

ЛИТЕРАТУРА

1. Соломахо В. Л., Цитович Б. В. Основы стандартизации, допуски, посадки и технические измерения. – Мн.: ДизайнПРО. – 2004.

2. Цитович Б. В. Выбор допустимой погрешности измерений // Метрология, стандартизация и управление качеством. Сб. науч. тр. респуб. науч.-практ. семинара. – Мн., 2004.

3. Соломахо В. Л., Сениук О. В. Комплексная оценка качества процесса измерения // Надежность и контроль качества. – 1997. – № 10. – С. 3–11.

4. Соломахо В. Л., Сениук О. В. Использование теории нечетких множеств для оптимизации методик выполнения измерений по комплексному показателю качества // Метрологическое обеспечение качества–2000: Материалы междунард. науч.-практ. конф. – Мн.: Тесей, 2000. – С. 20–27.

УДК 669

О ВОЗМОЖНОМ СТРОЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ АССОЦИАТОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКАХ СОСТАВА $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$

Докт. техн. наук, проф. СОБОЛЕВ В. Ф., асп. ЧИЧКО А. А.

Белорусский национальный технический университет

Поверхностное натяжение расплавленных шлаков является одной из важнейших характеристик, оказывающих непосредственное влияние на отделение металла от шлака, диспергирование и ассимиляцию шлаком твердых частиц, скорость массопереноса на границе «шлак – газ» и «шлак – металл», устойчивость шлаковой пены и другие важные технологические характеристики процессов рафинирования стали [1]. Обычно изучение поверхностных явлений в растворах проводится путем анализа кривых концентрационной зависимости поверхностного натяжения [2]. Подобные кривые были построены для значительного количества растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в металлах и шлаках. Несмотря на большое количество данных о строении поверхностных слоев растворов серы, кислорода в жидком железе и других металлах, полученных анализом упомянутых выше кривых, аналогичные данные для расплавленных шлаковых систем отсутствуют. Для них основным способом получения информации о строении входящих в состав комплексных и простых ионов является исследование застывших образцов, к недостаткам которого можно отнести возможные структурные изменения при фазовом переходе.

Цель данной работы – теоретический расчет вероятностных размеров адсорбированных на

границе раздела «шлак – газ» анионных комплексов, играющих роль ПАВ, путем математической обработки зависимостей σ – состав.

Согласно одному из критериев влияние того или иного компонента на поверхностное натяжение расплава σ определяется величиной обобщенного момента m [3]

$$m = z/r, \quad (1)$$

где z – заряд комплекса; r – его радиус.

Наибольшей способностью снижения поверхностного натяжения будут обладать нейтральные протяженные комплексы. В качестве исследуемой системы была выбрана $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$. Известно, что добавка CaF_2 приводит к значительному снижению σ даже после первых, незначительных, порций [4]. Также известно, что наименьшее снижение поверхностного натяжения при его добавлении характерно для шлаков, богатых кремнеземом [4], что указывает на конкуренцию образующихся при введении CaF_2 поверхностно-активных образований с кремнекислородными радикалами за адсорбцию на поверхности.

Методика расчета. Основным источником исходных данных для проведения дальнейших расчетов послужили работы [5, 3], данные которых использовались для построения зависимостей $\sigma - \ln(C)$. По предельному наклону кри-

вой находили значение площади, приходящейся на одну частицу в приближении монослойной адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = -\partial\sigma/RT\partial\ln(C); \quad (2)$$

$$q = 1/\Gamma_{\infty}N_A, \quad (3)$$

где q – площадь сечения поверхностного комплекса, m^2 ; Γ – адсорбция вещества на поверхности раздела, моль/ m^2 ; Γ_{∞} – значение предельной адсорбции, моль/ m^2 ; N_A – число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, моль $^{-1}$.

