

05.16.04  
И257

На правах рукописи



Ивочкина Ольга Викторовна

**ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ И УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА  
ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СМЕСЕЙ В ТОЧНОМ ЛИТЬЕ**

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

**А в т о р е ф е р а т**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Челябинск – 2002

Работа выполнена на кафедре «Литейное производство» Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель — доктор технических наук, профессор  
Б.А. Кулаков.

Научный консультант — кандидат технических наук, доцент  
Л.Г. Знаменский.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
К.Н. Вдовин;  
кандидат технических наук  
А.М. Московенко.

Ведущее предприятие — ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск).

Защита диссертации состоится 5 декабря 2002 г., в 15<sup>00</sup> часов, в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д 212.298.06 в Южно-Уральском государственном университете.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, учёный совет. Тел. (3512) 67-91-23, факс (3512) 65-59-50.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » октября 2002 года.

Учёный секретарь совета  
доктор технических наук,  
профессор

 В.В. Ерофеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Одним из направлений научно-технического прогресса в области литейного производства выступают инновации прогрессивных технологических процессов формообразования. К таким процессам, обеспечивающим высокую точность литых заготовок, относится литьё по выплавляемым и резиновым вытяжным моделям.

Учитывая тенденцию современного производства к использованию доступных, недорогих и экологически чистых материалов, увеличивается доля отливок, получаемых в формах на основе гипса, жидкостекольного (ЖС) связующего и гидролизированных растворов этилсиликата (ГРЭС) без органических растворителей.

Однако, существующие способы подготовки связующих материалов и смесей для изготовления форм являются весьма трудоёмкими, малопроизводительными или не всегда обеспечивают удовлетворительное качество крупногабаритных тонкорельефных и сложнопрофильных отливок. Поэтому разработка новых технологий подготовки связующих материалов и изготовления гипсовых форм для повышения качества таких отливок является актуальной задачей современного литейного производства.

Работа проводилась в соответствии с тематическим планом Минобразования (1999–2002 г.) и Молодёжным грантом при поддержке правительства Челябинской области (2002 г.).

**Цель и задачи исследования.** Настоящая диссертационная работа имела целью установить закономерности воздействия мощных электроимпульсных и ультразвуковых полей на структуру, свойства формовочных материалов, смесей и на их основании разработать эффективные способы подготовки связующих и технологии изготовления форм в точном литье чёрных и цветных металлов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить влияние наносекундной электроимпульсной (НЭМИ) обработки на структуру и свойства гидролизированных растворов этилсиликатов и формооболочек, изготовленных на их основе, оптимизировать параметры процесса подготовки связующего;
- определить закономерности воздействия НЭМИ на электродиализ жидкого стекла, разработать математическую модель и методы расчёта технологических параметров электроимпульсно-диализного способа подготовки высокомодульного жидкостекольного связующего;
- оценить воздействие ультразвуковой обработки на свойства и структуру металлофосфатных затворителей и гипсовых смесей, выявить механизм процесса;
- установить закономерности процесса дегазации гипсовых суспензий в ультразвуковом поле, разработать модель ультразвуковой дегазации и методики расчета оптимальных технологических параметров изготовления форм;
- разработать технологии подготовки связующих и способы изготовления монолитных гипсовых форм для крупногабаритных тонкорельефных и сложнопрофильных отливок из различных сплавов.

**Научная новизна.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена совокупность научных положений, обеспечивающих новые технологические решения в подготовке связующих силикатных материалов и изготовлении высокотехнологичных гипсовых форм с использованием мощных физических полей. В том числе:

- теоретически и экспериментально обоснованы способы активации процессов подготовки этилсиликатных и жидкостекольных связующих с использованием НЭМИ и смесей на гипсовом связующем в ультразвуковом поле;
- установлено влияние электроимпульсной обработки на структуру и свойства связующих материалов на основе коллоидного кремнезёма (ГРЭС и ЖС);
- выявлены закономерности воздействия НЭМИ непосредственно на процессы гидролиза этилсиликата без органических растворителей и электродиализа жидкого стекла, свойства полученных связующих, а также на физико-механические характеристики форм, изготовленных с их использованием;
- разработана математическая модель, методика и программа расчёта на ЭВМ технологических параметров электроимпульсно-диализного способа подготовки жидкостекольного связующего с заданным комплексом свойств;
- выявлено влияние ультразвуковой обработки на свойства и структуру металлофосфатных затворителей и гипсовых смесей, а также на физико-механические свойства форм, полученных с их использованием;
- установлены закономерности воздействия ультразвука на процессы дегазации самотвердеющих суспензий с гипсовым связующим;
- разработаны математическая модель кинетики ультразвуковой дегазации, методики и программы расчета на ЭВМ технологических параметров изготовления форм из гипсовых смесей с использованием ультразвуковых технологий.

**Практическая ценность работы.** На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологические процессы приготовления гидролизованых растворов этилсиликата без органических растворителей и электродиализа жидкого стекла в электроимпульсном поле, а также изготовления монолитных форм на гипсовом связующем с использованием вакуумно-ультразвуковой и барботажно-ультразвуковой обработки самотвердеющих суспензий;

**Реализация работы.** Разработанные технологические процессы прошли опытно-промышленные испытания и освоены на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск). Экономический эффект составил 2 млн. руб. (в ценах 2002 г.).

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации были представлены на II Международной научно-технической конференции «Машиностроение-99», г. Челябинск, 1998 г.; на 5-м Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», г. Курган, 2000 г.; на IV и V съездах литейщиков РФ, г. Москва, 1999/2001 гг.; на I Международной научно-технической конференции «Генезис, теория и технология литых материалов», г. Владимир, 2002 г.

**Публикации.** По темé диссертации опубликованы 15 научных статей, получены 3 патента на изобретения.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, основных выводов, списка литературы из 150 наименований и трёх приложений; содержит 131 страницу машинописного текста с 48 таблицами, 82 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование темы диссертации, её актуальности, представлена структура, краткое содержание глав, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрено современное состояние производства сложно-профильных, тонкорельефных отливок из чёрных и цветных металлов по выплавляемым и резиновым вытяжным моделям, проведён анализ и выявлены недостатки применяемых в точном литье материалов и процессов. Показано, что перспективным является изготовление форм с использованием в качестве связующих материалов жидкого стекла, гидролизированных растворов этилсиликата без органических растворителей и из гипсовых смесей с металлофосфатным затворителем. Однако, известные способы подготовки данных связующих, указанного затворителя гипсовых формовочных масс и технологии изготовления гипсовых форм не обеспечивают получения качественных крупногабаритных сложнопрофильных и тонкорельефных отливок или являются малопроизводительными, энерго- и трудоёмкими. На основании анализа существующих способов активации формовочных материалов и смесей обоснована возможность применения при подготовке ГРЭС и жидкостекольного связующего наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ), а при изготовлении форм из смесей на гипсовом связующем – ультразвукового поля. Показана актуальность работы, поставлены цель и задачи исследований.

