

В.С. Дорошенко (dorosh@inbox.ru), А.Г. Черныш
(Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины)

Ледяные модели для литья металла, их составы и структуры

Состав и структура материала литейной одноразовой ледяной модели во многом определяют качество этой модели и полученной по ней отливки, поскольку этот материал в дальнейшем используют при изготовлении литейной песчаной формы. Поэтому важно понимать механизм и кинетику затвердевания льда при получении модели, распределение в нем примесей. Рассмотрены современные модели кристаллизации с учетом теории кластеров и фракталов, приведены примеры моделей.

Ключевые слова: литейные ледяные модели, водная композиция, дендриты, кластеры, фракталы.

Разработка новых видов криотехнологии для литейного производства дает возможность повысить его экологическую чистоту путем замены традиционных полимерных модельно-формовочных материалов замороженной водой. Литье по ледяным моделям (ЛЛМ), внедряясь с этой целью в область точного литья - ЛГМ и ЛВМ, в процессе разработки технологии изготовления моделей позволяет заметить некоторые характерные закономерности, свойственные явлениям кристаллизации и являющиеся важными для создания качественных литейных моделей с разнообразными технологическими свойствами. Прозрачность льда давно используют для облегчения визуального наблюдения структурообразования и строения дендритов при физическом моделировании процессов кристаллизации металлов, полимеров и т. п. Отмеченные авторами особенности кристаллизации льда при охлаждении воды до температур минус 15...20 °С, современные варианты его моделирования, а также использование результатов исследований для производства литейных ледяных моделей составляют тему этой статьи.

Для производства описанных в статье образцов ледяных моделей применяли чистую водопроводную воду, а также водную композицию с технологическими добавками до 25% связующих с целью последующей частичной пропитки песка образуемой вокруг ледяной модели литейной формы при таянии этой модели. В некоторых вариантах в материал модели или ее облицовку вводили мелкодисперсный бентонит или огнеупорный наполнитель – дистен-силлиманит с целью создания противопопригарных свойств поверхности этой песчаной формы. Подробности формовки описаны в работе [1]. В большинстве разрабатываемых разновидностях ЛЛМ одноразовые модели после помещения их в песок литейной формы подлежат плавлению с удалением избытка жидкости из полости формы, в т. ч. при частичном испарении подсушкой при помощи вакуумирования формы. Поэтому нет необходимости их сильного охлаждения, вполне достаточно температуры минус 15...20 °С.

Анализ последних публикаций не выявил исследований структуры промышленных конструкций из льда, однако аналогичные явления рассмотрены в структурной криологии [2] и мерзловедении [3], которые изучают кристаллы льда преимущественно как материальную основу криосферы нашей планеты. В связи с этим заметим, что оборот материала ледяных моделей с его таянием и частичным испарением на литейном участке в какой-то мере заимствует черты (подобно

микрокопии) кругооборота воды в природе нашей планеты, который является глобальной системой переноса, поддерживающей энерго- и экологический глобальной системой переноса, поддерживающей энерго- и экологический баланс всей Земли. Пожалуй, кроме воды не имеется других природных материалов, которые могут находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии в узком интервале температур $+20\dots-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В последней упомянутой работе, которую считают классической в этой области, приведены эксперименты по замораживанию водонасыщенных образцов характерных типов грунтов, в частности песка и бентонита. Методика состояла в том, что грунт замораживали в пробирке, погруженной в замораживающую смесь с температурой $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сосуде Дюара. Температуру θ охлаждения и замерзания грунта записывали на фотобумаге с помощью зеркального гальванометра (рис. 1).

