

05.16.04  
А 727

Контрольный  
экземпляр

На правах рукописи



**Антошкина Елизавета Григорьевна**

**ПРОТИВОПРИГАРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ  
АБРАЗИВНОГО И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВ  
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТАЛЬНЫХ И ЧУГУННЫХ ОТЛИВОК**

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре «Общая химия» ГОУ ВПО Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор  
Смолко Виталий Анатольевич

Официальные оппоненты – доктор технических наук, профессор  
Кулаков Борис Алексеевич,  
кандидат технических наук  
Московенко Анатолий Михайлович.

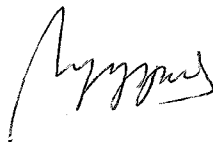
Ведущая организация – ОАО «ЧТЗ–Уралтрак» (г. Челябинск)

Защита состоится 27 мая 2008 г., в 11-00 часов, в аудитории 201 главного корпуса на заседании диссертационного совета Д 212.298.06 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» по адресу 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Щуров И.А.

**Актуальность работы.** Главной задачей литейного производства, как основной заготовительной базы машиностроения, остается снижение трудовых, материальных и энергетических затрат и получение качественных отливок с чистой от пригара поверхностью. Затраты на исправление дефектов поверхности отливок, получаемых в разовых песчаных формах, составляют 40 – 60% от общего объема трудоемкости их изготовления, что обусловлено недостаточным качеством литейных форм и стержней. Для борьбы с пригаром самым распространенным и действенным способом является нанесение противопригарных покрытий на поверхность литейных форм и стержней.

Традиционно в составах противопригарных покрытий в качестве наполнителей для мелких отливок используется молотый кварцевый песок (маршалит), а для крупных – высокоогнеупорные и химически инертные к металлическому расплаву материалы (цирконовый концентрат, дистен-силлиманит, электрокорунд и др.), которые при высокой стоимости узко ориентированы в основном на профилактику конкретного вида пригара (термический, химический, механический), что не всегда эффективно. Однако, несмотря на тенденцию к применению эффективных противопригарных покрытий повышенного качества из дорогостоящих материалов, изыскание новых, дешевых, недефицитных огнеупорных материалов в России остается важной задачей повышения качества поверхности отливок. В этом случае грамотный выбор материала может обеспечить не только комплексное предотвращение пригара, но и способствовать решению таких насущных проблем современного производства, как рециклинг и утилизация отходов, расширение сырьевой базы и экологические проблемы.

**Цель работы.** Целью работы является разработка новых противопригарных покрытий на основе отходов абразивного и металлургического производств, обеспечивающих получение качественных стальных и чугуновых отливок.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

– с целью прогнозирования формирования адгезионно-когезионной связи противопригарного покрытия с формовочной и стержневой смесью исследовать структуру, морфологические особенности строения поверхности формовочных кварцевых песков различных месторождений России. Провести микрохиманализ аутигенных пленок и поверхности зерен естественных, обогащенных и регенерированных песков, определить концентрацию активных (кислотно-основных) центров и установить их распределение на поверхности зерен кварца.

– теоретически и экспериментально обосновать возможность применения отходов абразивного и металлургического производств в качестве огнеупорных наполнителей в составе противопригарных покрытий.

– с целью управления физико-механическими свойствами при изготовлении противопригарных красок изучить структуру и особенности строения наиболее употребляемых и перспективных месторождений бентонитовых и каолиновых глин России и стран Запада, их микрохиманализ, полиморфные превращения, набухаемость, температуры дегидратации и деструкции.

– исследовать физико-химические процессы на границе металла с формой и металла с противопригарным покрытием с целью выявления термодинамических

параметров и условий, приводящих к образованию пригара.

– разработать составы противопригарных покрытий на основе отходов абразивного и металлургического производств, установить реологические свойства противопригарных красок и провести их электронно-микроскопический, термогравиметрический, рентгенофазовый анализы в исходном и отвержденном состоянии.

– провести опытно-промышленные испытания разработанных составов противопригарных покрытий при изготовлении стальных и чугунных отливок и установить анализом состав новообразований, формирующихся на границе раздела фаз при взаимодействии металла отливки с противопригарным покрытием.

**Научная новизна работы.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена совокупность научных положений по разработке и созданию противопригарных покрытий на основе отходов абразивного и металлургического производств с заданными физико-механическими свойствами при изготовлении стальных и чугунных отливок.

В том числе:

1. Выявлены структурные и морфологические особенности строения поверхности кварцевых песков различных месторождений России, используемых для изготовления литейных форм, стержней и противопригарных покрытий. Установлен химический состав аутигенных пленок и поверхности зерен естественных, обогащенных и регенерированных песков.

2. Определена количественная концентрация активных (кислотно-основных) центров Льюиса и Бренстеда и установлено их распределение на поверхности зерен естественных и обогащенных кварцевых песков.

3. Электронно-микроскопическим, петрографическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым анализом определена структура, минералогический, химический состав отходов абразивного и металлургического производств, выявлены их термические превращения. Установлена возможность применения отходов абразивного и металлургического производств в качестве огнеупорных наполнителей в составе противопригарных покрытий.

4. Выявлены структурные и морфологические особенности строения поверхности формовочных глин России и зарубежных бентонитов, применяемых в качестве связующих формовочных, стержневых смесей и в противопригарных покрытиях.

5. Разработана методика исследования и определена набухаемость глин различного месторождения.

6. Проведен термодинамический анализ, показывающий вероятность протекания физико-химических процессов на границе металла с литейной формой и металла с разработанным противопригарным покрытием.

7. Электронно-микроскопическим, рентгенофазовым анализом определен состав новообразований на границе металла отливки с покрытием и его влияние на процессы пригарообразования.

**Практическая ценность работы.** Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволили разработать составы противопригарных покрытий на основе отходов абразивного и металлургического производств для стальных и чугунных отливок. Противопригарные покрытия с применением в качестве

наполнителя регенерированного продукта абразивного производства прошли опытно-промышленные испытания в фасонно-литейном цехе ОАО «Челябинский металлургический комбинат», которые показали положительные результаты и рекомендованы к внедрению в производство стальных и чугуновых отливок массой до 200 кг.