Во второй главе приведены результаты разработки электроимпульсных способов подготовки этилсиликатных и жидкостекольных связующих. Характерной особенностью НЭМИ является наличие пространственно-временного направленного действия электромагнитных сил и формирование полей высокой напряжённости ( $10^6$ – $10^7$  В/м). Это создаёт условия для целенаправленного воздействия на структуру и свойства обрабатываемых веществ.

Электроимпульсная обработка ГРЭС, приготовленных без органических растворителей, обеспечивает уменьшение его вязкости на 15 %, краевого угла смачивания – в 1,3–1,4 раза, увеличение прочности керамических форм в 1,8–2,0 раза. Методом инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр «SPECORD-75JR») (рис. 1) установлено, что при воздействии НЭМИ на связующее происходит увеличение силанольных связей  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ , характеризующихся частотами 1150 и 940  $\text{см}^{-1}$ , и уменьшение связей  $\text{Si}-\text{O}$  в группах  $\equiv \text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , проявляющееся в снижении интенсивности полос поглощения при 1170 и 970  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о повышении степени гидролиза этилсиликата без органических растворителей при электроимпульсной обработке. При этом наблюдается рост интенсивности полос поглощения при частотах 784 и 1070  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих деформационным и валентным колебаниям атомов в силосанах  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ , что указывает на увеличение степени поликонденсации. В результате в 1,4–1,6 раза уменьшается живучесть ГРЭС, что значительно снижает его технологичность.

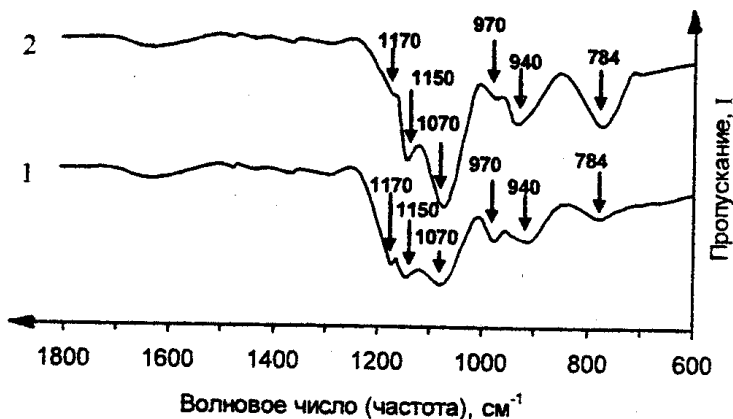


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ГРЭС:  
1 – исходный ГРЭС; 2 – ГРЭС, обработанный НЭМИ

Поэтому было предложено проводить гидролиз этилсиликата (ЭС) при непрерывном воздействии НЭМИ. Определены интервалы оптимальных параметров электроимпульсной обработки: удельная мощность НЭМИ –  $N = 550 \dots 650$  МВт/м<sup>3</sup>, частота  $f = 800 \dots 1200$  Гц, продолжительность – до момента ввода разбавителя.

Под действием НЭМИ в процессе гидролиза происходит импульсный радиолит воды, что обуславливает появление в гидролизате атомов Н и радикалов  $\dot{O}H$ , которые являются химически активными частицами. Атом Н активно отщепляет этоксильные группы от атома кремния с образованием этилового спирта, а радикал  $\dot{O}H$  легко присоединяется к полученному макрорадикалу  $\equiv Si\cdot$ . Такое ступенчатое протекание реакции способствует ускорению гетерогенной стадии гидролиза ЭС без органических растворителей. В результате обеспечивается стабильность подготовки ГРЭС. Увеличение в 2,0–2,5 раза скорости гидролиза этилсиликата приводит к образованию большего количества зародышей мицелл и формированию тонкодисперсного с низкой вязкостью связующего раствора. При этом электроимпульсная обработка интенсифицирует не только гидролиз, но и поликонденсационные процессы.

Блокирование поликонденсации достигается разбавлением гидролизата 3–5 %-ными водными растворами высокомолекулярных ПАВ (поливиниловый спирт или карбоксиметилцеллюлоза натриевая) при достижении отношения удельных электросопротивлений гидролизата и исходного этилсиликата  $r_T/r_{И} = (0,8 \dots 1,4) \times 10^{-5}$  для ЭС-40 и  $r_T/r_{И} = (0,4 \dots 1,0) \times 10^{-5}$  для ЭС-32. Указанные интервалы  $r_T/r_{И}$  соответствуют моменту окончания прохождения реакции гидролиза ЭС. Между гидроксильными группами поверхностно-активного вещества и кремнезёмного полимера возникает водородная связь. При этом на коллоидных частицах ГРЭС образуется мономолекулярный адсорбированный слой, препятствующий их агрегации. В результате в 4–5 раз повышается живучесть связующих и суспензий. Выгорание на стадии прокалики ПАВ в 3–4 раза увеличивает газопроницаемость керамических форм, но несколько снижает термочность. Её

повышение в 2,0–2,5 раза достигается проведением гидролиза ЭТС водными растворами солей алюминия ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20–25 %) и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (25–30 %)). Электроимпульсная обработка в данном случае обеспечивает образование химических связей между кремнием и алюминием на коллоидном уровне. Методом ИК-спектроскопии, дериватографическим и рентгеноструктурным анализами установлено, что температура кристаллизации муллита в гелях, полученных указанным способом, понижается до температур прокалики форм (900–1000 °С). На рис. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа (установка ДРОН-4), подтверждающие снижение температуры мулитообразования до 900 °С.

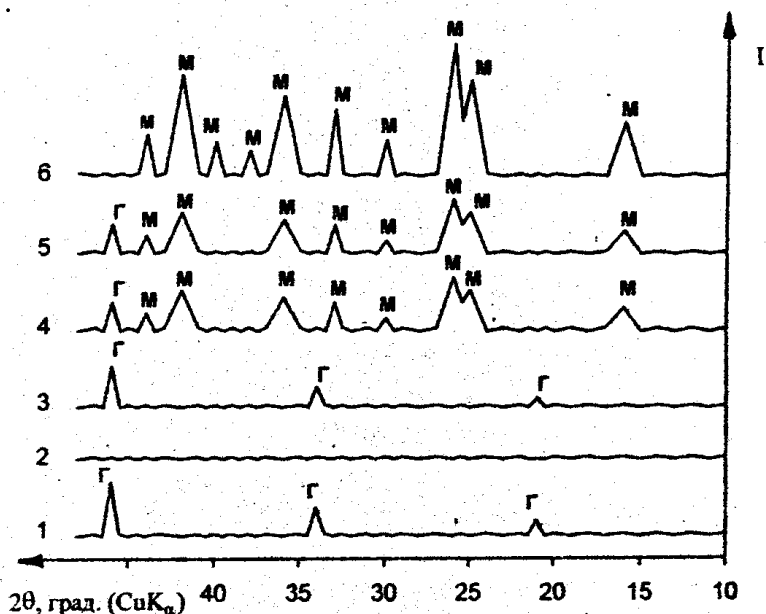


Рис. 2. Дифрактограммы прокалённых в течение 4 ч гелей ГРЭС:

- 1 –  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 900 °С; 2 – гель исходного ГРЭС, 900 °С;
  - 3 – гель ГРЭС с  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 900 °С;
  - 4 – гель ГРЭС с  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученного при воздействии НЭМИ, 900 °С;
  - 5 – гель ГРЭС с  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1100 °С;
  - 6 – гель ГРЭС с  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученного при воздействии НЭМИ, 1100 °С;
- М – муллит, Γ –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Применение НЭМИ обеспечивает стабильность прохождения гидролиза ЭТС без органических растворителей и живучесть связующего в течение 150–180 часов. Условная вязкость по ВЗ-4 суспензий с одинаковой степенью наполнения (1 л ГРЭС (15–17 %  $\text{SiO}_2$ ) на 2,4–2,6 кг пылевидного кварца) уменьшается с 75–80 до 40–50 с за счёт разжижения связующего при обработке НЭМИ. При этом у форм, прокалённых при 900–920 °С в течение 4 часов, повышается прочность при изгибе с 3,0–4,0 до 6,0–7,0 МПа и газопроницаемость с 3–5 до 11–14 ед.

При воздействии НЭМИ на раствор жидкого стекла зафиксировано изменение его структуры. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что при электроимпульсной обработке ЖС увеличивается количество «простых» силикат-ионов ( $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ) (полосы поглощения при 1170 и 950  $\text{см}^{-1}$ ) и уменьшается доля полимерных разновидностей с большими молекулярными массами (полосы поглощения при 1100 и 790  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 3). Это указывает на то, что диспергирование мицелл жидкого стекла происходит с образованием  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Уменьшение интенсивности полосы поглощения при 530  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о разрыве связи Na–O при воздействии НЭМИ.

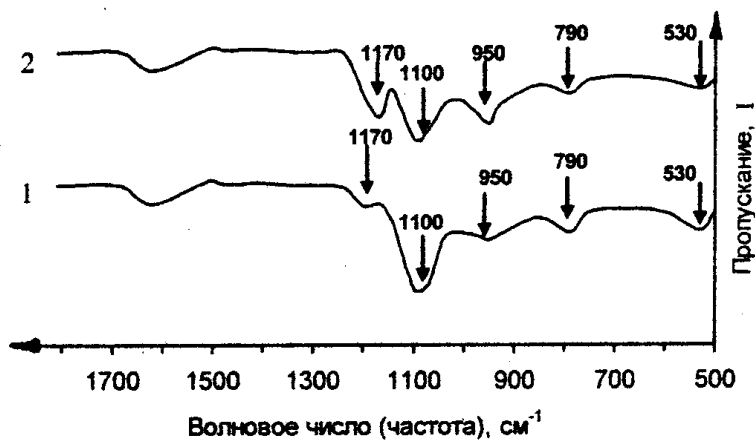


Рис. 3. ИК-спектры поглощения ЖС:  
1 – исходное ЖС; 2 – ЖС, обработанное НЭМИ

Это способствует переходу ионов  $\text{Na}^+$  из двойного электрического слоя в интермицеллярную жидкость коллоидного раствора силиката натрия. В результате создаются условия для интенсификации процесса электродиализа жидкого стекла. Установка для проведения электродиализа представляет собой ёмкость, разделённую полупроницаемой мембраной. Одна из частей ёмкости заполнена циркулирующей водой. Во второй части находится обрабатываемый раствор ЖС, там же устанавливается излучатель, подсоединённый к генератору НЭМИ. В обе части ёмкости помещены графитовые электроды, последовательно включённые в электрическую цепь с источником постоянного тока. Электродиализ проводится при постоянном перемешивании.

Влияние НЭМИ на процесс электродиализа и свойства полученных жидкостекляных связующих представлено в табл. 1. Данные приведены для раствора ЖС (ГОСТ 13078-81) плотностью 1250–1350  $\text{кг/м}^3$  и модулем 2,8; параметры обработки: мощность НЭМИ – 800  $\text{МВт/м}^3$ , частота их повторений 1500 Гц; сила тока – 5–7 А, напряжение – 70–80 В, частота вращения мешалки – 1800 об/мин.

Воздействие НЭМИ в процессе электродиализа способствует наиболее полному удалению щелочной составляющей из раствора жидкого стекла с более высокой скоростью, при этом количество  $\text{SiO}_2$  остаётся постоянным. Такое измене-



ние соотношения указанных компонентов приводит к снижению водородного показателя среды (см. табл. 1).

В начале электродиализа при воздействии НЭМИ происходит снижение вязкости и увеличение удельной электропроводности ЖС за счёт ионизации компонентов. При дальнейшем протекании процесса электродиализа происходит возрастание вязкости и уменьшение электропроводности. Это обусловлено удалением носителей зарядов из раствора за счёт электрического тока и связыванием под действием НЭМИ в полимеры моно- и димеров, концентрация которых со временем повышается, и становится возможным их взаимодействие с продуктами радиолиза воды ( $H$  и  $\dot{O}H$ ) с образованием радикалов, способных к «сшиванию». Об укрупнении молекул свидетельствует увеличение показателя преломления среды (см. табл. 1). Возрастание размера частиц приводит к некоторому снижению смачивающей способности связующего при длительном процессе электродиализа.