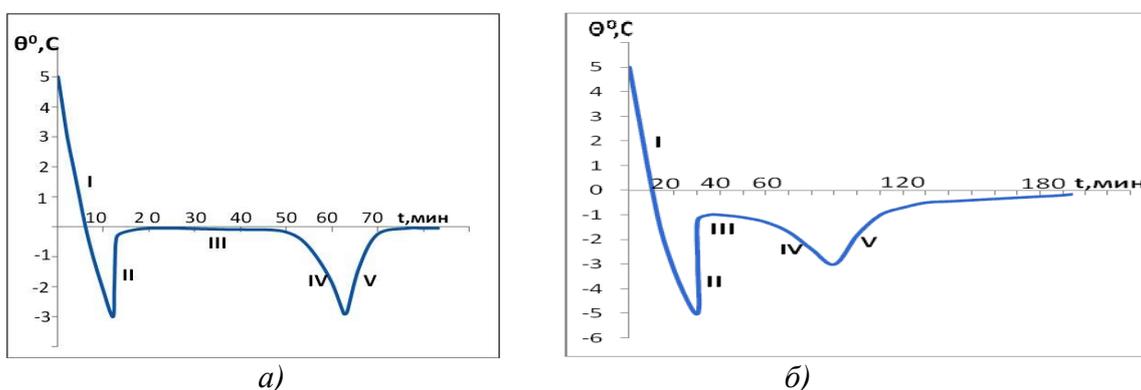


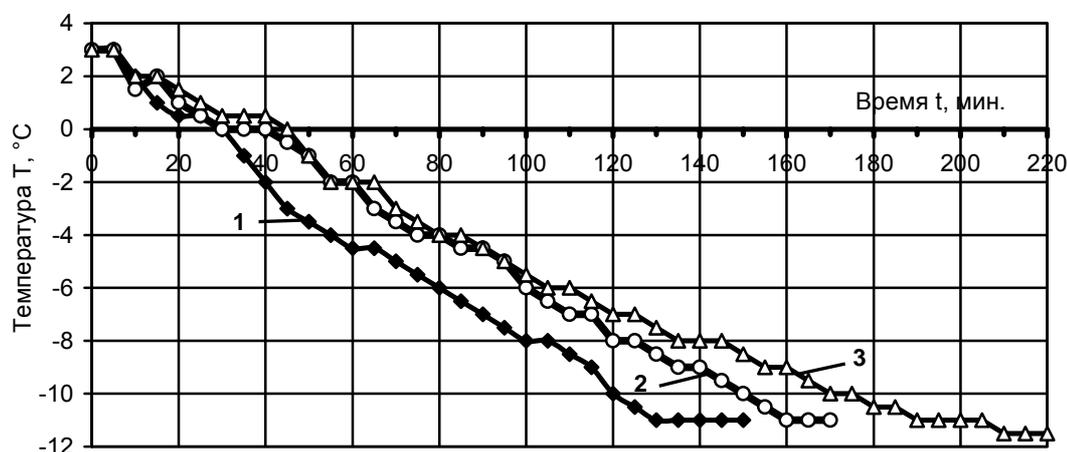
Рис. 1. Кривые охлаждения: а - песка влажностью $W=19,6\%$; б - дисперсной бентонитовой глины влажностью $W=80,5\%$

На рис.1а кривая замерзания водонасыщенного люберецкого кварцевого песка состоит из нескольких участков. Участок (I) соответствует только понижению температуры образца в процессе охлаждения и переохлаждения, наибольшая температура которого достигала $\theta = -3\text{ }^{\circ}\text{C}$. В образце начинает замерзать вода и выделяется такое количество скрытой теплоты льдообразования, что температура грунта резко повышается до $\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (участок II, рис. 1а). При этой температуре в водонасыщенном образце происходит замерзание всей свободной воды, причем время замерзания зависит от влажности композиции, интенсивности охлаждения и размеров образца. Далее следует участок, характеризующийся стабилизацией температуры на уровне $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая соответствует температуре замерзания грунта. Если продолжать замораживать образец, то по прошествии некоторого времени температура его начнет понижаться – вначале по криволинейному закону. Выпуклость кривой к оси температур показывает, что на участке все еще продолжает выделяться скрытая теплота льдообразования и замерзает рыхлосвязанная (переменного фазового состава) вода. Однако при температуре ниже $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ охлаждение идет по прямолинейному закону (участок IV, рис. 1а), можно считать состояние песка замершим, т.е. в нем практически вся вода перешла в лед. При повышении температуры (участок V) сначала температура изменяется прямолинейно, а затем криволинейно – скрытая теплота льдообразования начинает поглощаться, еще не достигнув температуры таяния образца.

