

УДК 546.863.22

3D МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ CU-PB-TL

¹Мамедов А.Н., ²Салимов З.Э., ³Кулиева С.А., ¹Бабанлы М.Б.

¹Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА, Баку,
e-mail: babanly_mb@rambler.ru;

²Азербайджанский технический университет, Баку;

³Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

Проведен расчет и моделирование поверхности кристаллизации меди в тройной системе Cu-Pb-Tl в интервале концентраций $x_{Cu}=0.0\div 0.2$ и $x_{Cu}=0.855\div 1.0$ моль доли по разрезам $y_{Tl}=x_{Tl}/(x_{Pb}+x_{Tl})=0\div 1.0$. Уравнение расчета включает аналитические выражение ликвидуса двойных граничных систем и функцию, определенную по ограниченному количеству экспериментальных данных ДТА для тройной системы. Уравнение позволило моделировать и визуализировать поверхности первичной кристаллизации меди по обе стороны от области расслаивания в виде зависимости температуры ликвидуса от состава с помощью программы grafikus.ru/plot3d.

Ключевые слова: поверхность кристаллизации меди, тройная система медь-свинец-галлий, моделирование и визуализирование, 3D график

3D MODELING OF THE CRYSTALLIZATION SURFACE IN THE TERNARY SYSTEM CU-PB-TL

¹Mamedov A.N., ²Salimov Z.E., ³Quliyeva S.A., ¹Babanly M.B.

¹Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of ANAS, Baku, e-mail: babanly_mb@rambler.ru;

²Azerbaijan Technical University, Baku;

³Azerbaijan Pedagogical University, Baku

The calculation and modeling of crystallization surface of copper in ternary system Cu-Pb-Tl in the concentration range $x_{Cu}=0.0\div 0.2$ and $x_{Cu}=0.855\div 1.0$ along section $y_{Tl}=x_{Tl}/(x_{Pb}+x_{Tl})=0\div 1.0$ is carried out. The equation for calculating includes analytical expression of liquidus of boundary binary systems and function defined on a limited number of DTA data for the ternary system. Using grafikus.ru/plot3d computer program the primary crystallization surface of copper on both sides from the immiscibility region as the temperature dependence of liquidus upon composition is modeled and visualized.

Keywords: copper crystalization surface, ternary sistem copper-lead-thallium, modeling and visualization, 3D modeling

Фазовая диаграмма системы Cu-Pb-Tl изучена в работе [1]. Граничные системы Cu-Pb и Cu-Tl характеризуются областью несмешиваемости в жидкой фазе [2]. В системе Cu-Pb при температуре монотектического равновесия 955°C расслаивание охватывает область составов $x_{Cu}=0.35\div 0.845$, критическая температура растворимости равна 995°C. В системе Cu-Tl при температуре монотектики 968°C расслаивание имеет место в области концентраций $x_{Cu}=0.17\div 0.855$, при этом критическая температура растворимости равна 1260°C. В работе [3] проведен расчет и моделирование поверхности расслаивания жидкой фазы в тройной системе Cu-Pb-Tl в интервале температур 955-1260°C и концентраций $x_{Cu}=0.17\div 0.855$.

Целью данной работы является моделирование и визуализирование поверхности кристаллизации меди в тройной системе Cu-Pb-Tl. Использована расчетная методика, описанная в работах [3,4,5]. Уравнение аналитической модели поверхности ликвидуса имеет вид

$$T_{(1-2-3)}(x,y)=y_2 T_{1(12)}(x_1)+ \\ +(1-y_2)T_{1(13)}(x_1)+ax_1(1-x_1)^2y_2(1-y_2), \quad (1)$$

где T – температура, К; $y_2=x_2/(1-x_1)$; $(1-y_2)=x_3/(1-x_1)$; a – определяется по 3-5 измерениям ДТА для тройной системы. $T_{1(12)}(x_1)$ и $T_{1(13)}(x_1)$ – аналитические выражения ликвидуса двойных граничных систем.

Для расчета и визуализирования поверхности ликвидуса меди с помощью программы grafikus.ru/plot3d использован способ описания состава, приведенный на рис. 1б. В этом случае x_1 – мольная доля компонента 1,

$$y_{2(23)}=x_2/(x_2+x_3)=x_2/(1-x_1). \quad (2)$$

Эти два параметра достаточны для представления состава тройной системы, так как $x_2=y_2/(1-x_1)$ и $x_3=1-x_2-x_1$. В более общей форме выражение (2) можно представить в виде

$$y_{j(jk)}=x_j/(x_j+x_k)=x_j/(1-x_i),$$

где x_i – мольная доля компонента i . Представление составов тройной системы в такой форме (рис. 1б) позволяет представить результаты расчетов функции $T(x,y)$ в трехмерных координатах (рис. 3–5).