Таблица 1

Влияние НЭМИ на процесс электродиализа и свойства ЖС

Показатели	Электродиализ ЖС при воздействии НЭМИ в течение, мин.						
	0	30	60	120	180	600	1500
1. Содержание $Na_2O$ , %	11,0	9,8 (10,8)	8,9 (10,7)	7,1 (10,5)	5,1 (10,4)	2,8 (9,7)	0,3 (9,0)
2. Содержание $SiO_2$ , %	30,8	30,8 (30,8)	30,8 (30,8)	30,8 (30,8)	30,8 (30,8)	30,8 (30,8)	30,8 (30,8)
3. Скорость электродиализа, %/ч	0	2,4 (0,4)	2,1 (0,3)	2,0 (0,25)	2,0 (0,2)	0,82 (0,13)	0,42 (0,08)
3. Кинематическая вязкость ЖС, $v \times 10^6$ , $m^2/c$	5,0	2,0 (5,2)	1,9 (5,3)	1,9 (5,4)	1,9 (5,4)	2,2 (5,4)	2,3 (5,5)
4. Удельная электропроводность, $\sigma$ , См/м	0,527	1,265 (0,505)	1,325 (0,500)	1,330 (0,492)	1,330 (0,490)	1,141 (0,485)	1,140 (0,480)
5. Краевой угол смачивания пластины из модельного состава, $\theta_{m.c.}$ , град.	90	63 (90)	60 (92)	57 (93)	55 (95)	57 (98)	58 (99)
6. Показатель преломления, ед.	1,396	1,368 (1,396)	1,366 (1,422)	1,357 (1,448)	1,353 (1,454)	1,357 (1,473)	1,358 (1,505)
7. Водородный показатель, рН, ед.	11,3	10,2 (11,0)	9,8 (10,9)	9,5 (10,8)	9,2 (10,7)	8,5 (10,6)	8,3 (10,6)
8. Живучесть, сут.		не ограничена					
		(160)	(140)	(100)	(74)	(50)	(25)

Примечание. В скобках указаны значения параметров при электродиализе без НЭМИ.

При электродиализе ЖС без НЭМИ наблюдается постоянное возрастание вязкости и снижение смачивающей способности связующего из-за коагуляции коллоидных частиц вследствие удаления стабилизирующих ионов  $Na^+$ . Воздействие НЭМИ при электродиализе способствует сохранению агрегативной устойчивости связующего благодаря образованию на поверхности коллоидных частиц ад-

сорбционно-сольватного слоя из  $\text{OH}_{\text{aq}}^-$ , которые являются конечным продуктом радиолиза воды в щелочной среде.

Протекание процесса электродиализа обусловлено наличием ионов, способных переносить электричество. В результате проведённых экспериментов получена зависимость изменения со временем ( $\tau$ ) удельной электропроводности ( $\sigma$ ) раствора ЖС при электродиализе с НЭМИ. Её общий графический вид представлен на рис. 4.

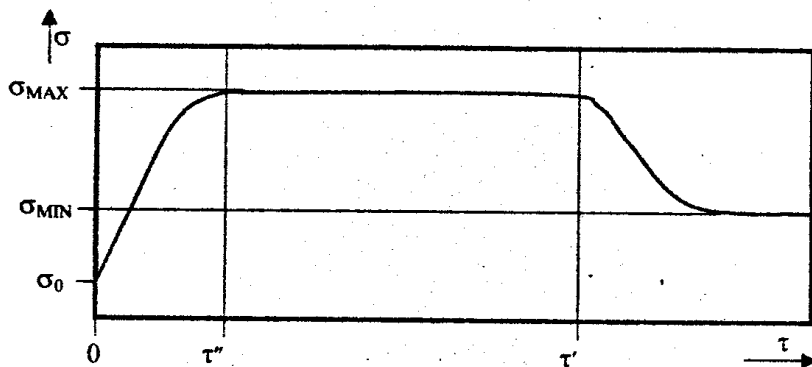


Рис. 4. Общий вид зависимости  $\sigma = f(\tau)$

Приведённый график подразделяется на ряд областей:

- возрастание удельной электропроводности от начального значения ( $\sigma_0$ ) до максимального ( $\sigma_{\text{MAX}}$ ), обусловленного диспергированием коллоидных частиц с образованием  $\text{Na}^+$  и ионизацией компонентов раствора при воздействии НЭМИ ( $\tau < \tau''$ );
- постоянное значение функции, соответствующее величине «насыщения» ( $\sigma_{\text{MAX}}$ ), когда скорость удаления ионов из раствора равна скорости их появления под действием НЭМИ ( $\tau = \tau' - \tau''$ );
- падение удельной электропроводности от максимального значения до минимального ( $\sigma_{\text{MIN}}$ ), связанное с уменьшением носителей зарядов в растворе и некотором «росте» частиц при электродиализе при воздействии НЭМИ ( $\tau > \tau'$ ).

Установлено, что в аналитической форме зависимость изменения удельной электропроводности раствора ЖС при электродиализе с НЭМИ имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_{\text{MAX}} + (\sigma_0 - \sigma_{\text{MAX}}) e^{-\alpha(1-\beta)\tau}, & \tau \leq \tau' \\ \sigma = \sigma_{\text{MIN}} + (\sigma_{\text{MAX}} - \sigma_{\text{MIN}}) e^{-\alpha\beta(\tau-\tau')} (1 + \alpha\beta(\tau-\tau')), & \tau \geq \tau' \\ \tau' = 10/\alpha\beta, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{MAX}}$  и  $\sigma_{\text{MIN}}$  — соответственно максимально и минимально достижимые удельные электропроводности ЖС при электродиализе с НЭМИ, См/м;  $\sigma_0$  — удельная электропроводность исходного раствора ЖС, См/м;  $\tau$  — продолжительность электродиализа, с;  $\tau'$  — время до начала падения удельной электропроводности при электродиализе с НЭМИ, с;  $\alpha$  — коэффициент интенсивности изменения удельной

электропроводности ЖС в зависимости от параметров НЭМИ (мощность и частота),  $c^{-1}$ ;  $\beta$  – коэффициент, учитывающий электрические параметры электродиализной установки (сила тока и доля полезной площади мембраны).

Для адекватной оценки происходящих процессов получена математическая модель кинетики электродиализа ЖС при воздействии НЭМИ в виде системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_K = C_H - \frac{I_0 \eta k}{\sigma_0 n F V} \cdot \frac{S_{ЭЛ}}{S_M} (\sigma_{MAX} \tau - \frac{(\sigma_0 - \sigma_{MAX})}{\alpha(1-\beta)} (e^{-\alpha(1-\beta)\tau} - 1)), \quad \tau \leq \tau' \\ C_K = (C_H - \frac{I_0 \eta k}{\sigma_0 n F V} \cdot \frac{S_{ЭЛ}}{S_M} (\sigma_{MAX} \tau' - \frac{(\sigma_0 - \sigma_{MAX})}{\alpha(1-\beta)} (e^{-\alpha(1-\beta)\tau'} - 1))) \times \\ \quad \times e^{-\alpha \beta \eta \gamma (\tau - \tau')} (1 + \alpha \beta \eta \gamma (\tau - \tau')), \quad \tau \geq \tau', (2) \\ \tau' = \frac{10}{\alpha \beta}; \quad \beta = \frac{I_0}{I_{ПРЕД}} \cdot \frac{S_{ЭЛ}}{S_M}; \quad \gamma = \frac{\sigma_{MAX} - \sigma_{MIN}}{\sigma_{MAX}} \end{array} \right.$$

где  $C_K$  – молярная концентрация ионов натрия в ЖС после электродиализа при воздействии НЭМИ, моль/м<sup>3</sup>;  $C_H$  – молярная концентрация ионов натрия в исходном ЖС, моль/м<sup>3</sup>;  $\tau$  – продолжительность электродиализа, с;  $I_0$  – сила тока на электродах при электродиализе, А;  $\eta$  – коэффициент выхода по току для ионов Na<sup>+</sup>;  $k$  – количество парных ячеек в электродиализаторе;  $n$  – заряд иона натрия;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $V$  – объём ЖС, подвергнутого электродиализу, м<sup>3</sup>;  $S_{ЭЛ}$  – площадь одного электрода, м<sup>2</sup>;  $S_M$  – рабочая площадь мембраны, м<sup>2</sup>;  $I_{ПРЕД}$  – предельная плотность тока, определяемая материалом мембраны, А;  $\gamma$  – коэффициент, учитывающий природу связующего.