Все сказанное относится и к глинистым образцам (рис. 1б). Основное отличие состоит в том, что после температурного скачка устанавливается более низкая

температура (-0,1...-2,5 °С) и кривая участка стабилизации температуры выглядит покатой. Это вызвано явлением набухания (мицелообразования) частиц глины, которое приводит к частичному связыванию воды, а также может быть следствием некоторого повышения концентрации солей в воде. Для криотехнологий литейного производства правомерна аналогия в том, что замораживание рассмотренных песчаного образца сравнимо с процессами получения замороженной песчаной формы, а водонасыщенного глинистого образца – с получением ледяной модели при замораживании водной композиции в пресс-форме.

Для исследования процесса замораживания водной композиции на образцах значительно большей массы в условиях, свойственных опытному производству литейных моделей, во ФТИМС НАНУ провели измерения температуры при охлаждении образцов в воздушной среде внутри морозильной камеры с температурой $-(-15...17) \text{ }^{\circ}\text{C}$. Замораживали в цилиндрическом сосуде диаметром 100 мм из гибкого тонкостенного пластика три вида образцов массой по 1 кг: из водопроводной воды, а также водные композиции с связующими компонентами, 25%-й раствор жидкого натриевого стекла (плотностью $1,08 \text{ г/см}^3$) и 25%-й раствор декстрина (плотностью $0,98 \text{ г/см}^3$). Температуру определяли в центре образца, начальная температура была $+3 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



1 - 25% жидкое стекло, пл. 1,08; 2 - вода; 3 - декстрин 25%, пл. 0,98

Рис. 2. График замораживания водных образцов с различными компонентами

Анализ кривых показывает, что все три образца начали охлаждаться одновременно спустя 5 минут помещения их в морозильную камеру. Охлаждение жидкостекольной композиции шло несколько быстрее двух других из-за повышенной теплопроводности. На графиках видно, что постепенное понижение температуры сменяется небольшими горизонтальными участками. Первые «полки» кривых слева вблизи $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ связаны с переходом воды из жидкого состояния в твердое, при котором происходит выделение скрытой теплоты льдообразования. Поскольку в центре образца жидкость замерзала в последнюю очередь, то ее температура до замерзания фиксировалась на доли градуса выше $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Некоторое нарушение плавного хода кривых, если это отражалось на них синхронно, мы связываем с периодичностью включения-выключения компрессора камеры, с процессами внутри растворов, либо погрешностью измерений. Полученные зависимости показали, что композиция с добавкой жидкого стекла закристаллизовалась за 30...32 мин., что быстрее двух других, которые затвердели примерно в одно и то же время 40...45 мин. Энергозатраты морозильника Nord-155 объемом 200 л при часовом расходе электроэнергии не более $0,06 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ для поддержания температуры в камере до $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ при охлаждении 1 кг льда

до измеренной температуры $-11 \dots -12$ °С за 3 часа составляют не более 0,18 кВт·ч. Или для литья железоуглеродистых сплавов – 25,7 кВт·ч на 1 т отливок, что можно сравнить с данными В. С. Грузмана – 59,5 кВт·ч на 1 т стальных отливок при литье в замороженную форму, охлажденную до -30 °С, а также можно использовать для расчета производительности морозильных камер при получении моделей в опытном производстве.