Уравнение (1) применительно к системе Cu-Pb-Tl имеет вид

$$T(\text{Cu-Pb-Tl}) = y_{\text{Pb}} T(\text{Cu-Pb})(x_{\text{Cu}}) + (1-y_{\text{Pb}}) T(\text{Cu-Tl})(x_{\text{Cu}}) + ax_{\text{Cu}}(1-x_{\text{Cu}})y_{\text{Pb}}(1-y_{\text{Pb}}), \quad (3)$$

где $y_{\text{Pb}} = x_{\text{Pb}}/(1-x_{\text{Cu}})$; $(1-y_{\text{Pb}}) = x_{\text{Tl}}/(1-x_{\text{Pb}})$.

$$T(\text{Cu-Tl}) = 1358 - 1130x^2(1-x); \quad (4)$$

$$T(\text{Cu-Pb}) = 1358 - 1450x^3(1-x). \quad (5)$$

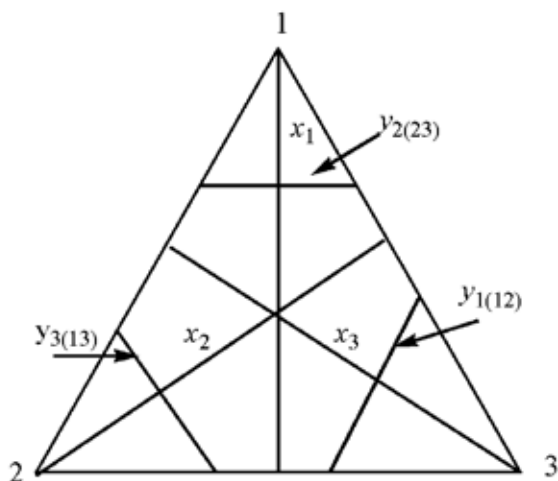
Соотношения (4) и (5) с высокой точностью аппроксимируют кривые ликвидуса меди в двойных граничных системах Cu-Pb и Cu-Tl (таблица). Подставляя аналитические выражения кривых ликвидуса меди в двойных граничных системах и значение величины a в уравнение (3) получаем:

$$T(\text{Cu-Tl-Pb}) = 1358 - 1130x^2(1-x)y - 1450x^3(1-x)(1-y) + 40x_{\text{Cu}}(1-x_{\text{Cu}})y_{\text{Pb}}(1-y_{\text{Pb}}), \quad (6)$$

где $x = x_{\text{Cu}}$, $y = x_{\text{Pb}}/(x_{\text{Pb}} + x_{\text{Tl}})$.

Поверхность кристаллизации меди в тройной системе Cu-Pb-Tl в интервале концентрации $x_{\text{Cu}} = 0.845 \div 1.0$, вычисленная по уравнению (6), визуализирована на рис. 2.

а



б

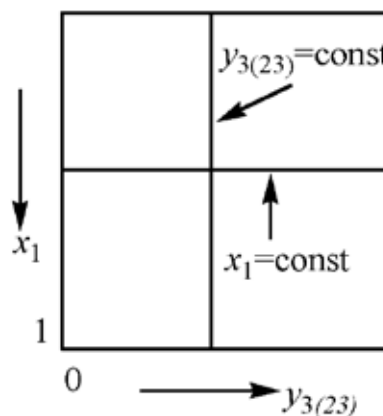


Рис. 1. Способы представления составов тройной системы

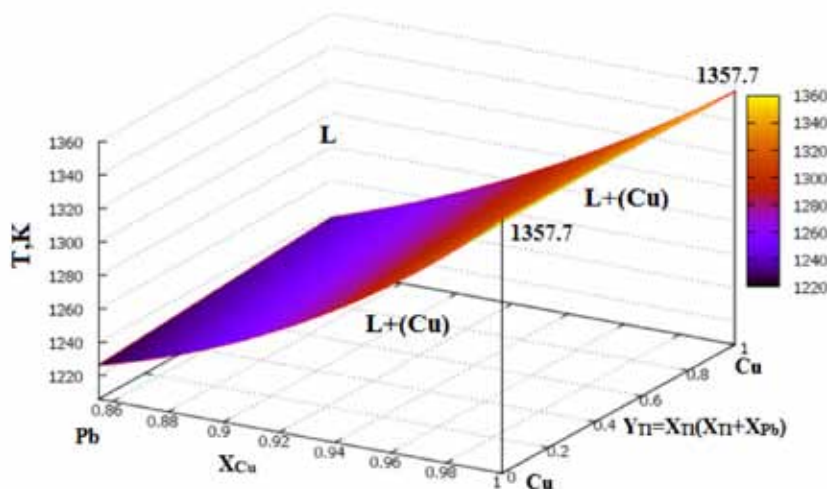


Рис. 2. Поверхность ликвидуса меди в системе Cu-Pb-Tl в интервале концентрации $x_{\text{Cu}} = 0.845 \div 1.0$

Экспериментальные и расчетные данные для кривых кристаллизации меди в системах Cu-Pb и Cu-Tl в интервале концентрации $x_{Cu}=0.845\div 1.0$.

x_{Cu} (Cu-Tl)	T, K		x_{Cu} (Cu-Pb)	T, K	
	эксп. [2]	Расчет (3)		эксп. [2]	Расчет (4)
1.0	1358	1358	1.0	1358	1358
0.95	1296	1307	0.95	1290	1295
0.90	1258	1266	0.90	1247	1252
0.845	1241	1238	0.845	1228	1224

