

$v_{II}^C(p > 0,71) > 0,21$ до $v_{II}^C(p = 1,0) = 0,29$.

Значения функций v_{II}^I , v_{II}^{II} , v_{II}^{III} , $v_{II}^{III,D}$, $v_{II}^{III,C}$, v_{II}^D , v_{II}^C в зависимости от изменения плотности застройки p с шагом $\Delta p = 0,05$ даны в таблице 3 и представляют собой соответствующие доли объема подготовительных работ. При этом

$$V_{II} + V_{II}^{II} + V_{II}^{III} = 1$$

Таблица 3

Функции распределения объемов подготовительных работ

p	$v_{II}^I(p)$	$v_{II}^{II}(p)$	$v_{II}^{III}(p)$	$v_{II}^{III,D}(p)$	$v_{II}^{III,C}(p)$	$v_{II}^D(p)$	$v_{II}^C(p)$
1	2	3	4	5	6	7	8
0,05	0,19	0,02	0,79	-0,03	0,82	0,16	0,84
0,10	0,26	0,03	0,71	-0,02	0,73	0,23	0,77
0,15	0,31	0,04	0,65	-0,02	0,67	0,29	0,71
0,20	0,35	0,06	0,59	0,00	0,59	0,35	0,65
0,25	0,38	0,07	0,55	0,02	0,53	0,40	0,60
0,30	0,41	0,09	0,50	0,03	0,47	0,44	0,56
0,35	0,45	0,10	0,45	0,04	0,41	0,49	0,51
0,40	0,47	0,12	0,41	0,07	0,34	0,54	0,46
0,45	0,50	0,13	0,37	0,08	0,29	0,58	0,42
0,50	0,52	0,15	0,33	0,10	0,23	0,62	0,38
0,55	0,55	0,16	0,29	0,12	0,17	0,67	0,33
0,60	0,57	0,17	0,26	0,14	0,12	0,70	0,30
0,65	0,58	0,19	0,23	0,16	0,07	0,74	0,26
0,70	0,60	0,20	0,20	0,18	0,02	0,79	0,21
0,75	0,63	0,22	0,15	0,15	0,00	0,78	0,22
0,80	0,65	0,23	0,12	0,12	0,00	0,77	0,23
0,85	0,66	0,25	0,08	0,09	0,00	0,75	0,25
0,90	0,68	0,26	0,06	0,06	0,00	0,74	0,26
0,95	0,70	0,28	0,02	0,02	0,00	0,72	0,28
1,00	0,71	0,29	0,00	0,00	0,00	0,71	0,29

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник П. П. Организация строительства. Концептуальные основы. Модели и методы. Информационно-инженерные системы / П. П. Олейник. – М. : Профиздат, 2001. – 408 с.
2. Шепелев И. Г. Математические методы и модели управления в строительстве / И. Г. Шепелев. – М. : Высшая школа, 1980. – 214 с.
3. Харитонов В. А. Подземные здания и сооружения промышленного и гражданского назначения / В. А. Харитонов. – М. : АСВ, 2008. – 180 с.

УДК 621.357:539.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Е. Ваганов, к. т. н., доц.

ФГБОУ «Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Ключевые слова: *нанографит, электрохимия, диспергирование*

Для получения коллоидных дисперсий нанолуглерода в качестве предшественников, как правило, используются углеродные материалы: терморасширенный графит, природный или высокоориентированный пиролитический графит, а также другие углеграфитовые материалы.

Существующая в настоящее время технология производства коллоидного графита основана на окислении предварительно подготовленного (термоочистка, виброизмельчение) дисперсного графита в смеси серной и азотной кислот. Основным недостатком является большая продолжительность процесса (около 24 часов), неоднородность состава полученных соединений и невозможность целенаправленного получения материалов с необходимыми свойствами важнейшими из которых являются: размеры частиц, дисперсия по размерам, стабильность суспензии, способность к когезии с покрываемой поверхностью.

Электрохимическая технология по сравнению с химическим способом синтеза коллоидного графита позволяет улучшить эти показатели, повысить производительность, обеспечивает повышение чистоты и однородности продукта.

Целью работы является: исследование общих закономерностей расслоения и диспергирования кристалла графита и его модификаций электрохимическими методами. Объекты исследований: графит марки ГТ-2, ГЛ-2, пирографит, спектральночистый графит, окись графита (ЭГО), терморасширяющаяся окись графита (ТРОГ).