**Достоверность и обоснованность результатов работы** обеспечена использованием современного оборудования, сертифицированных средств измерения, положительными опытно-промышленными испытаниями разработанных составов противопопригарных покрытий. В исследованиях использовался комплекс физико-химических методов: фотоколориметрия, дифференциально-термический, петрографический, рентгенофазовый, ИК-спектроскопический, рентгеноструктурный, микрохиманализ, при этом противоречия известным физическим и физико-химическим представлениям не установлены.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты диссертации опубликованы в 9 статьях, из них – 2 в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на международной научно-практической конференции «Снежинск и наука – 2006. Трансфер технологий, инноваций, современные проблемы атомной отрасли», г. Снежинск (2006 г.), на VII съезде литейщиков (г. Новосибирск, 2005 г.), в ходе работы XXVI Российской школы по проблемам науки и технологии, г. Миасс (2006 г.). Результаты работы докладывались на ежегодных научно-технических конференциях преподавателей и сотрудников Южно-Уральского государственного университета (2004 – 2008 гг.).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 160 наименований. Работа содержит 191 страницу машинописного текста, в том числе 102 рисунка и 50 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы, определены задачи исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** рассмотрены условия возникновения пригара и показано, что самым распространенным и действенным способом борьбы с пригаром на средних и крупных отливках является нанесение противопопригарных покрытий на поверхность форм и стержней. Проанализирована известная классификация противопопригарных покрытий, рекомендации по выбору исходных материалов и технологии их приготовления, основные характеристики покрытий, составы традиционно применяемых покрытий для стального и чугунового литья. Исходя из этого, сформулирована цель и определены задачи исследования.

**Во второй главе** представлены результаты исследования поверхности и микрохиманализ формовочных кварцевых песков, являющихся основным ингредиентом разовых песчаных форм, широко используемых в настоящее время для производства отливок.

Исследованиями установлено, что решающую роль в образовании химических связей, адгезионно-когезионных контактов при формировании прочности формовочных, стержневых смесей и противопопригарных покрытий оказывают не только

минералогический состав, содержание глинистой составляющей и других примесей, но и морфологические особенности поверхности зерен песка, их поверхностная энергия, состав аутигенных пленок, наличие активных центров, трещин, блоков, вакансий, дефектов кристаллической решетки.

Для исследования состояния поверхности зерен кварцевого песка, определения на ней количества адсорбционных слоев молекул воды, групп ОН, активных центров Льюиса и Бренстеда, распределения химических элементов в аутигенных пленках были использованы электронные микроскопы РЭМ-200, РЭМ-100У с рентгеновским микроанализатором, растровый электронный микроскоп «JEOL» JSM-6460 LV, ИК-спектрофотометр «Spectrum» ИК-75, а также спектрофотометр СФ-26.

С помощью электронно-микроскопических исследований был установлен химический состав аутигенных пленок и поверхности кварцевых зерен естественных, обогащенных и регенерированных песков. Для исследования были выбраны кварцевые пески наиболее используемых месторождений России: Люберецкого, Басьяновского, Балашейского, Кичигинского, Нижне-Увельского, Игирминского, Нижне-Ингашского и др. (табл. 1).

Таблица 1

Микрохиманализ поверхности кварцевых песков различных месторождений России

Месторождение песка	Содержание элементов, мас. %									
	O	Si	Al	K	Na	Mg	Ca	Ti	Fe	Zr
Люберецкое	63,1–	32,5–	0,7–	0,11–	–	0,08–	0,05–	0,02–	0,3–	–
	66,2	34,7	1,2	0,16		0,12	0,10	0,04	0,6	
Балашейское	64,3–	30,1–	1,1–	0,15–	–	0,25–	–	–	0,6–	–
	67,8	32,5	1,8	0,28		0,31			0,8	
Игирминское	61,0–	27,5–	3,2–	0,14–	0,21–	0,27–	0,13–	–	1,1–	0,30–
	67,2	29,6	4,8	0,74	0,26	0,58	0,18		1,6	1,25
Нижне-Увельское	62,8–	28,4–	2,2–	0,22–	–	0,23–	0,28–	–	1,4–	–
	67,3	30,2	4,1	0,43		0,31	0,39		1,8	
Басьяновское	63,4–	28,1–	1,9–	0,46–	–	0,13–	0,18–	–	1,1–	–
	68,1	31,4	2,7	0,59		0,17	0,23		1,5	
Кичигинское	59,1–	30,8–	4,2–	0,24–	–	0,24–	–	0,22–	1,2–	–
	63,1	33,3	5,1	0,33		0,27		0,27	1,6	
Нижне-Ингашское	61,4–	23,2–	3,3–	0,59–	0,11–	0,31–	0,11–	0,10–	0,8–	1,62–
	69,8	26,5	4,3	0,72	0,37	0,49	0,25	0,23	1,5	4,28

Применяя спектральный микрохиманализ поверхности зерен кварцевых песков и аутигенных пленок на их поверхности, было обнаружено более десяти химических элементов, включающих Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Ti, Zn, Zr. При этом установлено, что Al, Fe, K, Mg относятся к числу постоянно присутствующих в кварце примесей, независимо от генезиса месторождений. Элементы Na, Ca, Ti, Zn, Zr не являются постоянными примесями, а их наличие зависит от условий формирования месторождения.

Из полученных результатов спектрального микрохиманализа видно, что минимальное количество постоянных примесей обнаружено на зернах кварцевого песка Люберецкого месторождения, а наибольшее на зернах кварцевых песков Кичигинского, Нижне-Увельского, Нижне-Ингашского месторождений.

Электронно-микроскопические исследования обогащенных кварцевых песков показали, что после обогащения на поверхности кварцевых зерен не только сокращается количество аутигенных пленок (рис. 1), но и уменьшается содержание Al, Fe, Ti, K, Mg, Ca. На поверхности зерен обогащенного песка Басьяновского месторождения марки 2K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O<sub>2</sub> содержание химических элементов составило, в среднем: Mg до 0,1%, Ca – до 0,1%, K – 0,21...0,27%, Fe – 0,5...0,8%, Al – 0,9...1,3%, Si – 38,8...40,2%, остальное кислород.

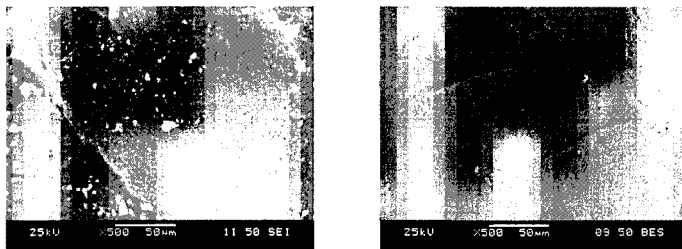


Рис. 1. Поверхность природного и обогащенного песка Кичигинского месторождения марки 2K<sub>3</sub>O<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

После обогащения на поверхности зерен природного песка Кичигинского месторождения марки 2K<sub>3</sub>O<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было обнаружено, в среднем: Mg до 0,1%, K – до 0,2%, Ti – 0,11...0,16%, Fe – 0,6...0,8%, Al – 2,2...2,8%, Si – 40,6...42,4%, остальное кислород.