Для расчета поверхности кристаллизации меди в в тройной системе Cu-Pb-Tl в интервале концентрации $x_{Cu}=0\div 0.2$ использован следующий подход. Вначале определили аналитическое выражение кривой ликвидуса твердых растворов Tl-Pb, $T_{x_{Pb}}$ в системе Tl-Pb:

$$T, K = (601 + 402y^{1.6})(1-y)^{0.3}, \quad (6)$$

где $y = x_{Tl} / (x_{Pb} + x_{Tl})$. Далее по экспериментальным данным трех симметрично распо-

ложенных составов тройной системы определили функцию зависимости температуры ликвидуса от концентрации меди:

$$T, K = (601 + 402y^{1.6})(1-y)^{0.3} + 41600x(1-x)^4y(1-y), \quad (7)$$

которая позволила с высокой точностью (до 5°) вычислить и визуализировать поверхность кристаллизации меди в тройной системе Cu-Pb-Tl в интервале концентрации $x_{Cu}=0\div 0.2$ (рис. 3,4).

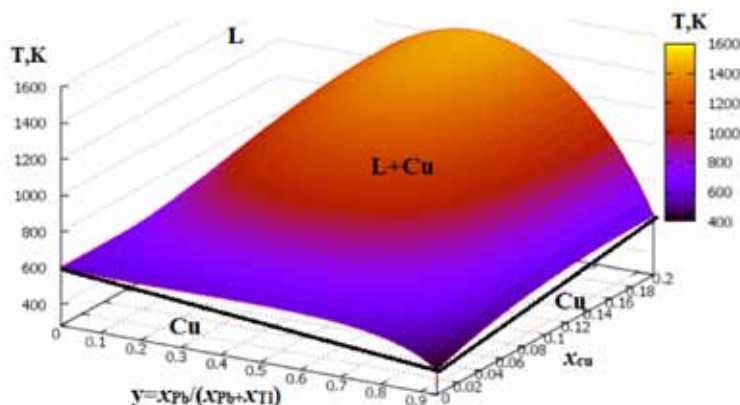


Рис. 3. Поверхность ликвидуса меди в системе Cu-Pb-Tl в интервале концентрации $x_{Cu}=0\div 0.2$

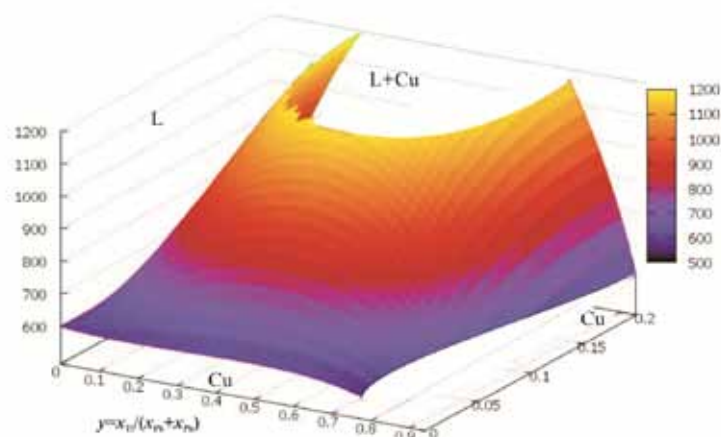


Рис. 4. Поверхность ликвидуса меди в системе Cu-Pb-Tl в интервале концентрации $x_{Cu}=0\div 0.2$ ниже 1200 K

Особенность поверхности ликвидуса на рис. 2-4 состоит в том, что компонент Cu представлен линией. Несмотря на это, точки на поверхности точно отражают состав тройной системы при соответствующем значении температуры ликвидуса.

Таким образом, на основании аналитических выражений кривых ликвидуса двойных граничных систем с использованием ограниченного числа данных ДТА решена задача 3D моделирования поверхности кристаллизации меди в тройной системе Cu-Pb-Tl. Эти данные вместе с аналитическим выражением поверхности расслоения жидкой фазы [3], представляют 3D модель фазовой диаграммы системы Cu-Pb-Tl.

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Салимов З.Э., Мамедов З.Г., Елчиев Я.М. Т-х-у диаграмма системы Cu-Tl-Pb // Ученые зап. АЗГУ: тематич. сборник, Баку, 1991. – С. 27-31.
2. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / Под ред. Н.Х. Абрикосова. –М.: Наука, 1979. – 248 с.
3. Мамедов А.Н., Салимов З.Э., Бабанлы М.Б. 3D моделирование поверхности расслоения жидких фаз в тройной системе Cu-Tl-Pb // Аз. химич. журнал. – 2014. – №.4. – С.12-15.
4. Mamedov A.N. Termodinamika sistem s nemolekulyarnymi soedineniyami: Raschet i approksimatsiya termodinamicheskikh funktsiy i fazovykh diagramm (Russian Edition). LAP. Germany 2015. 124 p.
5. Mamedov A.N., Mekhdiev I.G. Bagirov Z.B. Thermodynamic calculation of the likuidus in ternary mutual systems // High Temperatures-High Pressures. 1997.V. 29. P. 689.