Для моделирования процесса кристаллизации водного раствора при получении ледяной модели кратко напомним некоторые известные положения, подробнее рассмотренные в недавних публикациях [2, 4, 5]. Этот процесс начинается с выделения из переохлажденного раствора зародышей кристаллов, и последующая кристаллизация протекает при дальнейшем охлаждении раствора на образовавшихся зародышах. Получение в процессе кристаллизации крупных кристаллов свидетельствует, что количество зародышей, образующихся в первый момент, было относительно небольшим, поскольку распределение вновь выделяющихся кристаллов при охлаждении раствора на большом числе зародышей приводит к образованию мелких кристаллов. Чем выше скорость охлаждения, тем больше таких кристаллических зародышей образуется в растворе и тем меньшим будет размер образовавшихся кристаллов. Скорость роста кристаллов V (в г/сек) на образовавшихся центрах кристаллизации И. И. Андреевым предложено определять уравнением [5]:

$$V = dx/dt = kS(x - x'),$$

где dx/dt - количество вещества, закристаллизовавшегося в единицу времени; k — коэффициент, зависящий от диффузии молекул, достигших температуры затвердевания (d), и средней длины диффузионного пути (δ); $k = d / \delta$; S — поверхность выделившейся твердой фазы; x — концентрация переохлажденного раствора; x' — растворимость зародышей кристаллов при данной степени их дисперсности.

Механизм возникновения роста кристаллов льда в воде наиболее адекватно отражает кластерная модель, предложенная Х. Фрэнком, В. Уэном в 1957 г. [2]. Согласно этой модели жидкая вода является конгломератом крупных ассоциатов молекул H_2O (кластеров), возникающих и вновь распадающихся. Представление о льдоподобном строении таких «мерцающих» кластеров основано на рентгеновских и инфракрасных исследованиях воды, которые показали, что расположение молекул внутри кластеров похоже на расположение их в кристаллической решетке льда. Понижение температуры приводит к увеличению молекул в кластере. При температуре 65 °С среднее число молекул в кластере составляет 15...50 единиц, при 0 °С — 90...120 и достигает 150...180 единиц при температуре -20 °С (Голубев, 1999). Таким образом, по этой модели еще до формирования первых устойчивых кристаллов льда (рис. 3 а) в воде существуют льдоподобные образования [2].

Рост кристаллов льда происходит не постоянно, как результат отложения на гранях отдельных молекул, а скачками, за счет присоединения отдельных блоков размером примерно $10^{-7} - 10^{-3}$ см. Это вызывает в отдельных микроблоках изменение кристаллографических осей $\langle C \rangle$ и $\langle a \rangle$ на несколько угловых минут и даже градусов. В кристаллах, образующихся в условиях переохлаждения до -10 °С, разориентация отдельных блоков достигает 1-3 угловых градусов, а в случае малых переохлаждений такая разориентация не превышает долей градуса. Механизм кластерного роста, однако, не исключает возможность присоединения к растущей грани кристалла отдельных молекул, хотя такой процесс, очевидно, является второстепенным, особенно в случае

значительных переохлаждений воды. Рост кристалла может происходить не только в растворе, но и в газовой среде; при этом молекулы воды из пара осаждаются на лед, например в природе образуя снежинки (рис. 3 б).

В статье [4] приведено выражение Б.В. Дерягина для расчета потока массы растущего льда. Скорость роста кристалла льда определяется скоростью притока вещества или скоростью отвода теплоты кристаллизации. На основе рассмотрения кинетики взаимодействия фаз в области границы фазовых переходов С.Е. Гречищевым получено следующее выражение [2]:

$$v_w d(Cq_w) = -Q \frac{dT}{T} - v_{ice} dG^{sk} - (v_{ice} - v_w) dP,$$

где v_w и v_{ice} - удельные объемы соответственно пленки воды и льда, q_w - поток влаги, C - коэффициент, G^{sk} и P - давление соответственно во льду и в водяной пленке. Нетрудно видеть сходство этих двух выражений.