Электрохимические свойства УГМ в растворах электролитов. Первая попытка исследования водорастворимых продуктов анодного окисления УГМ была, предпринята Папазогли и сотр.[1], которые провели длительное (до 200 ч) анодное окисление ряда УГМ в воде. Полученный и выделенный ими продукт был хорошо растворим в воде, в разбавленной и концентрированной серной и азотной кислоте и при окислении переходил в смесь карбоновых и бензолполикарбоновых смол. Авторы [2 – 4] предположили, что в электролите накапливается *высокодиспергированная окись графита* – слоистое соединение графита с ковалентно-связанным кислородом.

Описание эксперимента. Главный параметр, определяющий качество терморасширяющейся окиси графита (ТРОГ), – коэффициент вспучивания (K_v , см³/г). Исследовано влияние на коэффициент вспучивания ряда стандартных электролитов – водных растворов органических и неорганических веществ. На основании предварительных исследований установлено, что некоторые из них (HCl, CH₃COOH) способствуют образованию ТРОГ, в то время как другие Na₂SO₄, NaNO₃ ведут к продукту с низким $K_v < 10$ см³/г. Лучшие результаты достигнуты для H₂SO₄ и HNO₃ ($K_v = 50 - 100$ см³/г), однако серная кислота является более удобной, так как при электролизе не генерирует в отличие HNO₃ активных радикалов и не летуча.

С целью снижения энергозатрат, и увеличения выхода диспергированных углеродистых материалов применены катализаторы – ионы металлов переменной валентности Mn⁺⁷, Co⁺³, Cr⁺⁶ и H₂O₂. Влияние катализаторов на K_v окисленного графита представлено в таблице 1.

Таблица 1

Влияние катализаторов K_v

Добавка	Концентрация добавки, масс. %	Коэффициент расслоения при 250°С, см ³ /г	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг
Без добавки		50 – 80	10 – 15
Mn ⁺⁷	5	100 – 180	25 – 30
Cr ⁺⁶	5	100 – 110	20 – 22
Co ⁺³	5	150 – 160	30 – 35
H ₂ O ₂	0,1	250 – 400	1,5

Наиболее эффективным катализатором оказалась H₂O₂, который не только увеличивает скорость образования ТРОГ и приводит к максимальным значениям $K_v = 250 - 400$ см³/г, но значительно снижает удельный расход электроэнергии при малых вводимых концентрациях перекиси водорода.

Электрохимический синтез дисперсного графита проводился в гальваностатическом режиме с сообщением количества электричества 700 А·ч/кг при потенциале анода 2,1В. В таблице 2 приведены результаты электрохимического диспергирования графита с одновременным предварительным механическим измельчением графитовых частиц.

Результаты электрохимического диспергирования

Q, А·ч/кг	Размер частиц преимущественной фракции, мкм	Выход по коллоидному графиту, %	Размер частиц исходного графита, мкм
700	15,0 – 21,0	9,6	50 – 85
50	0,05 – 0,1	30 – 40	15 – 21

Было установлено что при анодном окислении коллоидного препарата в электролитах содержащих Na_2SO_4 на платиновом аноде при плотностях тока до 0.5 А/см^2 происходит образование устойчивой суспензии за счет окислительно-гидролитического диспергирования окисленного графита. Как окись графита, так и графитовая сажа полученная из окиси графита переходят в устойчивую суспензию. В результате такой обработки в электролизере накапливаются коллоидоподобные продукты графита с дисперсностью от 1 нм до 10 $\mu\text{м}$.

Исследование диспергирования полированной поверхности графитового электрода выполнялось в стандартной ячейке в два этапа.

Первый этап. В качестве анода использовался электродный графит, для катода – металл (нержавеющая сталь) или электродный графит (Российский стандарт ЭГ). Применялся аналоговый источник питания АТН – 2232 (20 ампер). Расстояние между анодом и катодом составляло интервал от 0.5 до 1.5 см. В качестве электролита применялся 20%-ый водный раствор Na_2SO_4 . Анодная плотность тока составляла $0.4 – 0.8 \text{ А/см}^2$. Температура электролиза не превышала 80°C . В результате в электролизере накапливался шлам – продукт коррозии анода. Шлам отмывали от сульфата натрия дистиллированной водой. Отмывочная вода возвращается в электролизер для повторного электролиза по первому этапу. Полученный материал высушивали при температуре 90°C в сушильном шкафу СНОЛ 10/11 на воздухе до полного высыхания, когда вес материала не изменялся. Из сухого порошка изготавливали электрод прессованием в матрице для второго этапа электролиза.