Методика расчёта технологических параметров электродиализа жидкого стека при воздействии НЭМИ реализована в разработанной программе «EID.BAS».

Установлено, что электроимпульсно-диализный способ подготовки жидко-стекольного связующего позволяет за 1–3 часа повысить его модуль до 5–7 ед. Гель кремниевых кислот в ЖС, обеднённый ионами натрия, обеспечивает повышение прочности форм в горячем состоянии и улучшение выбиваемости отливок после охлаждения. При этом удаётся достичь прочности форм с пылевидным кварцем при изгибе после вытопки моделей 6,5–8,0 МПа, при температуре 900 °С 5,0–6,0 МПа, остаточную прочность (выбиваемость) 1,2–1,4 МПа.

В третьей главе представлены результаты регулирования процессов формообразования из гипсовых смесей с применением ультразвуковой активации. При исследованиях использовалась масса следующего состава:

гипс высокопрочной марки Г16ША (ГОСТ 125-79)	18–20 % масс.;
динасовый порошок марки ЭД (ГОСТ 1566-71)	15–17 % масс.;
пылевидный кварц марки ПК-3 (ГОСТ 9077-82)	33–35 % масс.;
циклонная пыль шамотного производства (ЦШП)	
с размером зерна 1–10 мкм	3–5 % масс.;
затворитель (0,3 %-ный водный раствор АБФК или АХФС)	26–28 % масс.

Ультразвуковую обработку проводили в ёмкости, дно которой являлось волноводом.

Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что под воздействием ультразвука (УЗ) изменяется коллоидная структура металлофосфатного затворителя. При этом происходит перезарядка частиц с образованием слоя противоионов из  $\text{OH}^-$ , что создаёт условия для возникновения на поверхности мицелл адсорбционно-сольватного слоя из  $e_{\text{aq}}^-$ , препятствующего их агрегации. В результате в 3–4 раза повышается седиментационная устойчивость затворителя. Рефрактометрией выявлено, что обработка УЗ за счёт кавитационных процессов приводит к диспергированию коллоидных частиц. Это снижает вязкость раствора на 30–35 %, улучшает его смачивающую способность в 2,2–2,8 раза и увеличивает прочность форм с использованием активированного УЗ затворителя на 25–30%. Однако, достигаемая прочность форм недостаточна для получения крупногабаритных отливок. Поэтому было предложено воздействовать УЗ непосредственно на гипсовую смесь. Эффективность такого способа подготовки смесей подтверждена экспериментальными исследованиями, результаты которых приведены в табл. 2. Данные представлены при воздействии ультразвука интенсивностью  $20 \text{ кВт/м}^2$ , частотой  $17 \text{ кГц}$ .

Таблица 2

Влияние ультразвуковой обработки гипсовых суспензий  
на свойства смесей и форм

Показатели	Значение показателей			
	без УЗ обра- ботки	после УЗ обработки су- спензий в течение, мин.		
		5	10	20
1. Условная вязкость суспензии по ВЗ-4, с	36–40	25–30	20–24	17–23
2. Интервал схватывания смеси, мин.:				
а) начало, $\tau_{\text{H}}$	18–20	18–20	19–21	20–21
б) конец, $\tau_{\text{K}}$	22–23	24–25	27–28	32–34
3. Прочность форм при сжатии, $\sigma_{\text{сж}}$ , МПа:				
а) после сушки на воздухе в течение 2 ч	2,4–2,6	4,1–4,4	5,3–5,6	3,9–4,1
б) после сушки на воздухе в течение 24 ч	4,0–4,2	6,4–6,6	7,1–7,4	6,0–6,1
в) после прокалки при $800^\circ\text{C}$ в течение 2 часов (в горячем состоянии)	4,5–4,6	8,5–8,6	9,4–9,6	7,3–7,5
4. Поверхностная твёрдость, $H_{\text{П}}$ , ед.:				
а) после сушки на воздухе в течение 2 ч	56–60	62–67	70–75	68–74
б) после сушки на воздухе в течение 24 ч	65–70	75–78	86–90	84–87
5. Осыпаемость, %	0,20	0,14	0,10	0,11

Таким образом, обработка УЗ снижает вязкость гипсовых суспензий, увеличивает время конца схватывания и мало изменяет момент начала затвердевания смесей, способствует повышению прочностных свойств форм и уменьшению их осыпаемости. При этом снижение вязкости позволяет улучшить качество отпечатка тонкорельефных, сложнопрофильных моделей, а возрастание прочности – его сохранению. Кроме того, быстрое нарастание физико-механических характеристик форм позволяет сократить время их выдержки до дальнейшего манипулирования.

Установлен механизм формообразования из гипсовых смесей в ультразвуковом поле. При воздействии УЗ происходит ионизация и диспергирование коллоидных частиц компонентов за счёт появления в суспензии развитой акустической кавитации. Увеличение удельной поверхности частиц снижает температуру мулитообразования и повышает тем самым прочность форм при высоких температурах. На основании результатов рентгенофазового и дериватографического анализов установлено, что при использовании ультразвука при подготовке формовочных масс с ЦШП процесс мулитообразования начинается при 750–800 °С. На рис. 5 представлены дифрактограммы прокалённых гипсовых смесей.