В последних работах по моделированию кластеры стали описывать как фракталы [4, 5], а кластеризацию рассматривать одним из способов возникновения фракталов в необратимых процессах. Среди таких работ отличается наглядностью модель ограниченной диффузией агрегации (ДОО – так названа в первоисточнике) Сандера для изучения эффектов нелокального поля диффузии [6]. Неупорядоченный, хаотический рост кристалла, отождествляемый с ДОО, доведенной до конечного предела, является следствием движения случайно блуждающих частиц к кластеру, что порождает фрактальные структуры.

Одним из экспериментальных примеров, подтверждающих адекватность ДОО, является электролитическое осаждение металлов на небольшой электрод. В целях большей наглядности обычно строят сначала двумерную модель кристаллизации вида «частица - кластер», а затем более сложную модель «кластер - кластер» [5]. При этом допускают, что скорость охлаждения достаточно высока, чтобы пренебречь упомянутой растворимостью x' образовавшихся зародышей кристаллов при данной степени их дисперсности. Такое же допущение соблюдают при построении и трехмерной модели, которую уже сравнивают с экспериментами. Моделирование «частица - кластер» на квадратной решетке размером $L \times L$, $L=10 \div 1000$ ед., выполняют при соблюдении трех правил:

- 1) первоначально имеется единственный точечный зародыш, который представляет собой центральную клетку решетки;
- 2) частица определяется как квадратная клетка с единичной стороной; частица стартует из случайной клетки на краю решетки и совершает случайное блуждание по решетке до тех пор, пока она не соприкоснется одной из частиц кластера или группы соседствующих частиц;
- 3) процесс прекращается, как только кластер достигает в своем росте края решетки.

Правило 1) моделирует рост только одного кластера, 2) - допускает только древовидные кластеры без появления петель, 3) - останавливает численное моделирование.

Воспроизведения дендритного роста показано на модели ДОА с одной затравочной частицей в центре квадратной решетки (рис. 3 в). При этом присоединение частицы может быть слабым — одна-единственная связь с кластером, средним — 2 связи, сильным — 3 связи. Число связей определяют как число вершин частицы, соприкасающиеся с кластером. Легко доказать, что в этой модели число связей не может превышать 3.

Фрактальную размерность D_0 (ее еще называют клеточной размерностью) множества X численно определяется следующим. Покроем X квадратной решеткой, у которой сторона клетки равна ε . Затем подсчитаем число $N(\varepsilon)$ клеток, покрывающих X . Тогда, по определению,

$$\dim_M X = D_0 = \lim \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \varepsilon^{-1}}.$$

Для двумерного случая фрактальная размерность дендритов близка к 1,7. Это означает, что масса агрегата возрастает как $L^{1,7}$, где L — линейный размер, а средняя плотность изменяется как $L^{1,7}/L^2 = L^{-0,3}$, т.е. убывает, в полном соответствии с внешним видом подобных форм роста. В трехмерной ДОА фрактальная размерность обычно находится вблизи 2,5.

При ДОА отдельные частицы после некоторых случайных блужданий оседают на агрегате, порождая фракталы, которые моделируют рост ледяных дендритов в воде. Для них характерна древовидная структура с многочисленными «фьордами» на многих размерных масштабах, что также сравнимо с конструкцией снежинки (рис. 3 б, в) с учетом гексагональной тенденции, связанной со строением молекулы воды. Причина образования подобных структур при ДОА заключается в том, что блуждающая частица оседает, как правило, вблизи выступа фрактала, а не в глубине фьорда, как подробнее показано ниже.

Для вычисления вероятности прикрепления частицы к кластеру заметим, что частица, будучи квадратом, может иметь с кластером одну, две или три общих вершины. На рис. 3 г изображен кластер из трех частиц - клеток, окрашенных в темный цвет. Блуждающая частица может присоединиться к этому кластеру, попав в одну из 12 белых клеток. Число одношаговых путей, по которым частица может попасть в белую клетку, записано внутри клетки. Среди 12 белых клеток имеется 5 угловых, 6 срединных, 1 фьорд.