Второй этап. Изготовленный электрод из материала первого этапа применялся в качестве анода. Катодом служил – электродный графит. Электролит – 12 – 15% водный раствор Na_2SO_4 . Расстояние между анодом и катодом выдерживалось в параметрах от 0.5 до 1.5 см. Анодная плотность тока $0.4 – 0.8 \text{ А/см}^2$. Применялось интенсивное перемешивание. Время электролиза составляло 1 – 3 часа. К полученной в результате обработки суспензии при перемешивании приливали дистиллированной воды в 3 – 4 раза превышающей исходный объем для удаления остатков раствора Na_2SO_4 . Полученный состав центрифугировали для осаждения частичек графита, отделяли осадок от раствора. В оставшийся осадок доливали новую порцию дистиллированной воды, перемешивали и вновь обрабатывали на центрифуге. Эту процедуру повторяли до полного обесцвечивания промывных вод. Обработанную суспензию оставляли на время коагуляции (выпадения осадка). Осадок отделяли центрифугированием или фильтрованием. Накопившийся осадок высушивали при температуре окружающей среды до постоянного веса материала при температуре 90°C в сушильном шкафу СНОЛ 10/11 на воздухе.

Результаты и их обсуждение. Образцы охарактеризованы методами электронной растровой микроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния.

Важно отметить, что спектры и микрофотографии различных образцов свидетельствуют об идентичности наблюдаемых структур вне зависимости от исходных материалов. Это говорит об аналогичности формирующихся структур и позволяет сделать заключение о воспроизводимости технологии получения материала.

На рисунке 1(а) показана частичка микрографита после первой стадии электрохимического диспергирования и окисления. На второй стадии электрохимической обработки происходит образование нанографита, микрофотография которого представлена на рисунке 1 (б).

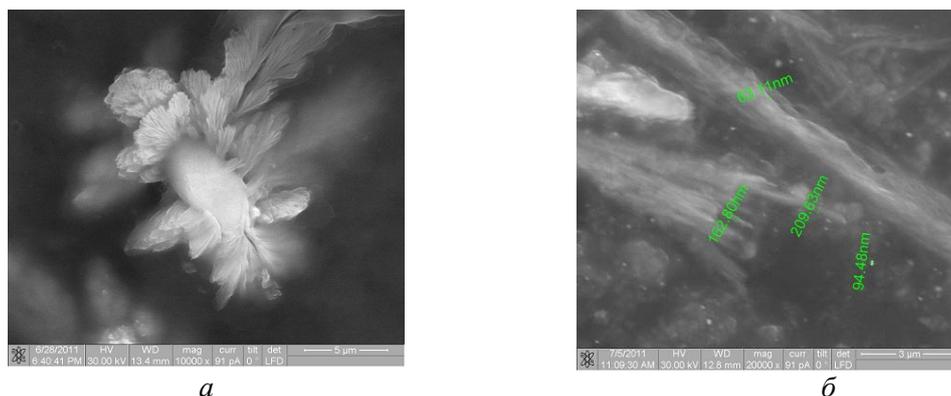


Рис. 1. Микрофотография фрагмента образования коллоидоподобного графита (а); нанографита (б)

На рисунке 2 представлены графитовые листы толщиной 35 нм и 59 нм, которые получены после второго этапа электролиза графита.

В работе [5] при изучении наноблоков графеновых слоёв в терморасширенном графите была предложена методика расчёта толщины наноблоков. В соответствии с предлагаемой оценкой и исходя из расстояния между графеновыми слоями исходного графита (0,335 нм), можно предположить, что количество таких слоёв в наноблоках составило: в блоке 35 нм – 105 слоёв и в блоке 58,59 нм – 175 слоёв.

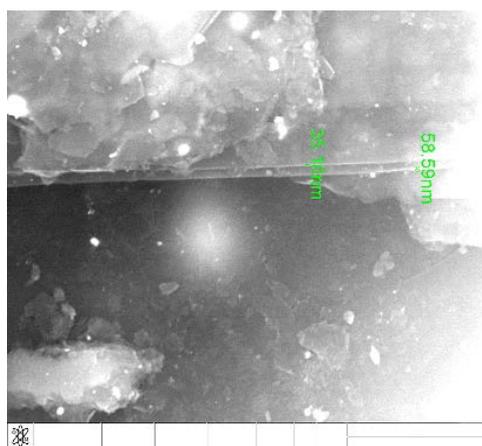


Рис. 2. Микрофотография фрагмента образования нанографита

Дальнейший анализ образца структуры ЭГ-0 был проведен методом комбинационного рассеяния света (КРС). Для возбуждения спектров использовался He – Ne и полупроводниковые – лазеры с длинами волн 473 нм и 632.8 нм. Исследования проводились при комнатной температуре. На спектре КРС образца (рис.3) ЭГ-0 наблюдались следующие линии: D в области 1360 cm^{-1} , G – 1580 cm^{-1} , 2D – 2720 cm^{-1} , а так же линия 2953 cm^{-1} и неявно выраженной пик – 2455 cm^{-1} .