Ввиду истощения ряда крупных месторождений песков групп O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, актуальным, а иногда и основным способом получения смесей с высокими технологическими и служебными свойствами при изготовлении качественных отливок является регенерация отработанных песков.

Проведены электронно-микроскопические исследования отработанных формовочных песков Кичигинского месторождения марки 2K<sub>3</sub>O<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутых механической и термомеханической регенерации.

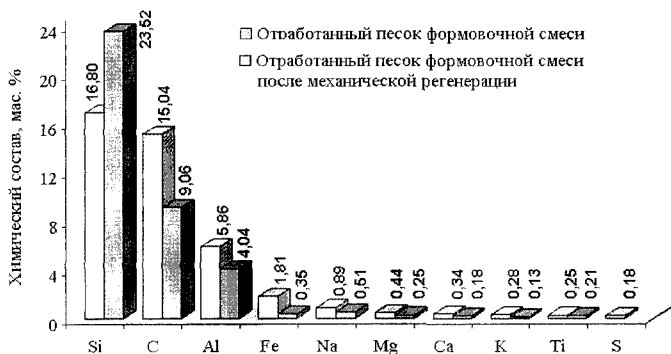


Рис. 2. Сравнительный микрохиманализ поверхности отработанного формовочного песка в исходном состоянии и после механической регенерации

Установлено, что после механической регенерации отработанного формовочного песка Кичигинского месторождения на его поверхности значительно уменьшилось содержание S, количество Si увеличилось в среднем с 16,8 до 23,5%, содержа-

ние углерода в среднем снизилось с 15,0 до 9,1%, снизилось также количество примесей (Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti), существенно влияющих на качество поверхности отливок, что свидетельствует об уменьшении глинистой составляющей (рис. 2).

В результате термомеханической регенерации отработанного формовочного песка Кичигинского месторождения содержание Si в среднем увеличилось с 16,8 до 31,6%, а содержание углерода в среднем снизилось с 15,0 до 3,2% по сравнению с исходным песком, снижается также содержание элементов глинистой составляющей (рис. 3).

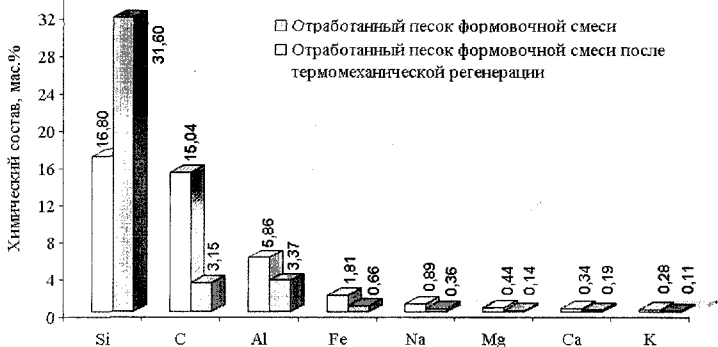


Рис. 3. Сравнительный микрохиманализ поверхности отработанного формовочного песка в исходном состоянии и после термомеханической регенерации

Из полученных результатов следует, что после термомеханической обработки полученный регенерат по качеству соответствует свежему песку Кичигинского месторождения марки  $2K_3O_2O_3$ , что позволяет использовать его при производстве форм и стержней из песчано-глинистой смеси или применять для освежения смесей.

Анализ ИК-спектров исследуемых кварцевых песков показал, что на поверхности кварца доминирующими являются пять типов группировок: первая – изолированные группы  $OH^-$  ( $\nu_{OH^-} = 3750 \text{ см}^{-1}$ ), которые составляют примерно 20 – 25% гидроксидов поверхности; вторая – парные группы  $OH^-$ , принадлежащие либо одному и тому же, либо соседним атомам Si (примерно 25 – 30%); третья – группы  $OH^-$ , состоящие из трех и более соединенных гидроксидов ( $\nu_{OH^-} = 3660 \text{ см}^{-1}$ ) примерно 40 – 45%; четвертая – прочно связанные молекулы воды ( $\nu_K = 3550 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_B = 1620 - 1630 \text{ см}^{-1}$ ); пятая – слабо связанные водородной связью молекулы воды ( $\nu_K = 3400 - 3450 \text{ см}^{-1}$ ).

Термогравиметрические исследования на дериватографе системы Паулик-Эрден показали, что в первую очередь с поверхности удаляются группы молекул воды пятого типа, температура дегидратации  $T_d = 350-400 \text{ К}$ , затем четвертого  $T_d = 500-600 \text{ К}$ . При температуре  $T_d > 500 \text{ К}$  на поверхности остаются в основном гидроксильные группы  $OH^-$ . Наиболее термостойчивыми являются одиночные гидроксилы  $OH^-$  первого типа, концентрация которых не меняется до  $T_d = 700 \text{ К}$ .

Спектрофотометрическим методом адсорбции 20 индикаторов была определена количественная концентрация активных (кислотно-основных) центров Льюиса



и Бренстеда и установлено их распределение на поверхности зерен естественных и обогащенных кварцевых песков. При обогащении естественного кварцевого песка Кичигинского месторождения марки  $2K_3O_2O_3$  наблюдается удаление аутигенных пленок с его поверхности, что приводит к изменению энергетического состояния поверхности кварца, которое выражается в перераспределении кислотно-основных центров и увеличении их концентрации (рис. 4). Это объясняется тем, что при обогащении происходит обнажение активных поверхностных центров кристаллических поверхностей, обладающих адсорбционными, химическими, электрическими и каталитическими свойствами.

Увеличение концентрации кислотно-основных центров на поверхности обогащенных кварцевых песков приводит к повышению адгезионной прочности связующего с кварцевым наполнителем и обеспечивает образование более прочных адгезионно-когезионных связей при нанесении противопопригарных покрытий на поверхность литейных форм и стержней, а также при структурировании и формировании технологических физико-механических свойств формовочных и стержневых смесей.

Проведенные исследования позволили установить, что поверхность зерен кварцевых песков неоднородна по химическому составу и распределению кислотно-основных центров, аутигенные пленки прочно связаны с поликристаллическими зернами песков и, в зависимости от их генезиса, имеют различный количественный и качественный состав. Наличие и состав аутигенных пленок на поверхности зерен кварцевого песка оказывают влияние на формирование прочности формовочных смесей и на прочность сцепления противопопригарного покрытия с формовочной и стержневой смесью.