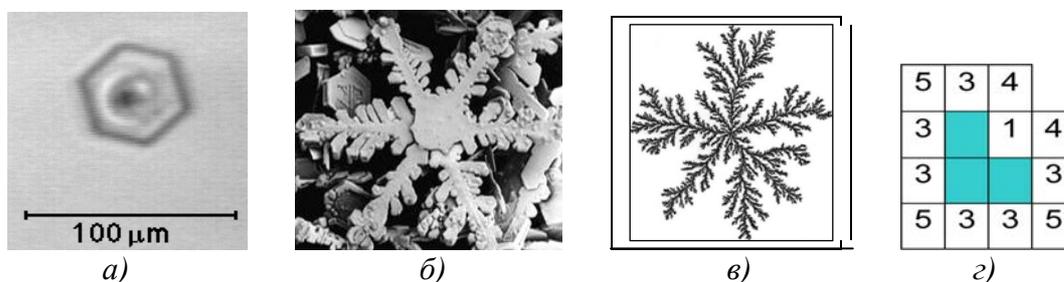


Рис. 3. Кристаллические структуры и описывающие их модели:

a - микрофотоснимок гексагонального кристалла льда, выросшего из зародыша [2];
б - снежинка под микроскопом [2]; *в* - кластер в модели ДОА [5]; *г* - схема кластера из трех частиц с указанием вероятности прикрепления частицы к кластеру [5]

Угловые клетки имеют 1 связь с кластером, срединные — 2 связи, фьорд — 3 связи. Поскольку всего имеется 42 одношаговых маршрута, ведущих в белые клетки извне, то вероятности p_k того, что частица попадет в белую клетку с k связями, равны: $p_1=23/42\approx 0,5476$, $p_2=12/42\approx 0,4286$, $p_3=1/42\approx 0,0238$.

Видно, что соединиться с кластером внутри фьорда у частицы мало шансов. Это означает, что при реальной кристаллизации внутри фьорда концентрация частиц льда меньше, так как многие из них уже присоединились к кластеру. В окрестности же выступов концентрация высокая, так как пока мало частиц из этой окрестности присоединились к дендриту. Сходство между конструкциями ледяных дендритов и формами ДОА объясняется тем, что оба процесса описываются уравнением Лапласа из теории потенциала, причем градиент потенциала соответствует полю диффузии в ДОА, а поверхность кластера ДОА — эквипотенциальной поверхности. При таком подходе к ДОА следует, что частицы будут с большей вероятностью прилипать к тем местам кластера, где высок градиент потенциала, т.е. вблизи выступов. «Рост» молнии или ледяного дендрита происходит, как правило, в направлении наибольшего градиента потенциала. Глубокие же фьорды (рис. 3 б, в) хорошо экранированы и поэтому либо растут очень медленно, либо не растут вовсе. Такое соответствие между теорией потенциала и описанным механизмом фрактального роста кристаллов было полностью подтверждено тщательными измерениями и численными решениями потенциального уравнения.

Формы ледяных кристаллов, нарастающих в растворах на твердом основании, которым в нашем случае является стенка пресс-формы, своеобразны. При толщинах стенок ледяных моделей порядка 10 мм и замораживании в условиях холодильной камеры Nord-155 при указанных выше температурах скорости охлаждения достаточно высоки и дендритная структура, показанная в работе [4] возможна лишь в центре стенки модели в редком случае. Обычно оси кристаллов второго и третьего порядка перестают образовываться и возникают игольчатые (полосчатые) формы (рис. 4а) кристаллов льда, которые нарастают на подложку преимущественно главной осью по нормали к основанию (по так называемому закону Бэртэна [2]) в условиях теплоотдачи в этом направлении, когда переохлаждение в стадию протокристаллизации ограничено более или менее тонким слоем воды, прилегающим к основанию. Чем тоньше переохлажденный слой в момент зарождения кристаллов, тем однообразнее ориентировка. Такое же полосчатое строение кристаллов льда видны в результате кристаллизации из воды с примесями частичек древесного угля, которые располагаются через более или менее равные промежутки в тонких прослойках между плоскостями кристаллов (рис. 4 б).