На втором этапе работы были выполнены расчет пространственного строения предполагаемых поверхностных комплексов с помощью программы HyperChem7.5 (trial version) в рамках метода молекулярной механики с учетом сил Ван-дер-Ваальсового и электростатического взаимодействий. Различия в вычисленных для комплексов значениях длин связи Si–O по сравнению с литературными для кристаллической ячейки оксида кремния [6] не превышали 10 % и могли быть связаны с отсутствием учета влияния соседних ионов.

Обсуждение результатов. Кривые концентрационной зависимости σ для раствора CaF_2 в расплавах $CaO-SiO_2$ имеют вид, типичный для случая адсорбции на поверхности раздела «жидкость – воздух» поверхностно-активного вещества» (ПАВ) [7]. Обработка кривых, построенных в координатах $\sigma - \ln(C)$ по формулам (2) и (3), позволила найти значение предельной адсорбции, а по ним – площадь сечения адсорбированного комплекса. Вычисленные в данной работе значения предельной адсорбции (табл. 1) были сопоставлены с данными [7].

Таблица 1

№	Состав шлака	Предельная адсорбция, моль/ m^2	Площадь поверхностного сечения комплекса, Å^2
1	CaO, SiO ₂ ; R = 0,66	$1,72 \cdot 10^{-6}$	96,85
2	CaO – 27 %, SiO ₂ – 31 %, FeO – 36 %, Fe ₂ O ₃ – 6 %; R = 0,73	$2,65 \cdot 10^{-6}$	62,70
3	CaO – 55 %, Al ₂ O ₃ – 45 %; R = 1,22	$3,16 \cdot 10^{-6}$	52,62
4	CaO, SiO ₂ ; R = 1,00	$4,43 \cdot 10^{-6}$	37,50
5	CaO, SiO ₂ ; R = 1,00	$3,72 \cdot 10^{-6}$	44,64
6	CaO, SiO ₂ ; R = 1,31	$3,65 \cdot 10^{-6}$	45,48
7	*FeO, SiO ₂	$2 \cdot 10^{-6}$	83,05
8	*MnO, SiO ₂	$3 \cdot 10^{-6}$	55,37
9	*CaO, SiO ₂	$4 \cdot 10^{-6}$	41,53

* – значения предельной адсорбции взяты из [7], для шлаков № 7–9 мольная доля SiO₂ составляла 0,4–0,5.

Как показывают результаты расчетов, при повышении основности шлаков $CaO-SiO_2-CaF_2$ площадь сечения адсорбционного комплекса снижается до определенного предела – примерно 40 Å^2 . Различия могут быть связаны, с одной стороны, с трудностью исследования расплавленных шлаков и значительной погрешностью экспериментальных данных, а с другой – с небольшим количеством измерений (обычно не более 4) для каждого состава шлака, что связано с теми же трудностями.

Для кислого шлака приведенные в [5] кривые $\sigma - \% [C]$ имеют почти линейный характер без выраженных «впадин», соответствующие им кривые в координатах $\sigma - \ln(C)$ не имеют ярко выраженного излома, характерного для более основных шлаков (рис. 1). Это можно объяснить тем, что в кислых шлаках происходит адсорбция на поверхности раздела «шлак – воздух» набора кремнекислородных анионов общей формулы $Si_xO_y^{z-}$, конкурирующих друг с другом за адсорбционные места. Рассчитанная в этих условиях площадь поперечного сечения поверхностных комплексов не имеет смысла, так как она отражает лишь некоторое усредненное значение для различных по размеру поверхностных группировок, соседствующих друг с другом. При повышении основности происходят непрерывное уменьшение степени полимеризации поверхностных комплексов и упрощение их строения до некоторого предела, достигаемого примерно при основности $R = 1$ (для шлаков $CaO-SiO_2$). Как видно из литературных и расчетных (табл. 1) данных, предельный размер комплекса стремится при этом к $38-45 \text{ Å}^2$. Несмотря на упрощенный характер вычислений по формулам (2) и (3), есть основания полагать, что примерное соответствие площадей сечений в различных экспериментах обусловлено присутствием в поверхностном слое одного и того же типа комплексного аниона. Однородность состава поверхностных комплексов для более основных шлаков подтверждается хорошо выраженным перегибом на кривых $\sigma - \ln(C)$ в отличие от аналогичной кривой для кислых шлаков (рис. 1).