**В третьей главе** приведены результаты исследования состава, структуры и свойств отходов абразивного и металлургического производств и возможность их применения в качестве огнеупорных наполнителей в противопопригарных покрытиях.

Электронно-микроскопическим, петрографическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым анализами были исследованы: регенерированный продукт абразивного производства (г. Кыштым, ОАО «Кыштымской абразивный завод», ОСТ 2МТ-79-3/88, марка 12АРК), высокоглиноземистый шлак алюмотермического производства хромовых соединений (г. Новотроицк, «Новотроицкий завод хромовых соединений»), шлак от производства лигатур для титана и его сплавов (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., ОАО «Уралредмет») с целью прогнозирования их свойств в качестве огнеупорных наполнителей в составе противопопригар-

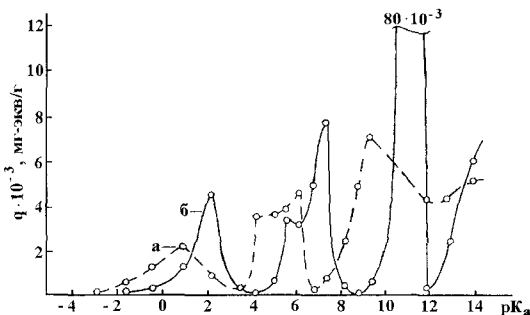


Рис. 4. Распределение кислотно-основных центров на поверхности природного (а) и обогащенного (б) кварцевого песка Кичигинского месторождения марки  $2K_3O_2O_3$

ных покрытий. Химический состав исследуемых огнеупорных наполнителей противопригарных покрытий приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав огнеупорных наполнителей противопригарных покрытий

Составляющие	Содержание, мас. %	Составляющие	Содержание, мас. %
Регенерированный продукт абразивного производства			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,0 – 68,0	MgO	0,6 – 0,8
SiO <sub>2</sub>	18,0 – 20,0	CaO	0,5 – 0,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0 – 6,0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08 – 0,16
TiO <sub>2</sub>	1,4 – 1,7	п.п.п.	Остальное
Шлак алюмотермического производства хромовых соединений			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,0 – 88,0	Na <sub>2</sub> O	0,5 – 1,5
CaO	4,7 – 10	SiO <sub>2</sub>	0,37 – 0,55
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0 – 9,0	MgO	0,1 – 0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 – 2,0	п.п.п.	Остальное
Шлак от производства лигатур для титана и его сплавов			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,0 – 86,0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05 – 0,23
CaO	6,5 – 11,0	п.п.п.	Остальное
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 – 1,5		

Результатами электронно-микроскопических исследований были выявлены структурные особенности кристаллохимического состояния поверхности исследуемых наполнителей. Спектральным микрохиманализом поверхности регенерированного продукта абразивного производства установлено наличие следующих химических элементов (в среднем, мас.%): С – 9,3...13,2; Si – 9,6...11,4; Al – 27,2...31,5; Mg – 0,11...0,19; Ca – 0,18...0,27; Cr – 0,08...0,10; Ti – 0,42...0,48; Fe – 1,5...2,0, остальное кислород. Гранулометрический состав регенерированного продукта абразивного производства: < 6 мкм до 15%, от 6...40 мкм – 75%, от 40...63 мкм – 10%. Минералогический состав был изучен с помощью микроскопов МБС-9, МИМ-9, NU-2

и подтвержден рентгенофазовым анализом на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE. Исследованиями установлено, что регенерированный продукт абразивного производства в качестве основных компонентов содержит электрокорунд Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбид кремния SiC и цементит Fe<sub>3</sub>C (рис. 5). Для определения изменений, происходящих с огнеупорными наполнителями в процессе термического воздействия расплавленным металлом, были проведены термогравиметрические исследования на дериватографе системы Паулик-Эрден. Установлено, что для исследуемого огнеупорного наполнителя характерные эндотермические эффекты происходят при 293–453 К

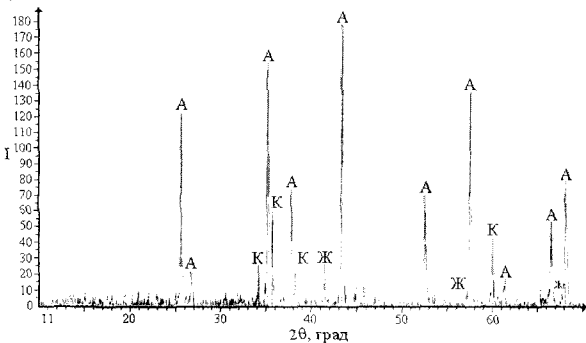


Рис. 5. Дифрактограмма регенерированного продукта абразивного производства: А – корунд Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; К – карбид кремния SiC; Ж – карбид железа Fe<sub>3</sub>C

(удаление адсорбированной воды), 453–553 К (удаление гидратной воды). Наблюдаемый при 573–773 К экзотермический эффект связан с выгоранием органической составляющей. В интервале температур 1093–1273 К экзотермические эффекты обусловлены процессами, происходящими с графитом, карбидом кремния SiC и цементитом Fe<sub>3</sub>C. Экзотермический эффект в интервале температур 1373–1573 К связан с образованием муллита 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>.

Спектральным микроанализом поверхности шлака алюмотермического производства хромовых соединений установлено наличие следующих химических элементов (в среднем, мас.%): С – 4,0...4,6; Si – 0,47...0,50; Al – 31,5...33,6; Na – 0,60...0,65; Mg – 0,35...0,55; Ca – 4,78...5,27; Cr – 2,54...4,26; Ti – 0,37...0,41; Fe – 0,71...0,78, остальное кислород. Рентгенофазовым анализом в шлаке были обнаружены следующие фазы: электрокорунд хромистый, гексаалюминат кальция CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, известково-щелочной β-глинозем Na<sub>2</sub>O·11–12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для шлака алюмотермического производства эндотермические эффекты, связанные с удалением свободной и гидратной воды происходят в интервале температур 293–593 К. Наблюдаемый при 1053–1173 К экзотермический эффект связан с перекристаллизацией шлака, а также с выделением и горением газообразных продуктов.