Известно [6 – 11], что при структурных нарушениях кристаллической решетки графита начинает появляться линия в области 1355 cm^{-1} – D-линия, запрещенная по правилам отбора в бездефектном кристалле графита. Принято считать, что эта линия обусловлена дефектами кристаллической структуры графита, ее наличие характерно для поликристаллического графита, всех видов аморфного графита и нанокристаллических графитовых пленок.

Более определённую информацию о локальном количестве монослоёв графена можно получить из анализа спектральной 2D-линии (2710 cm^{-1}). Авторы [11] указывают на смещение 2D – линии в зависимости от слоёв графена. Для однослойного графена характерна линия спектра в области 2710 cm^{-1} , в то время как линия интенсивности двухслойного графена смещается в область 2730 cm^{-1} . Образец ЭГ-0 имеет 2D-линию в области 2720 cm^{-1} . Сравнивая спектры, представленные в работах [6 – 11] с полученными в данной работе, можно

предположить о наличие в полученных нами материалах некоторого количества однослойного графена.

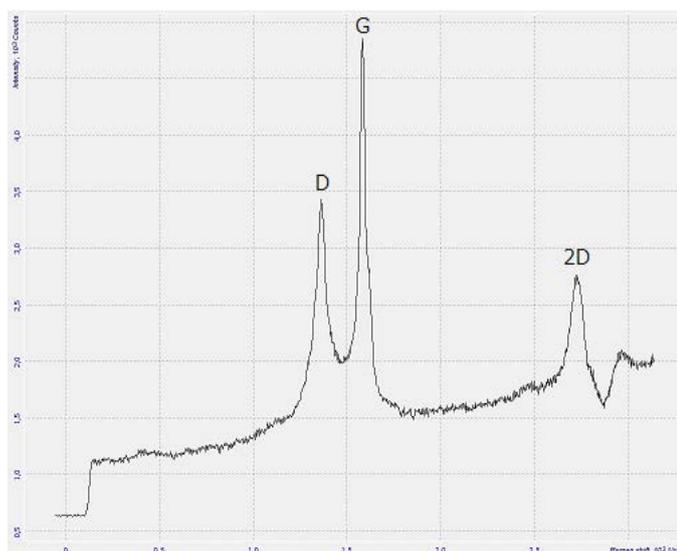


Рис. 3. Спектр КРС образца ЭГ-0

Выводы. Электрохимическим методом удалось диспергировать следующие материалы: пирографит; природный графит; искусственный (электродный) графит; кокс; углеродные наноматериалы. Полученные результаты создают предпосылки для разработки новой технологии получения нанографита, основанной на электрохимическом диспергировании различных углеродных материалов.

Дальнейшая разработка такого способа позволит осуществлять получение окиси мелкодисперсного графита в одну стадию с возможностью регулирования свойств получаемых соединений.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарасевич М. Р.** Электрохимия углеродных материалов. – М. : Наука, 1984. – 253 с.
2. **Тарковская И. А.** Окисленный уголь. – Киев: Наук.думка, 1981. – 200 с.
3. Gmelins Handbuch der anorganischen. Chemie. Kohlenstoff. Teil B. Lfg. 3« Chemisches Verhalten von Graphit. Gr aphitv er bin dun g вд, Kolloider Kohlenstoff. System – nummer 14, – 8 vollig neu bearb.aulf. – Weinheim : Verl.Chemie GmbH, 1968. – P. 789 – 1050.
4. **Уокер Ф.** Химические и физические свойства углерода. – М. : Мир, 1969. – 366 с.
5. **Наседкин Д. Б., Бабич И. В., Плато И. В.** Изучение наноблоков графеновых слоёв в терморасширенном графите // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь, Россия, Украина. Киев 19 – 22 октября 2010 г. Тезисы. – 501 с
6. **Ferrari A.C., Robertson J.** Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 14095.
7. **Маслова О. А., Михейкин А. С., Леонтьев И. Н., Юзюк Ю. И., Ткачѳв А. Г.** Спектры комбинационного рассеивания углеродного наноматериала «Таунит» / Российские нанотехнологии. – 2010. – Том 5. – № 9 – 10. – С. 89 – 93.
8. Murat Alanyalog˘ lu, Juan Jose` Segura, Judith Oro` -Sole`, Nieves Casan` -Pastor // The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. CA R B O N 5 0 (2 0 1 2) 1 4 2 – 1 5 2.
9. **Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C, Lazzeri M., Mauri F., Pkcanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Gaim A. K.** Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97. – P. 187401.
10. **Букалов С. С., Михалицын Л. А., Зубавичус Я. В., Лейтес Л. А., Новиков Ю. И.** // Исследование строений графита и некоторых других sp² углеродных матриц методами микроспектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / Рос. Хим. Жур. (Ж. рос. Жим. Об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2006. – Т. L. – №1. – С. 83 – 91.