Следовательно, наиболее вероятным представляется присутствие в поверхностном слое комплексных циклических анионов $Si_3O_9^{6-}$ на-

ряду с O^{2-} , F^- , а также частично или полностью замещенных на фтор производных кремнекислородных анионов $Si_xO_{2(1-y)}F_{4y}^{2-}$, подтверждением чего могут служить следующие факты:

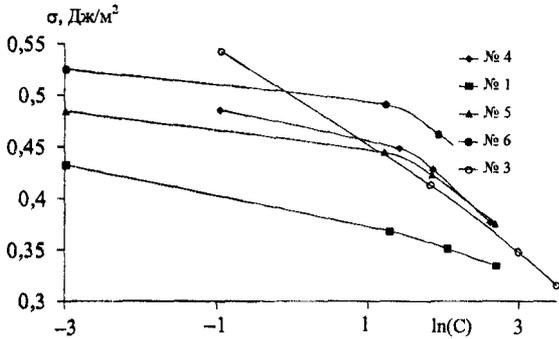


Рис. 1. Зависимость σ от $\ln(C)$, рассчитанная для составов шлаков: № 1 – $CaO-SiO_2$, $R = 1$; № 2 – $CaO-SiO_2$, $R = 0,66$; № 3 – $CaO-SiO_2$, $R = 1$; № 4 – $CaO-SiO_2$, $R = 1,31$; № 5 – $CaO - 55\%$, $Al_2O_3 - 45\%$

1. Циклические анионы по сравнению с аналогичными по числу звеньев $-O-SiO_2-$ линейными обладают меньшим обобщенным моментом (вследствие меньшего объемного заряда), а значит, большей поверхностной активностью (критерий (1)).

2. В области основности от 1,5 до 0,66 в расплаве состава $CaO-SiO_2$ преобладают лишь два типа анионов: $Si_3O_9^{6-}$ и SiO_4^{4-} , которые не разрушаются даже в присутствии значительных количеств F^- [7].

3. Плоская структура аниона $Si_3O_9^{6-}$, подтвержденная результатами моделирования (рис. 2), позволяет большей части атомов кислорода, несущих отрицательный заряд, находиться на границе раздела фаз, что будет способствовать лучшей адсорбции данного аниона.

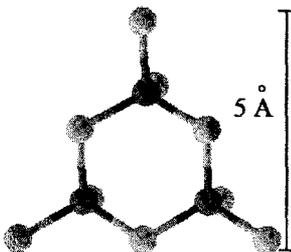


Рис. 2. Структура $Si_3O_9^{6-}$ по результатам расчетов: вид со стороны плоскости раздела фаз «жидкость-газ»

Аналогичное моделирование, выполненное для циклических анионов $Si_4O_{12}^{8-}$ и $Si_6O_{18}^{12-}$, а также их линейных аналогов, показало, что по

сравнению с анионом они обладают большей потенциальной энергией, приходящейся на один фрагмент $-O-SiO_2-$, а также менее упорядоченной структурой (рис. 3).