Спектральным микроанализом на поверхности шлака от производства литатур для титана и его сплавов установлено наличие следующих химических элементов (в среднем, мас.%): С – 4,8...5,6; Si – 0,35...0,55; Al – 32,3...33,4; Mg – 0,45...0,62; Ca – 4,35...6,10; Cr – 0,03...0,10; Ti – 0,51...0,67; Fe – 0,46...0,65, остальное кислород. Минералого-петрографическими и рентгенофазовыми исследованиями установлено, что основная масса титанистых шлаков образована моноалюминатом кальция CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, двухалюминатом кальция CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гексаалюминатом кальция CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты дериватографических исследований показали, что для исследуемого шлака эндотермические эффекты, связанные с удалением свободной и гидратной воды происходят при 353–623 К. Экзотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур 943–1068 К обусловлен процессами перекристаллизации титанистых шлаков.

Электронно-микроскопическим, петрографическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым анализом установлена возможность применения отходов абразивного и металлургического производств в качестве огнеупорных наполнителей в составе противопопригарных покрытий.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования состава, структуры и свойств бентонитовых и каолиновых глин различного минералогического состава, используемых в качестве связующих в разрабатываемых противопопригарных покрытиях, а также в составе формовочных и стержневых смесей.

Для приготовления разрабатываемых противопопригарных красок, а также для управления физико-механическими свойствами песчано-глинистых формовочных и стержневых смесей, необходимо знать структуру и особенности строения наиболее употребляемых и перспективных месторождений бентонитовых и каолиновых глин, их микроанализ, полиморфные превращения, температуры дегидратации и деструкции, а также другие физико-химические и технологические свойства.

Проведены электронно-микроскопические исследования бентонитовых и каолиновых глин различных месторождений России и Запада (рис. 6).

Были исследованы: ниже-увельская глина (Челябинская обл.), кыштымская глина (Челябинская обл.), латненская глина (Воронежская обл.), вайомингский бентонит (США), греческий бентонит, хакасский бентонит (Россия) и зырянский бентонит (Курганская обл.).

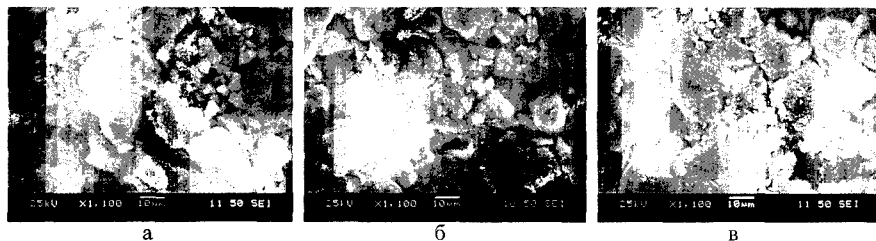


Рис. 6. Поверхность и микрорельеф частиц бентонитовых глин:  
а – вайомингский бентонит; б – греческий бентонит; в – хакасский бентонит

Микрохиманализ поверхности каолиновых и бентонитовых глин различных месторождений России и Запада

Таблица 3

Наименование глины	Содержание элементов, мас.%									
	O	Si	Al	K	Na	Mg	Ca	Ti	Fe	Mn
Ниже-увельская	57,5–	24,1–	12,7–	0,52–		0,30–	0,20–	0,77–	2,1–	–
	59,3	24,7	13,4	0,58	–	0,39	0,23	0,91	2,3	–
Кыштымская	57,8–	21,9–	12,1–	0,78–		0,50–	0,15–	0,64–	2,6–	–
	61,3	23,8	13,0	0,90	–	0,54	0,23	0,79	2,9	–
Латненская	60,2–	19,0–	14,7–	0,22–		0,25–	0,36–	0,83–	0,69	–
	63,9	20,8	16,3	0,30	–	0,30	0,43	0,91	0,79	–
Вайомингский бентонит	56,4–	28,4–	6,5–	0,19–	1,39–	0,97–	0,45–		2,0–	–
	60,1	30,2	7,4	0,26	1,45	1,26	0,56	–	2,5	–
Греческий бентонит	54,8–	23,2–	6,5–	0,63–	2,32–	1,84–	2,58–	0,40–	3,3–	–
	59,2	25,1	6,9	0,73	2,37	2,07	3,79	0,52	3,7	–
Хакасский бентонит	56,1–	24,4–	7,7–	0,74–	1,66–	1,61–	1,98–	0,35–	2,2–	–
	59,4	25,6	7,9	0,83	2,10	1,79	2,47	0,49	2,7	–
Зырянский бентонит	54,2–	24,2–	9,2–	0,86–	0,29–	1,1–	0,74–	0,51–	5,3–	0,4–
	57,4	25,3	9,5	0,89	0,53	1,3	0,82	0,62	5,6	1,2

Результаты спектрального микрохиманализа показали (табл. 3), что среди исследуемых каолиновых глин минимальное количество K, Mg, Ca, Fe, Ti, вызванных присутствием глинистых минералов (гидрослюда, бейделлита, биотита) обнаружено на поверхности ниже-увельской глины, а среди бентонитовых – на поверхности вайомингского бентонита.

Методом инфракрасной спектроскопии были обнаружены различные виды связанной и свободной (лабильной) воды в глинистых минералах, а также изучен характер химической связи воды со структурными составляющими глинистых связующих.

Разработана методика и проведены исследования кинетики набухаемости природных глин. Установлено, что макроскопическое набухание глин вызвано микроструктурными изменениями, происходящими в их структуре при возрастании расклинивающего действия гидратных пленок на контактах частиц. При этом на-

бухание каолиновых глин протекает достаточно быстро и практически заканчивается через 4 – 4,5 часа; для бентонитовых глин набухание заканчивается через 2 – 3 суток и более, продолжительность этого процесса возрастает с увеличением количества монтмориллонита в составе глин.

