер изменения ПН системы Mn-Si. Уход в объем расплава молекул Mn_5Si_3 и выход на поверхность атомов Mn приводят к повышению ПН расплава в области $0 < x' < 0,375$. Адсорбция молекул MnSi в области $0,375 < x < 0,5$ и атомов Si на поверхности расплавов в области $0,5 < x' < 1$ приводит к понижению ПН жидких расплавов бинарной системы Mn-Si.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калажиков З. Х., Зихова К. В., Калажиков Заур Х., Калажиков Х. Х., Таова Т. М. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 469.
2. Калажиков З. Х., Калажиков Заур Х., Калажиков Х. Х., Карамурзов Б. С., Хоконов Х. Б. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 21. С. 104.
3. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Металлургия, 1994.
4. Джемилев Н. К., Попель С. И., Царевский Б. В. В книге: «Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах». – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965.
5. Лякишев Н. П. Справочник. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Кн. 1. Т. 1. – М.: Машиностроение, 2000.
6. Шериева Э. Х., Реуцкая Н. С., Калажиков З. Х., Калажиков Х. Х. // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 2. С. 98.
7. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехтеориздат. 1957.
8. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967.

PACS: 68.03.Hj

Influence of adsorption of Mn_5Si_3 and MnSi on surface tension of melts of the binary Mn-Si system

Z. Kh. Kalazhokov, B. S. Karamurzov, Kh. Kh. Kalazhokov, V. A. Kvashin, and E. Kh. Sherieva

Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevskogo str., Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, 360004, Russia
E-mail: z-kalazh@yandex.ru

Received November 16, 2017

Using the surface tension isotherm equation (ST) proposed by the authors, an experimental isotherm of the ST of a binary Mn-Si system is described. In this case, the original Mn-Si system was divided into

secondary system components: Mn-Mn₅Si₃, Mn₅Si₃-MnSi, and MnSi-Si. Each secondary system was processed according to the technique proposed by the authors on the basis of the equation of the ST isotherm and the particle exchange constant $F_i = 0.52$ corresponding to the secondary systems was found; 5.15; 1.75 of the surface layer of the melt with its volume and the constants of the secondary systems $\beta_i = -333; 18.5; -556$ mN/m, where $i = 1, 2,$ and 3 corresponds to the serial number of the secondary system. In this case, for liquid manganese, silicon, Mn₅Si₃ and MnSi, ST was assumed to be 1120, 1130, 1010 and 740 mN/m, respectively. Substitution of these parameters into the equation of the ST isotherm makes it possible to describe the experimental ST isotherm with an error of not more than 1 % on the average. Calculation of the adsorption of the components of the solution Mn₅Si₃, MnSi and Si is carried out in terms of the parameter F_i in the approximation of the real solution by the formula of V. K. Semenchenko. This procedure for calculating the adsorption of the components of the Mn-Si system showed that the change in the ST-melt is uniquely determined by the adsorption of the molecular formations Mn₅Si₃, MnSi and Si atoms in solutions of the binary Mn-Si system. It is shown that the Mn₅Si₃ molecules are surface-inactive with respect to liquid Mn, and the MnSi molecules are surface-active with respect to the molten chemical compound Mn₅Si₃, but are inactive with respect to Si.

Keywords: alloys, adsorption, surface tension, chemical compounds, surface composition.

REFERENCES

1. Z. K. Kalazhokov, K. V. Zikhova, Z. K. Kalazhokov, Kh. Kh. Kalazhokov, and T. M. Taova, *High Temp.* **50** (3), 469 (2012).
2. Z. K. Kalazhokov, Z. K. Kalazhokov, Kh. Kh. Kalazhokov, B. S. Karamurзов, and Kh. B. Khokonov, *Vestnik Kazanskogo Tehnologicheskogo Universiteta* **17** (21), 104 (2014).
3. S. I. Popel, *Surface Phenomena in Melts* (Metallurgia, Moscow, 1994) [in Russian].
4. N. K. Dzhemilev, S. I. Popel, and B. V. Tsarevsky, in *Book: Surface phenomena in melts and the solid phases arising from them* (Kabardino-Balkarskoe knizhnoe izdatelstvo, Nalchik, 1965) [in Russian].
5. *Diagrams of the state of double metal systems. Handbook. Book 1. Volume 1.* Ed. By N. P. Lakishev (Mashinostroenie, Moscow, 2000) [in Russian].
6. E. Kh. Sherieva, N. S. Reutskaya, Z. Kh. Kalazhokov, and Kh. Kh. Kalazhokov, *Sovremennye Naukoemkie Tekhnologii*, No. 2, 98 (2016).
7. V. K. Semenchenko, *Surface phenomena in metals and alloys* (Gostekhteorizdat, Moscow, 1957) [in Russian].
8. A. I. Rusanov, *Phase equilibriums and surface phenomena* (Khimia, Leningrad, 1967) [in Russian].