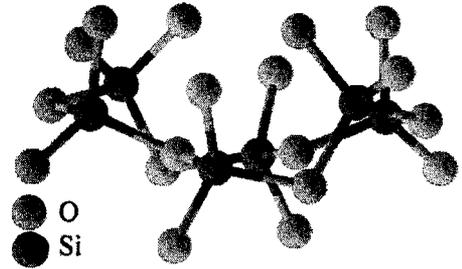


Рис. 3. Структура $Si_6O_{18}^{6-}$ по результатам моделирования в HyperChem

Рассчитанные параметры кремнекислородных анионов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Комплекс	Полная энергия, ккал/моль	Угол, °		
		O-Si-O	O-Si-O	Si-O-Si
$Si_2O_4^{4-}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$	-	109,5	
$Si_2O_7^{6-}$ (линейн.)	-0,0678	-	108,7	
$Si_3O_9^{6-}$ (линейн.)	-0,293	107,7	109,8	109,0
$Si_3O_9^{6-}$	-0,357	110,7	108,3	108,1
$Si_4O_{13}^{10-}$ (линейн.)	-0,330	109,5	109,5	145
$Si_4O_{14}^{8-}$	8,77	108,5	106,9...108,5	108,9...109,8
$Si_6O_{19}^{14-}$ (линейн.)	-5,39	108,9...109,2	108,6...109,6	107,7...111,1
$Si_6O_{18}^{12-}$	-0,312	107,9...110,8	109,2	110,2

Как видно из результатов расчетов, циклический анион $Si_3O_9^{6-}$ обладает меньшей энергией, чем линейный аналог. Несмотря на упрощенный характер вычислений (были учтены электростатические и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия только в самих структурах, внешнее влияние соседних ионов не учитывалось), видно, что наибольшей устойчивостью при отсутствии стабилизации соседними ионами должны обладать трехчленные циклы, что подтверждается их преобладанием в расплавах [7].

По результатам расчетов циклический анион $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ в проекции представляет собой равносторонний треугольник со стороной $5,74 \text{ \AA}$ и площадью примерно 30 \AA^2 (рис. 2). При замещении всех концевых атомов кислорода на фтор энергия комплекса изменяется на незначительную величину, а его площадь возрастает на 1 \AA^2 .

Таким образом, есть все основания полагать, что циклические анионы $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ либо их частично или полностью фторзамещенные аналоги участвуют в снижении поверхностного натяжения расплавов состава CaO-SiO_2 , в том числе и в присутствии значительных количеств CaF_2 .

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность расчета площадей сечений адсорбированных на поверхности комплексов в жидких шлаках состава CaO-SiO_2 при основности, выше 1.

2. Проведен расчет строения и энергий возможных кремнекислородных анионов в рамках метода молекулярной механики.

3. Выдвинуто и обосновано предположение

об участии циклического аниона $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и его фторзамещенных аналогов в снижении поверхностного натяжения шлаковых расплавов $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минаев Ю. А. Поверхностные явления в металлургических процессах. – М.: Металлургия, 1984. – 152 с.
2. Ниженко В. И., Флока Л. И., Хиля Г. П. Состав и свойства двойных металлических расплавов железа, кобальта и никеля с медью // Расплавы. – 1991. – № 5. – С. 111–115.
3. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Пер. с англ. Ю. И. Уточкина, В. И. Симонова; Под ред. В. А. Григоряна. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
4. Физические свойства расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$. – М.: Металлургия, 1977.
5. Ejima A., Shimoji M. Effect of alkali and alkaline earth fluorides on surface tension of molten calcium silicates // Transactions of the Faraday Soc. – 1970. – V. 66, № 565. – P. 99–106.
6. Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2002. – № 4. – С. 60–64.
7. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1966.

УДК 004.05

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА КОМПЬЮТЕРНОЙ СЕТИ ПРЕДПРИЯТИЯ

Асп. ТРЕТЬЯКОВИЧ К. В.

Белорусский национальный технический университет

Разработка компьютерной сети (КС) на предприятии обычно осуществляется с ориентацией только на стандарты и другие нормативные документы, устанавливающие требования к среде передачи, соединительным разъемам, трассам прокладки кабельной системы, монтажу и размещению точек доступа.

Примером такого стандарта является ТИА/EIA 568-B. Проектная документация на сеть, соответствующая этому стандарту, будет содержать схемы размещения и идентификации

точек доступа, характеристики распределительных узлов, результаты тестирования кабельной системы и спецификацию используемого оборудования. Для контроля качества строительно-монтажных работ такая документация вполне пригодна. Однако при необходимости контроля качества работ по настройке и техническому обслуживанию оборудования КС, проверки слаженности действий обслуживающего персонала в случае возникновения сбойных и аварийных ситуаций, разбора инцидентов, связан-