Экспериментально был определен коэффициент набухаемости  $K$  и влажность  $W$  исследуемых бентонитовых и каолиновых глин. В результате проведенных исследований получены аналитические зависимости влажности и коэффициента набухаемости глин (1 – вайомингский бентонит; 2 – хакасский бентонит; 3 – зырянковский бентонит; 4 – нижне-увельская глина; 5 – бакальская глина) от времени:

$$\begin{aligned} W_1 &= 197,55 \cdot \ln(t) - 57,45 \cdot \ln(t)^2 + 6,38 \cdot \ln(t)^3; & K_1 &= 6,40 \cdot \ln(t) - 1,40 \cdot \ln(t)^2 + 0,16 \cdot \ln(t)^3; \\ W_2 &= 129,08 \cdot \ln(t) - 36,69 \cdot \ln(t)^2 + 4,34 \cdot \ln(t)^3; & K_2 &= 5,53 \cdot \ln(t) - 1,77 \cdot \ln(t)^2 + 0,23 \cdot \ln(t)^3; \\ W_3 &= 117,78 \cdot \ln(t) - 33,28 \cdot \ln(t)^2 + 3,98 \cdot \ln(t)^3; & K_3 &= 4,93 \cdot \ln(t) - 1,48 \cdot \ln(t)^2 + 0,17 \cdot \ln(t)^3; \\ W_4 &= 72,28 \cdot \ln(t) - 15,49 \cdot \ln(t)^2 + 1,06 \cdot \ln(t)^3; & K_4 &= 3,75 \cdot \ln(t) - 0,98 \cdot \ln(t)^2 + 0,08 \cdot \ln(t)^3; \\ W_5 &= 48,66 \cdot \ln(t) - 10,51 \cdot \ln(t)^2 + 0,72 \cdot \ln(t)^3. & K_5 &= 2,70 \cdot \ln(t) - 0,64 \cdot \ln(t)^2 + 0,05 \cdot \ln(t)^3. \end{aligned}$$

Дериватографическим анализом определены температурные интервалы дегидратации связанной и свободной влаги при нагреве для различных видов бентонитовых и каолиновых глин.

Проведенные исследования показали, что из всех рассматриваемых бентонитов высоким качеством обладают вайомингский и греческий бентонит. Бентониты России относятся к магниево-кальциевому типу (хакасские бентонитовые глины Черногорского месторождения, зырянский бентонит) и требуют использования различных способов активации и модифицирования структуры с целью увеличения их дисперсности и связующей способности.

На основании проведенных исследований при разработке новых составов противопопригарных покрытий для стальных и чугунных отливок на основе отходов абразивного и металлургического производств использовались каолиновые глины местных месторождений.

**В пятой главе** был проведен термодинамический анализ физико-химических процессов на границе металла с литейной формой и металла с противопопригарным покрытием. Была рассмотрена термодинамическая возможность применения противопопригарных покрытий с использованием в качестве огнеупорных наполнителей отходов абразивного и металлургического производств. Вероятность протекания процессов на границе металла с противопопригарным покрытием проверялась термодинамическими расчетами энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  в интервале температур 1100–1800 К и была впоследствии подтверждена рентгенофазовым анализом.

Термодинамическим анализом установлено, что при использовании в качестве огнеупорного наполнителя регенерированного продукта абразивного производства, содержащего в качестве основного компонента  $Al_2O_3$ , снижение пригара достигается наличием в составе наполнителя высокоогнеупорных оксидов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и тугоплавких, химически инертных оксидов  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ , а также образованием высокоогнеупорных соединений муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и силлиманита  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

Противопригарное действие шлака алюмотермического производства хромовых соединений, содержащего в качестве основных компонентов  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$  в составе электрокорунда хромистого, гексаалюмината кальция  $CaO \cdot 6Al_2O_3$ , известково-

щелочного  $\beta$ -глинозема  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{--}12\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлено высокими температурами плавления  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (2123 К) и электрокорунда хромистого (2273 К).

Установлено, что противопопригарное действие шлака от производства лигатур для титана и его сплавов, содержащего в качестве основных компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  в составе двухалюмината кальция  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  и гексаалюмината кальция  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , объясняется его химической инертностью по отношению к оксидам жидкого металла, благодаря высоким температурам плавления  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (1993 К) и  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , что не способствует образованию жидких силикатов, взаимодействующих с металлом отливки.

Термодинамическим анализом физико-химических процессов на границе металла с противопопригарным покрытием установлена возможность и целесообразность применения отходов абразивного и металлургического производств в качестве огнеупорных наполнителей противопопригарных красок.

**Шестая глава** посвящена разработке составов противопопригарных покрытий, исследованию их свойств и опытно-промышленным испытаниям разработанных составов покрытий для стального и чугунного литья.

Были разработаны составы противопопригарных покрытий для стального и чугунного литья с заменой цирконового концентрата отходами абразивного и металлургического производств. При разработке составов противопопригарных покрытий проводилась оценка их свойств. Экспериментально определялись: плотность, вязкость, седиментационная устойчивость, кроющая способность, глубина проникновения противопопригарной краски, поверхностная прочность (осыпаемость окрашенных образцов), относительная смачиваемость суспензией частиц наполнителя.

Результаты реологических исследований разработанных составов противопопригарных покрытий были подтверждены электронно-микроскопическими и термогравиметрическими испытаниями.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено содержание элементов в поверхностном слое отвержденных противопопригарных покрытий, участвующих в процессах взаимодействия с металлом отливки. В результате микрорхиманализа в поверхностном слое отвержденного противопопригарного покрытия с использованием регенерированного продукта абразивного производства установлено содержание следующих элементов (в среднем, мас.%): С – 12,8...15,6; S – 0,26...0,30; Si – 13,5...14,6; Al – 23,7...24,8; Mg – 0,16...0,21; Ca – 0,15...0,22; Cr – 0,12...0,15; Ti – 0,38...0,43; Fe – 1,6...2,1, остальное кислород; с использованием шлака алюмотермического производства хромовых соединений (в среднем, мас.%): С – 9,4...10,2; S – 0,26...0,30; Si – 2,7...3,2; Al – 24,7...25,4; Na – 0,86...0,88; Mg – 0,45...0,53; Ca – 4,11...4,15; Cr – 3,15...3,21; Ti – 0,45...0,48; Fe – 0,71...0,75, остальное кислород; с использованием шлака от производства лигатур (в среднем, мас.%): С – 5,2...6,3; S – 0,24...0,31; Si – 1,3...2,2; Al – 26,3...29,8; Mg – 0,55...0,66; Ca – 3,38...5,15; Cr – 0,11...0,14; Ti – 0,53...0,65; Fe – 0,47...0,58, остальное кислород.

Дериватографическим анализом определены температурные интервалы термических превращений для противопопригарных покрытий на основе исследуемых огнеупорных наполнителей.

На основании реологических, электронно-микроскопических, термогравиметрических исследований разработанных составов противопригарных покрытий для опытно-промышленных испытаний было рекомендовано покрытие с использованием регенерированного продукта абразивного производства в качестве огнеупорного наполнителя. При изготовлении крупных стальных отливок был выбран следующий состав противопригарного покрытия (мас. %): регенерированный продукт абразивного производства – 80,0...87,0; ниже-увельская глина (НУ-2) – 5,0...6,0; технический лигносульфонат (ЛСТ) – 6,0...7,0; вода техническая – до плотности 1,60...1,65 г/см<sup>3</sup>.