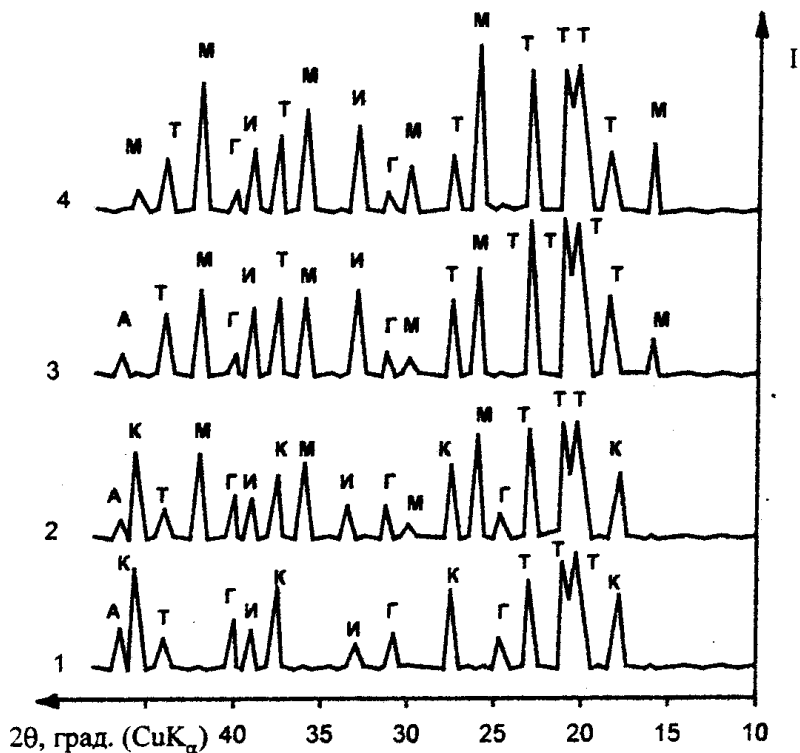


Рис. 5. Дифрактограммы гипсовых смесей, прокалённых в течение 4 ч: 1, 3 – исходная смесь, прокалённая соответственно при 800 °С и 900 °С; 2, 4 – смесь, обработанная УЗ и прокалённая соответственно при 800 °С и 900 °С;

Г – гипс, И – известь, М – муллит, Т – тридимит, К – кварц, А –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Выявлена возможность управления процессом дегазации самотвердеющих гипсовых смесей в ультразвуковом поле. Это обеспечивается наличием УЗ кавитации, вызывающей укрупнение пузырьков и их всплытие, и акустических течений, способствующих их равномерному распределению по объёму жидкости. При этом с увеличением интенсивности и уменьшением частоты ультразвука возрастает роль кавитационных процессов и, следовательно, усиливается дегазирующая

ший эффект. При высокой частоте и низкой интенсивности УЗ преобладающее место имеют акустические течения, обеспечивающие равномерное распределение воздушных пузырьков в самотвердеющей смеси.

Особенностью процесса дегазации гипсовых суспензий в ультразвуковом поле является её «разжижение» во время обработки УЗ и резкое повышение вязкости при твердении смеси. В результате проведённых исследований получена аналитическая зависимость вязкости от времени:

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = \eta_0, \quad \tau \leq \tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}} \\ \eta = \eta_0 e^{-K_1(\tau - \tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}})}, \quad \tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}} \leq \tau \leq \tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}} \\ \eta = \eta_0 e^{-K_1(\tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}} - \tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}})}, \quad \tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}} \leq \tau \leq \tau_{\text{H}} \\ \eta = \eta_0 e^{-K_1(\tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}} - \tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}})} \cdot e^{-K_2(\tau - \tau_{\text{H}})}, \quad \tau_{\text{H}} \leq \tau \end{array} \right. \quad (3)$$

где  $\eta_0$  – исходная динамическая вязкость смеси, Па·с;  $\tau$  – момент времени после затворения смеси, с;  $\tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}}$ ,  $\tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}}$ ,  $\tau_{\text{H}}$  – моменты времени после затворения формовочной массы, соответствующие началу и концу обработки УЗ, началу схватывания смеси, с;  $K_1$  – коэффициент интенсивности изменения динамической вязкости в зависимости от параметров воздействия УЗ, с<sup>-1</sup>;  $K_2$  – коэффициент интенсивности изменения динамической вязкости в зависимости от состава смеси, с<sup>-1</sup>.

Для адекватной оценки кинетики дегазации самотвердеющих смесей в ультразвуковом поле получена математическая модель:

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \frac{2}{9} g \frac{(\rho_{\text{С}} - \rho_{\text{Г}})}{\eta_0} \cdot \left( r^2 (\tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}} + \frac{1}{K_1} (e^{K_1(\tau_{\text{P}} - \tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}})} - 1)) + \right. \\ \quad \left. + R^2 \cdot e^{K_1(\tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}} - \tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}})} (\tau_{\text{H}} - \tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}} + \frac{1}{K_1} (1 - e^{K_1(\tau_{\text{P}} - \tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}})}) + \frac{1}{K_2} (1 - e^{-K_2(\tau_{\text{K}} - \tau_{\text{H}})}) \right) \\ R = \frac{0,4}{f} \cdot \left( 1 - \frac{(P_{\text{ВНЕШ}} + P_{\text{СТ}})}{P_{\text{УЗ}}} \right) \cdot \sqrt{\frac{P_{\text{УЗ}}}{\rho_{\text{С}}}}, \\ P_{\text{УЗ}} = \sqrt{\frac{2N\rho_{\text{С}}c}{S}} = \sqrt{2I\rho_{\text{С}}c}, \\ P_{\text{УЗ}} \geq P_{\text{ВНЕШ}} + P_{\text{СТ}} + \frac{4\sigma}{3r} \sqrt{\frac{2\sigma}{3r \cdot (P_{\text{ВНЕШ}} + P_{\text{СТ}} + \frac{2\sigma}{r})}}, \end{array} \right. \quad (4)$$

где  $h$  – высота подъёма газового пузырька в самотвердеющей смеси в УЗ поле, м;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\rho_{\text{С}}$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{Г}}$  – плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  – начальный радиус пузырька, м;  $R$  – радиус кавитационного пузырька, м;  $f$  – частота ультразвука, Гц;  $P_{\text{ВНЕШ}}$  – внешнее давление над формой, Па;  $P_{\text{СТ}}$  – гидростатическое давление, Па;  $P_{\text{УЗ}}$  – амплитуда ультразвукового давления, Па;  $N$  – мощность ультразвукового поля, Вт;  $c$  – скорость распространения ультразвука в среде, м/с;  $S$  – площадь излучающей поверхности, м<sup>2</sup>;  $I$  – интенсивность ультразвука, Вт/м<sup>2</sup>;  $\tau_{\text{P}}$ ,  $\tau_{\text{ОБР}}^{\text{H}}$ ,  $\tau_{\text{ОБР}}^{\text{K}}$ ,  $\tau_{\text{H}}$ ,  $\tau_{\text{K}}$  – моменты времени после затворения формовочной массы, соответствующие расширению кавита-

ционной полости, началу и концу обработки УЗ, началу и концу схватывания смеси,  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ», Дж/м<sup>2</sup>.

Учитывая, что ультразвуковое воздействие позволяет управлять процессом всплывания газовых пузырьков и их распределением по высоте суспензии, были разработаны способы подготовки крупногабаритных форм с применением УЗ технологии.