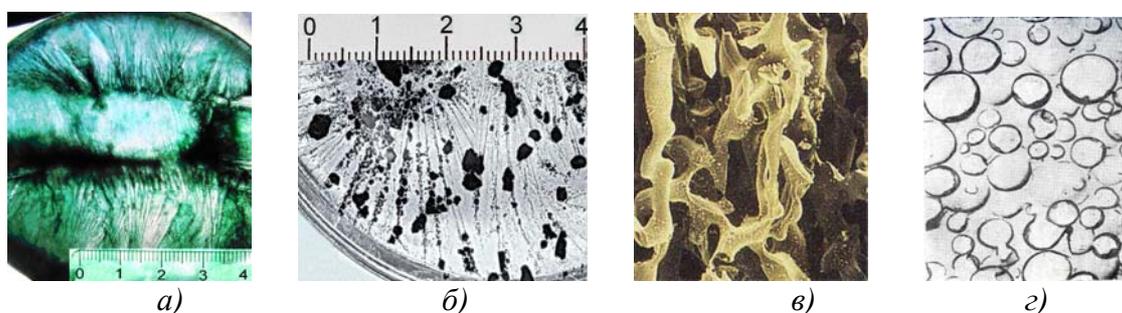


Рис. 4. Ледяные образцы: а, б - моделей толщиной 10 мм (а - лед с добавками чернила, б - с добавками крупинки древесного угля), в - морской лед, г - электронно-микроскопический снимок скола замороженной эмульсии

Если состав ледяной модели вводят растворенные или эмульгированные технологические добавки, например связующего для получения в последующем оболочковой литейной формы путем пропитки контактного слоя песка при таянии этой модели, то характер распределения таких примесей иллюстрирует рис. 4 в, г. На рис. 4в показан лед морской воды [2]. В процессе охлаждения раствора происходит раздельное формирование решеток льда и у каждой из солей. При этом происходит расслаивание раствора - расплава, причем соли вытесняются к периферии области роста зародыша, а затем и кристалла льда. Вокруг кристаллов образуются как бы «клетки» и «каналы» из ячеек раствора повышенной концентрации. Минеральные примеси и растворенные соли в ходе роста распределяются между элементарными пластинками внутри кристаллов и между ними. В соленых льдах рассол образует прослойки в базисных плоскостях кристаллов, разделяющих кристаллы на ряд пластинок. Чем быстрее происходит кристаллизация и чем больше концентрация солей, тем толще прослойки рассола (до нескольких миллиметров при близкой к нулю температуре) и тем тоньше относительно разделяемые ими элементарные пластинки льда. Расстояние между соседними прослойками включений в кристалле тем меньше, чем больше концентрация примесей в растворе.

На рис. 4в показан электронно-микроскопический снимок скола замороженной эмульсии типа «вода в масле», образующейся при введении воды в расплав полиуретанового мономера [7]. При таком процессе размер частиц диспергированного полиуретанового латекса составляет 0,03...500 мкм. Достижения в технологии вододисперсионных лаков и смол, основанные на успехах в области эмульсионной полимеризации, а также исследованиях коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий и механизма пленкообразования позволили получить ряд новых вододисперсионных связующих материалов, пригодных для замораживания в литейных ледяных моделях. Ученым литейщикам еще предстоит отработать технологии применения этих связующих для получения оболочковых форм вокруг таких моделей, в том числе в паре с быстродействующими отвердителями. Ряд примеров изготовления таких ледяных моделей показан на рис. 5, где на первом рис. 5 а показаны ледяные модели (одна с элементами литниковой системы) из технической воды, на рис. 5 б – модель из вышеупомянутого 25%-го раствора жидкого стекла (в сборе с литниковой системой), а также полученная отливка из чугуна СЧ 20; на 5 в - ледяная модель из водной раствора лигносульфонатов технических (ЛСТ) и две отливки из цветных сплавов.