Производственные испытания разработанных составов противопригарных покрытий были проведены в фасонно-литейном цехе ОАО «Челябинский металлургический комбинат» при изготовлении форм и стержней для серии отливок «Втулка» из стали 35Л и поддон изложниц СК-10 из чугуна СЧ 25 массой до 200 кг (рис. 7).

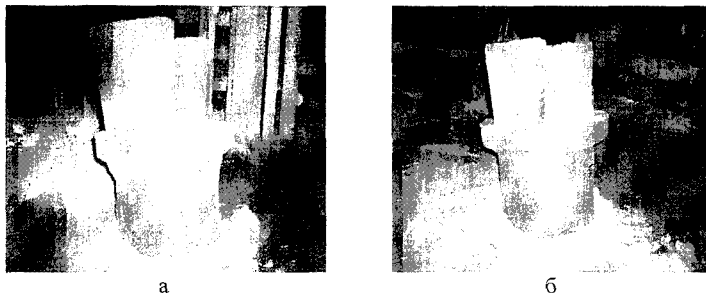


Рис. 7. Оливка «Втулка» с использованием заводского противопригарного покрытия (а) и разработанного (б)

Опытно-промышленные испытания разработанных составов противопригарного покрытия показали, что качество поверхности опытных стальных и чугунных отливок соответствует требованиям технических условий и регламенту на данные отливки. Испытания подтвердили возможность и целесообразность применения регенерированного продукта абразивного производства ОАО «Кыштымский абразивный завод» в качестве наполнителя противопригарных красок, что позволяет полностью заменить дорогостоящий и дефицитный цирконовый концентрат.

С целью изучения процессов формирования пригара, был проведен анализ пригарных корок, полученных с поверхности стальных и чугунных отливок. Склонность отливок к пригару во многом определяется строением, составом и структурой пригарных корок, поэтому они были подвергнуты электронно-микроскопическому и рентгенофазовому анализу.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что образующаяся на поверхности стальных отливок пригарная корка представляет собой спекшуюся песчаную массу, пропитанную железисто-силикатным расплавом, на поверхности которой были обнаружены фрагменты противопригарного покрытия и новообразований, являющиеся результатом взаимодействия металла отливки с противопригарным покрытием (рис. 8).

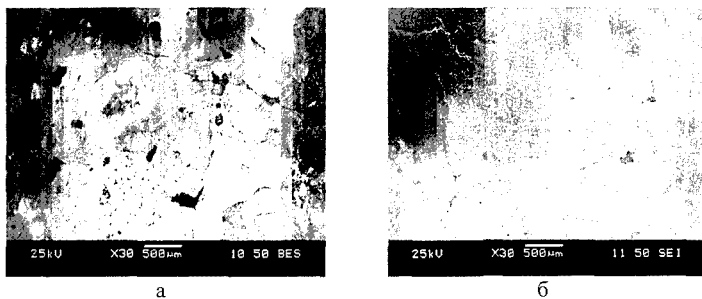


Рис. 8. Поверхность пригарной корки на стальных отливках со стороны формы (а) и со стороны стержня (б) с применением разработанного состава противопригарного покрытия

Спектральным микрохимическим анализом был установлен химический состав новообразований (в среднем, мас.%): Al – 14,1...17,5; Fe – 20,6...24,3; Si – 35,1...38,6; Mn – 3,6...4,7; Ti – 0,71...0,93; Na – 0,67...0,83; Ca, Mg – до 0,3, остальное – кислород. Исследование химического состава контактной зоны металл – противопригарное покрытие позволило установить, что в пригарных корках содержание кремния в 2 – 3 раза превышает его содержание в отвержденном противопригарном покрытии.

Рентгенофазовым анализом в пригарных корках со стороны формы и стержня с использованием разработанного состава противопригарного покрытия были обнаружены следующие фазы:  $\text{SiO}_2$  – кварц;  $\text{SiO}_2$  –  $\alpha$ -кristобалит;  $\text{SiO}_2$  –  $\beta$ -кristобалит;  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – муллит;  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  – герцинит;  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  – фаялит;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Выявлено, что пригарная корка со стороны стержня содержит больше новообразований, чем со стороны формы, что подтверждается результатами спектрального микрохимического анализа (в среднем, мас.%): Al – 16,8...18,6; Fe – 27,6...29,8; Si – 32,4...35,7; Mn – 3,9...4,8; Ti – 0,58...0,73; Na – 0,46...0,59; Ca, Mg – до 0,3, остальное – кислород.

Опытно-промышленные испытания разработанных составов противопригарного покрытия, подтвержденные электронно-микроскопическими, петрографическими, рентгенофазовыми, термогравиметрическими, термодинамическими исследованиями, показали технологическую возможность и экономическую целесообразность замены дорогостоящего цирконового концентрата в литейных красках на недефицитный и более дешевый регенерированный продукт абразивного производства ОАО «КАЗ» (заявка на патент РФ № 2007106638/02 (007201) от 21.02.2007 г.). Экономический эффект при замене цирконового концентрата на регенерированный продукт абразивного производства составляет 450 – 550 руб. на 1 т литья (в ценах 2006 года).

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Электронно-микроскопическими, ДТА и ИК-спектроскопическими исследованиями выявлены структурные и морфологические особенности поверхности зерен формовочных кварцевых песков, наличие трещин, блоков, вакансий, дефектов кристаллической решетки, адсорбционных слоев влаги, гидроксильных групп ОН, их количество и распределение.



2. Спектральным микрохиманализом установлено наличие более десяти химических элементов в составе аутигенных пленок и на поверхности кварцевых зерен естественных, обогащенных и регенерированных песков различных месторождений России. Выявлено, что после обогащения на поверхности кварцевых песков Кичигинского и Басьяновского месторождений, содержание кремния увеличивается в 1,2...1,5 раза, содержание Al, Fe, Ti, K, Mg, Ca уменьшается в 1,8...2,0 раза. Спектрофотометрическим методом показано, что на поверхности обогащенных кварцевых песков увеличивается концентрация активных (кислотно-основных) центров Льюиса и Бренстеда, так на поверхности обогащенного кварцевого песка Басьяновского месторождения содержание активных центров возрастает в 2,8...3,2 раза, а на поверхности обогащенного кварцевого песка Кичигинского месторождения в 1,8...2,2 раза.