Установлено, что при изготовлении форм по Сарасо-process наибольшая степень дегазации крупногабаритных форм достигается при использовании вакуумно-ультразвуковой обработки. Её высокая эффективность обеспечивается разжижением суспензии при воздействии УЗ и имеющими место акустическими явлениями. При этом за счёт кавитационного эффекта удаётся удалить газовые включения размером не менее  $10^{-6}$  м, а акустические течения обеспечивают вывод пузырьков из поднутрений и «карманов» сложнопрофильных, тонкорельефных моделей. В результате достаточно проводить дегазацию гипсовых суспензий в один этап: после заливки суспензии в опку с моделью.

Выявлена возможность применения ультразвука для создания капиллярно-пористой структуры форм при изготовлении их по Sulzer-process. При этом за счёт барботажа смеси сжатым воздухом удаётся добиться требуемой её газонасыщенности, а последующей ультразвуковой обработкой – равномерного распределения во всём объёме воздушных пузырьков. Учитывая самотвердеющий характер гипсовых смесей, дисперсные газовые включения в суспензии образуют развитую капиллярно-пористую структуру форм.

Наличие пористой структуры позволяет компенсировать общее изменение размеров форм при нагреве до температуры их сушки. Это подтверждено дилатометрическими кривыми (рис. 6), снятыми на дилатометре «PAULIK». Такой эффект особенно актуален при использовании смесей без ЦПШП, когда расширение образцов, связанное с полиморфным превращением в динасе кристобалита и тридимита, недостаточно компенсируется усадкой гипса (смесь «Ultra-vest»).

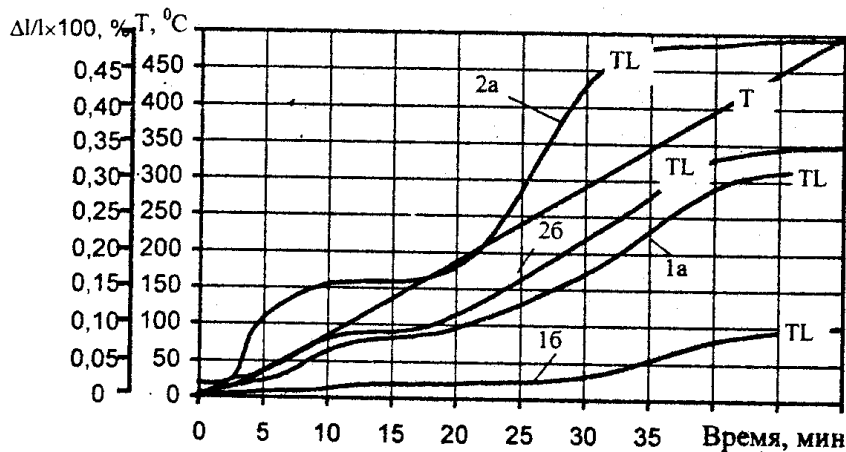


Рис. 6. Дилатометрия гипсовых смесей:

1 – смесь с ЦПШП, 2 – смесь «Ultra-vest»;

а – без обработки, б – с барботажно-ультразвуковой обработкой

Формы, изготовленные с применением барботажно-ультразвуковой обработки, имеют коэффициент термического линейного расширения в интервале температур 20–300 °С равный  $(0,09–0,11) \times 10^{-5}$  1/град., газопроницаемость 100–110 ед. Стабильность размеров форм при нагреве повышает геометрическую точность тонкорельефных, сложнопрофильных отливок. Кроме того, ультразвуковое воздействие, способствуя диспергированию структуры, обеспечивает прочность форм при сжатии после сушки (200 °С в течение 4 часов) в пределах 5,2–5,7 МПа.

На основании установленных закономерностей и разработанной модели ультразвуковой дегазации (4) созданы методики расчёта оптимальных технологических параметров вакуумно-ультразвуковой дегазации и барботажно-ультразвуковой обработки самотвердеющих смесей на гипсовом связующем и реализованы в программе «UZ.bas».

В четвёртой главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний и освоения разработанных технологических процессов подготовки этилсиликатных и жидкостекольных связующих для литья чугунов и бронз, вакуумно-ультразвукового способа изготовления форм на гипсовом связующем в производстве крупногабаритных художественных отливок из латуней и бронз по выплавляемым моделям и барботажно-ультразвуковой обработки самотвердеющих смесей для создания капиллярно-пористой структуры при получении сложных отливок из алюминиевых сплавов по резиновым вытяжным моделям. Установлено, что применение разработанных технологических процессов в производстве сложнопрофильных отливок позволяет на 40–60 % уменьшить их брак, значительно улучшить качество тонкорельефной поверхности, снизить себестоимость литья на 25–30 %.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработанные способы электроимпульсной (НЭМИ) активации процесса гидролиза этилсиликата без органических растворителей, электродиализа жидкого стекла и ультразвуковая обработка гипсовых формовочных масс повышают уровень физико-механических свойств форм и обеспечивают получение качественных отливок из чёрных и цветных металлов литьём по выплавляемым и резиновым вытяжным моделям.

2. Электроимпульсное воздействие в 2,0–2,5 раза ускоряет процесс гидролиза этилсиликата без органических растворителей, что обусловлено появлением в гидролизате атомов Н и радикалов ОН, которые являются химически активными частицами. ИК-спектроскопией зафиксировано также повышение степени гидролиза этилсиликата и интенсификация поликонденсационных процессов в готовом связующем.

3. Установлены оптимальные параметры НЭМИ: удельная мощность –  $N = 550 \dots 650$  МВт/м<sup>3</sup>, частота –  $f = 800 \dots 1200$  Гц, продолжительность обработки – до момента ввода разбавителя.

4. Регулирование поликонденсационных процессов в гидролизованных под действием НЭМИ растворах этилсиликата (ГРЭТС) может быть осуществлено разбавлением гидролизата 3–5 %-ным водным раствором высокомолекулярных



ПАВ (поливиниловый спирт или карбоксиметилцеллюлоза натриевая) в сочетании с разработанным кондуктометрическим способом определения момента ввода разбавителя. При этом зафиксировано увеличение живучести ГРЭС в 4–5 раз и повышение газопроницаемости керамических форм и стержней в 3–4 раза.

5. Повышение термочности форм достигается при проведении гидролиза этилсиликата водными растворами солей алюминия ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) при непрерывном воздействии НЭМИ. Методом ИК-спектроскопии, дериватографическим и рентгеноструктурным анализами определено, что температура кристаллизации муллита в гелях, полученных указанным способом, понижается до температур прокаливания форм (900–1000 °С). В результате в 2,0–2,5 раза увеличивается термочность керамических форм.