Рис. 5. Ледяные модели: а, б - модели полумуфт, с открытой пресс-формой (а), с отливкой (б); в - модель шестерни с двумя отливками.

ЛСТ (ГОСТ 13 183–83) являются дешевыми и недефицитными органическими водными связующими, обеспечивающими хорошую выбиваемость форм, в том числе из ХТС. Запланирована отработка технологии получения оболочковых форм, по аналогии

с ХТС отверждаемых хромовым ангидридом Cr_2O_3 или другими соединениями с шестивалентным хромом в количестве 0,3-0,7% от массы смеси. ЛСТ применяют в формовочных смесях в количестве 3–5% (реже до 8%), в сочетании с глиной 2–3%, или природными формовочными глинистыми песками. При введении ЛСТ в модельную композицию ее разбавляют водой до плотности не выше 1,17-1,20 г/см³, температуру модели понижают до $-(17-20)$ °С, а порошкообразный отвердитель помещают в облицовочный песчаный слой.

При введении в материал ледяных моделей органических связующих уместно учитывать возможность проявления механизма действия биологических криопротекторов. В медицинской и лабораторной практике используют около десятка таких соединений, действующих аналогично белкам, предотвращающим кристаллизацию льда в клеточном растворе. Считается, что они адсорбируются на поверхности ледяного кристалла и тем самым препятствуют его росту, что наблюдается на полученных нами образцах с декстрином в виде мелкозернистой структуры, а на некоторых образцах, полученных в одинаковых условиях с образцом (рис. 4а, зерна видны невооруженным глазом), сетка межзерновых границ была столь мелкой, что без увеличения не просматривалась.

В статье рассмотрен комплекс вопросов, касающихся механизма и кинетики затвердевания льда при получении одноразовой литейной модели, распределение во льде примесей. На примере исследования этого процесса показано применение современных математических методов наглядного моделирования кристаллизации с учетом теории кластеров и фракталов, приведены примеры литейных моделей и их структур. Физическая составляющая моделирования стремится в предметной области ответить на исследовательский вопрос, как происходит рост ледяных образований во время формирования модели, математическая составляющая дает возможность построить и изучить численную модель, дающую представление о механизмах и причинах роста кристаллов. С дидактической точки зрения для технологического использования важны аспекты адекватной интерпретации достигнутых результатов в терминах физической модели, некоторые полученные численные характеристики, а также предложенные направления исследований по доведению технологии ЛЛМ до опытного, а затем промышленного применения.

Литература.

1. Дорошенко В. С. Криотехнологии промышленности: литье металлических деталей по ледяным моделям // Станочный парк. – С-Пб. -2010.-№.8-С. 34 – 38.
2. Хименков А. Н., Брушков А. В. Введение в структурную криологию. М.: Наука.- 2006. 279 с.
3. Цытович Н. А. Механика мерзлых грунтов. М.: Высшая школа. – 1973. – С. 28 – 32.
4. Дорошенко В. С., Кравченко В. П. Структура литейной ледяной модели с точки зрения теории фракталов // Металл и литье Украины. – 2010.- № 3 . – С. 33-37.
5. Осташков В.Н., Скоробогатов Н. В. Наглядное моделирование дендритных структур // Нефтегазовое дело. – 2006. С. 7 – 13.
6. Сандер Л. Континуальная ДОА: случайный фрактальный рост, порождаемый детерминистической моделью / Фракталы в физике. Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 9 – 12 июля 1985). — М.: Мир, 1988.— С. 336 – 344.
7. Толмачев И. А., Верхованцев В. В. Новые вододисперсионные краски. - Л.: Химия, 1979.- С. 142.