3. Установлено, что после механической регенерации отработанного формовочного песка Кичигинского месторождения содержание кремния увеличивается в 1,3...1,5 раза, содержание углерода и элементов глинистой составляющей уменьшается в 1,4...1,7 раза. После термомеханической регенерации содержание кремния увеличивается в 1,8...2,0 раза, содержание углерода и элементов глинистой составляющей уменьшается в 4,7...4,9 и 1,9...2,2 раза соответственно, что дает возможность повторно использовать регенерированные пески в качестве основного наполнителя формовочных смесей.

4. Установлена возможность применения отходов абразивного производства: регенерированного продукта, основными компонентами которого являются  $Al_2O_3$  (63...68%) и  $SiO_2$  (18...20%), и металлургического: шлака алюмотермического производства хромовых соединений, содержащего  $Al_2O_3$  (74...88%) и CaO (4,7...10%), и шлака от производства лигатур для титана и его сплавов, содержащего в качестве основных компонентов  $Al_2O_3$  (78...86%) и CaO (6,5...11%), в качестве огнеупорных наполнителей в составах противопопригарных покрытий.

5. Электронно-микроскопическим, рентгенофазовым, петрографическим, термогравиметрическим анализом выявлено, что шлак алюмотермического производства хромовых соединений, содержащий в своем составе хромистый электрокорунд (10...15%), известково-щелочной  $\beta$ -глинозем (50...55%) и гексаалюминат кальция  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  (30...40%), а также шлак от производства лигатуры, содержащий моноалюминат кальция  $CaO \cdot Al_2O_3$  (10...15%), двухалюминат кальция  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  (55...70%) и гексаалюминат кальция  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  (20...30%) обеспечивают хорошую термостойкость разработанных противопопригарных покрытий.

6. ИК-спектроскопическими, электронно-микроскопическими и термогравиметрическими исследованиями выявлены текстурно-структурные особенности наиболее крупных и перспективных месторождений глин России и Запада и установлено их влияние на формирование адгезионно-когезионных связей разрабатываемых противопопригарных покрытий с формовочной и стержневой песчано-глинистой смесью.

7. Разработана методика исследования кинетики набухаемости глин. Экспериментально определен коэффициент набухаемости  $K$  и влажность  $W$  бентонитовых и каолиновых глин. Например, для вайомингского бентонита и ниже-увельской

глины коэффициент набухаемости  $K$  равен 18,6 и 4,8, а влажность 820 и 120% соответственно. Получены аналитические зависимости влажности и коэффициента набухаемости исследуемых глин от времени, позволяющие прогнозировать физико-механические свойства разрабатываемых противопопригарных покрытий.

8. Проведен термодинамический анализ физико-химических процессов в системе «металл отливки – противопопригарное покрытие». На его основе выявлены термодинамические параметры и условия, приводящие к образованию пригара и возможных новообразований, влияющих на качество поверхности отливок.

9. Разработаны составы противопопригарных покрытий, включающие 80...87% отходов абразивного и металлургического производств для стального и 65...70% для чугунного литья. По результатам реологических, электронно-микроскопических, термогравиметрических исследований разработанных составов противопопригарных покрытий для опытно-промышленных испытаний рекомендовано покрытие с использованием регенерированного продукта абразивного производства в качестве огнеупорного наполнителя.

10. Установлен химический состав пригарных корок со стальных и чугунных отливок, полученных с применением разработанного противопопригарного покрытия. Определен состав новообразований, формирующихся на границе раздела фаз при взаимодействии металла отливки с противопопригарным покрытием, обеспечивающих получение чистых от пригара отливок.

11. Опытными промышленными испытаниями разработанных составов противопопригарных покрытий подтверждена целесообразность применения в качестве огнеупорного наполнителя красок для стального и чугунного литья недефицитного и доступного материала – регенерированного продукта абразивного производства, позволяющего получать качественные, бездефектные поверхности отливок массой до 200 кг. Экономический эффект составляет 450 – 550 руб. на 1 т литья (в ценах 2006 года).

### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Антошкина, Е.Г. Противопопригарные покрытия для литейных форм и стержней на основе регенерированных продуктов абразивного производства / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Литейщик России. – 2008. – №3. – С. 40 – 41.

2. Антошкина, Е.Г. Влияние кривизны поверхности дисперсных формовочных материалов на смачиваемость и формирование прочности смесей / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко В.И. Крайнов // Снежинск и наука – 2006. Трансфер технологий, инноваций, современные проблемы атомной отрасли: сб. науч. тр. Международной научно-практической конференции. – Снежинск: Изд-во СГФТА, 2006. – С. 246 – 248.

3. Антошкина, Е.Г. Разработка противопопригарных покрытий литейных форм и стержней на основе регенерированных продуктов абразивного производства / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». Выпуск 10. – 2008. – № 9(109). – С. 41 – 43.

4. Антошкина, Е.Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е.Г. Антошкина,

В.А. Смолко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». Выпуск 10. – 2008. – № 7(107). – С. 65 – 68.

5. Антошкина, Е.Г. Формирование капиллярно-пористой структуры форм и стержней из синтетических смесей под действием внешнего избыточного давления / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Литейные процессы. Межрегиональный сб. науч. тр. – Магнитогорск: Изд-во ГОУ ВПО «МГТУ», 2006. – Вып. 6. – С. 111 – 116.

6. Антошкина, Е.Г. К вопросу о пористости синтетических песчано-глинистых смесей при формообразовании / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // XXVI Российская школа по проблемам науки и технологий. – Миасс: Изд-во МСНТ, 2006. – С. 72.

7. Антошкина, Е.Г. Электронно-микроскопические исследования огнеупорных глин, применяемых в литейном производстве / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко, Б.Ш. Дыскина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». Выпуск 8. – 2007. – № 13(85). – С. 43 – 45.

8. Антошкина, Е.Г. Термодинамика формирования многокомпонентных противопожарных покрытий на литейных формах и стержнях / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». Выпуск 9. – 2007. – № 21(93). – С. 50 – 51.

9. Антошкина, Е.Г. Микрохиманализ бентонитовых и каолиновых глин, применяемых в литейном производстве / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Теория и технология литейного производства. Межрегиональный сб. науч. тр. – Магнитогорск: Изд-во ГОУ ВПО «МГТУ», 2007. – Вып. 7. – С. 107– 112.

Издательство Южно-Уральского государственного университета

---

Подписано в печать 08.04.2008. Формат 60×84 1/16. Печать трафаретная.  
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 94/171.

---

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск,  
пр. им. В.И. Ленина, 76.