6. ИК-спектроскопией и рефрактометрией установлено, что при электроимпульсном воздействии на жидкое стекло происходит диспергирование коллоидной структуры с увеличением в интермицеллярном слое ионов  $\text{Na}^+$ . В результате удаётся ускорить электродиализ жидкого стекла в 2–3 раза. При этом зафиксировано сохранение агрегативной устойчивости коллоидной системы, что объясняется образованием на поверхности мицелл адсорбционно-сольватного слоя из  $\text{OH}_{\text{aq}}^-$ , являющихся продуктом радиолиза воды.

7. Методом ИК-спектроскопии определено, что под воздействием ультразвука (УЗ) изменяется коллоидная структура металлофосфатного затворителя гипсовых смесей. При этом происходит диспергирование и перезарядка частиц с образованием слоя противоионов из  $\text{OH}^-$ , что создаёт условия для возникновения на поверхности мицелл адсорбционно-сольватного слоя из  $e_{\text{aq}}^-$ , препятствующего их агрегации. В результате в 3–4 раза повышается седиментационная устойчивость затворителя, улучшается его пропитывающая способность и на 25–30 % увеличивается прочность гипсовых форм с использованием активированного УЗ затворителя.

8. Установлено, что УЗ обработка в течение 7–13 минут интенсивностью  $I = 18 \dots 20 \text{ кВт/м}^3$ , частотой  $f = 15 \dots 18 \text{ кГц}$  приводит к ионизации и диспергированию коллоидных частиц компонентов гипсовой формовочной смеси. Зафиксировано снижение вязкости суспензии в 1,5–1,7 раза, повышение прочности форм в 1,9–2,0 раза и уменьшение их осыпаемости в 1,8–1,9 раз.

9. Получены математические модели кинетических закономерностей процессов электродиализа при воздействии НЭМИ и ультразвуковой дегазации самотвердеющих формовочных масс. На их основании разработаны программы для расчёта на ЭВМ оптимальных технологических параметров рассмотренных процессов.

10. Разработанные электроимпульсные способы получения этилсиликатных и жидкостекольных связующих и ультразвуковые технологии изготовления гипсовых форм прошли опытно-промышленные испытания и освоены на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск) при производстве крупногабаритных сложнопрофильных отливок. Анализ литья показал снижение в 3–4 раза брака, на 25–30 % трудоёмкости и себестоимости производства. Годовой экономический эффект от использования электроимпульсных и ультразвуковой технологий составил 2 млн. руб. (в ценах 2002 г.).

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Дубровин В.К., Ивочкина О.В. Подготовка этилсиликатных связующих под действием несинусоидальных электромагнитных импульсов // Тез. докл. IV съезда литейщиков России. – М.: Радуница, 1999. – С. 271–273.
2. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Ермаков И.Н., Ивочкина О.В. Электрофизическое регулирование свойств формовочных материалов в точном литье // Сб. тр. V съезда литейщиков России/ М.: Радуница, 2001. – С. 320–322.
3. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Романов В.А., Ивочкина О.В. Барботажно-ультразвуковая обработка гипсовых смесей в точном литье // Литейное производство. – 2001. – № 1. – С. 24–25.
4. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Крымский В.В., Ивочкина О.В. Новые электрофизические методы активации материалов и процессов в точном литье // Тр. Междунар. форума по проблемам науки, техники и образования. – М.: Академия наук о земле, 2000. – С. 83–85.
5. Знаменский Л.Г., Ивочкина О.В., Кулаков Б.А. Мощные электроимпульсные поля в подготовке ЭТС связующих для точного литья // Тр. Междунар. форума по проблемам науки, техники и образования. – М.: Академия наук о земле, 2001. – С. 73–75.
6. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Крымский В.В., Ивочкина О.В., Ермаков И.Н. Электроимпульсная обработка жидкого стекла и суспензий в точном литье // Известия вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 3. – С. 52–54.
7. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Ивочкина О.В. Электроимпульсная активация гидролиза этилсиликата в точном литье // Известия вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 5. – С. 37–39.
8. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Ивочкина О.В. Электроимпульсно-диализная обработка жидкого стекла в точном литье // Известия вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 11. – С. 49–51.
9. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Ивочкина О.В. Физико-химическое регулирование процесса поликонденсации этилсиликатных связующих // Известия вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 1. – С. 46–49.
10. Наносекундные электромагнитные импульсы и их применение / Под ред. В.В. Крымского. – Челябинск: Изд-во Татьяна Лурье, 2001. – 110 с.
11. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Ивочкина О.В., Ермаков И.Н. Ультразвуковая технология изготовления гипсовых форм в точном литье // Тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф. «Машиностроение-99». – Челябинск: ЮЖУРАЛЭКСПО, 1999. – С. 77–78.
12. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Ивочкина О.В., Ермаков И.Н. Электромагнитно-импульсная обработка материалов в точном литье // Межрегион. сб. науч. тр. «Теория и технология металлургического производства». – Магнитогорск: МГТУ, 2001. – С. 109–112.
13. Ивочкина О.В., Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А. Электрон-радикальный механизм активации этилсиликатных связующих // Межрегион. сб. науч. тр. «Литейные процессы». – Магнитогорск: МГТУ, 2002. – С. 161–166.

14. Ивочкина О.В., Знаменский Л.Г., Дубровин В.К., Кулаков Б.А. Основы физико-химического регулирования процессов формообразования в точном литье // Материалы I Междунар. научн.-техн. конф. «Генезис, теория и технология литых материалов». – Владимир: ВГУ, 2002. – С. 193–196.

15. Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Крымский В.В., Ивочкина О.В. Закономерности электронно-ионной подготовки связующих в точном литье // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». Выпуск 1. – 2001. – № 2. – С. 115–118.

16. Патент № 2162762. Способ приготовления смеси для изготовления гипсовых форм и стержней при производстве отливок из цветных сплавов / Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Романов В.А., Ивочкина О.В. // Бюл. – 2001. – № 4.

17. Патент РФ № 2163524. Способ приготовления смеси для изготовления форм и стержней на гипсовом связующем при производстве отливок из цветных и драгоценных сплавов / Знаменский Л.Г., Кулаков Б.А., Ивочкина О.В. // Бюл. – 2001. – № 6.

18. Патент РФ № 2163854. Смесь для изготовления форм и стержней на гипсовом связующем при производстве отливок из цветных и драгоценных сплавов / Ивочкина О.В., Знаменский Л.Г., Дубровин В.К. и др. // Бюл. – 2001 – № 7.

Соискатель



О.В. Ивочкина

Издательство Южно-Уральского государственного университета

---

ИД № 00200 от 28.09.99. Подписано в печать 23.10.2002.  
Формат 60\*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1.  
Тираж 100 экз. Заказ 274 / 430.

---

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.