11. Щёкин А. А. //Исследование углеродных наноструктур комбинированным методом атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния / Автореферат / Зеленоград. – Москва, 2011. – С. 18.

УДК 69.06:658.012.2

ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНОГО СКЛАДУ ВАНТАЖОПІДЙОМНИХ МЕХАНІЗМІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ТЕОРІЇ ІГОР

С. Ф. Курта, асп.

Запорізька державна інженерна академія

Ключові слова: теорія ігор, техніко-економічна модель, висотні виробничі будівлі, вартість гри, сідлова точка

Актуальність теми. Необхідність проведення кількісного аналізу фінансово-економічних ситуацій та прийняття на їх основі управлінських рішень і зумовила використання спеціальних економіко-математичних методів обґрунтування рішень в умовах ринкової невизначеності. Часто у будівельному виробництві з'являється потреба у вирішенні питань з конфліктними ситуаціями за допомогою методів, що дозволяють знаходити кількісні характеристики економічних процесів і мають переваги в обґрунтуванні рішень порівняно з іншими методами.

Постановка проблеми. При проектуванні виконання робіт із зведення висотних виробничих будівель в різних граничних умовах діючого виробництва число можливих варіантів вибору провідних механізмів для монтажу конструкцій зазвичай невелике. Це зумовлено тим фактором, що в складних умовах діючого виробництва вкрай складно підібрати стоянки крана (комплектів крана) і тим самим підбір кранів виконується «під місце» із забезпеченням технічних вимог монтажу. Така ситуація не дозволяє істотно збільшити коло розглянутих вантажопідйомних механізмів для забезпечення економічно доцільного їх використання при монтажі будівельних конструкцій. Проте навіть у таких жорстких граничних умовах вибір комплекту засобів механізації вкрай важливий.

Аналіз публікацій. Для вирішення вказаних проблем пропонується використання теорії ігор – розділу прикладної математики, який використовується в соціальних науках – економіці, біології, політичних, комп'ютерних науках (головним чином для штучного інтелекту) і філософії. Вперше математичні аспекти теорії були викладені в класичній книзі 1944 року Джона фон Неймана та Оскара Моргенштерна «Теорія ігор та економічна поведінка». Наведені у вітчизняній [1; 2] та іноземній [3 – 5] літературі методи та моделі визначення оптимальних рішень в умовах конфліктів розглядають умови застосування теорії ігор в основному в економічній галузі та маркетингу. Застосування теорії конфліктних ситуацій при визначенні оптимальних методів організації та технології будівництва висвітлене вкрай обмежено.

Виділення не вирішених раніше питань. Запропоновані раніше методи [6; 7] вибору оптимальних складів механізмів для будівництва багатоповерхових споруд застосовувались на підборі технічних даних механізмів та порівнянні їх цінних характеристик між собою. Питання розподілу машино-годин та їх вартості між підібраними (за технічними характеристиками) механізмами в обсязі затвердженої Замовником кошторисної документації не розглядалось.

Формулювання цілей. Розробити ефективну модель визначення оптимальних комплектів вантажопідйомних механізмів в обсязі техніко-економічних умов, затверджених Замовником.

Основний матеріал дослідження. Розділ математики, що вивчає конфліктні ситуації на основі їх математичних моделей, називається *теорією ігор*. Таким чином, теорія ігор – це математична модель конфліктних ситуацій, що розробляє рекомендації з найбільш раціональним способом дій кожного з учасників гри. Тобто таких дій, які мають забезпечувати їм найкращий результат. Ігрову схему можна надати багатьом ситуаціям у будівельному виробництві. Розглянемо матричну гру з оптимальними змішаними стратегіями. Головним у розгляді ігор є поняття оптимальних стратегій гравців. У цьому понятті вкладено такий зміст: стратегія гравця є оптимальною, якщо застосування цієї стратегії забезпечить йому найбільший гарантований виграш при різних стратегіях іншого гравця. Виходячи з цих позицій, перший гравець розглядає матрицю А своїх виграшів