

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 4 2015
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 676.085.4

Н. Р. ПРОКОПЧУК¹, Н. Д. ГОРЩАРИК¹, А. Ю. КЛЮЕВ², Н. Г. КОЗЛОВ², Е. И. РОЖКОВА²,
И. А. ЛАТЫШЕВИЧ², Н. А. БАКОВИЧ¹

МОДЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: tnsipp@belstu.by, ba_nata@tut.by

²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: loc@ifoch.bas-net.by, irka-ideal@rambler.ru, lenka-16-08@tut.by

Обзор посвящен модельным составам для точного литья металлических изделий сложной геометрической конфигурации, полученных с использованием нефтехимических, полимерных и канифольных продуктов.

Ключевые слова: модельный состав, канифоль, церезин, парафин.

N. R. PROKOPCHUK¹, N. D. GORSHCHARIK¹, A. YU. KLIUYEU², N. G. KOZLOV², E. I. ROZHKOVA²,
I. A. LATYSHEVICH², N. A. BAKOVICH¹

MODEL COMPOSITIONS FOR EXACT MOLDING

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: tnsipp@belstu.by, ba_nata@tut.by

²Institute Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: loc@ifoch.bas-net.by, irka-ideal@rambler.ru, lenka-16-08@tut.by

The review is devoted to model compositions for exact molding of the metal articles with complicated geometrical configuration obtained from petrochemical, polymer and rosin products.

Keywords: model structure, rosin, ceresin, paraffin.

Введение. Жесткая конкуренция в литейном производстве с быстрым обновлением продукции вызывает спрос на гибкие технологии получения отливок высокой точности и сложности. Метод литья по выплавляемым моделям, насчитывающий тысячи лет, начиная с древнего Египта, Греции и Рима, по-прежнему лучший способ для получения сложных по форме изделий из различных металлов. Он применяется для изготовления скульптур, ювелирных украшений, отливок, в стоматологии и в промышленности. Метод позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а в ряде случаев получить литую деталь, дополнительная обработка которой перед сборкой не требуется. Вследствие этого резко снижаются трудоемкость, стоимость изготовления изделий, уменьшается расход металла и инструмента, экономятся ресурсы.

Возрастающий поток патентной информации в области литья по выплавляемым моделям свидетельствует о продолжающемся интересе к этой технологии практически всех ведущих машиностроительных компаний мира. Важнейшим этапом рассматриваемого метода литья является создание оригинальной рецептуры модельного состава (МС) и оптимизация свойств ингредиентов МС, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик последнего. Для модификации воскового шаблона МС (нефтяные парафины, натуральные растительные или минеральные воски, синтетические воски) используют специальные добавки: различные смолистые материалы, получаемые при переработке нефти и сосновой живицы. Качество модели имеет фундаментальное значение для достижения надлежащего качества продукта: оно должно быть безупречным, с идеальной поверхностью, так как любой дефект поверхности будет продублирован в форме.

Производственный потенциал технологии литья по выплавляемым моделям далеко не исчерпан, поэтому совершенствование рецептур МС – актуальная задача, которая может способство-

вать коммерческому успеху при продвижении улучшенных материалов как на внутреннем, так и на внешних рынках.

Для промышленного производства и разработки новых конкурентоспособных МС с улучшенными эксплуатационными свойствами важнейшими аргументами являются: точное литье всегда будет востребовано машиностроением; на рынке Республики Беларусь, стран СНГ, США, Германии, Франции и др. присутствует широкий спектр МС с различными эксплуатационными характеристиками; анализ научной и патентной литературы показывает, что наблюдается тенденция к улучшению эксплуатационных свойств МС.

В настоящее время на рынке стран СНГ присутствуют высокоэффективные МС, представленные фирмами «Кинд Коллинз» (США) и «Паракаст» (Германия). Россией представлены МС, производимые на нефтеперерабатывающих заводах (г. Оренбург и г. Новочеркасск), ФРГП «Салют» (г. Москва), ООО «Экохим» (г. Шебекино), ООО «Карион-Сервис» (Украина, г. Днепрпетровск) и т. д.

В Республике Беларусь единственным производителем МС является ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь). Производимые им МС являются экспортоориентированными и поставляются на авиационно-машиностроительные предприятия России. Они применяются для получения сложных по конфигурации отливок из любых литейных сплавов без механической обработки или с минимальной доводкой. Однако по своим физико-механическим свойствам производимые отечественные и российские МС уступают зарубежным аналогам. Поэтому ввиду высокой значимости деталей машиностроения, производимых по технологии точного литья, крупнейшими моторостроительными предприятиями Российской Федерации в основном закупаются дорогостоящие составы фирм «Кинд Коллинз» и «Паракаст».

В зависимости от вида литья к МС предъявляются различные требования: минимальная зольность; однородность структуры; возможность многократного использования; минимальное взаимодействие с огнеупорной оболочкой; высокая теплоустойчивость; плотность состава (менее 1000 кг/м³); минимальная продолжительность затвердевания МС в пресс-форме; хорошая текучесть МС в пастообразном состоянии; относительно невысокая температура плавления (до 80 °С); минимальная усадка при охлаждении и расширении при нагревании; обеспечение модели чистой и глянцевой поверхности; обеспечение детали после пресс-формы необходимой прочностью и твердостью во избежание деформации и повреждения на всех технологических операциях.

Основная часть. В технологии изготовления моделей исключительное значение приобретает проблема повышения технологических и эксплуатационных характеристик МС, что требует новых подходов к подбору ингредиентов и созданию более эффективных композиций на их основе. С целью разработки новых высокоэффективных МС нами был проведен глубокий анализ патентной и научной литературы по рецептурам, способам получения и возможностям применения МС в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям. Наиболее распространены модельные массы, содержащие в качестве ингредиентов парафин, стеарин, буроугольный воск и целевые добавки [1].

Однако основными недостатками таких парафиностеариновых моделей являются значительная объемная и линейная усадка, высокий коэффициент объемного расширения при нагревании, низкие прочность, теплоустойчивость и твердость.

Для снижения усадки и повышения прочности модели в состав модельной массы вводят твердый мелкодисперсный наполнитель – углеродсодержащий материал, который полностью выгорает при прокалке керамической формы [2]. Однако указанный модельный материал малоэкономичен, так как не предполагает повторного применения.

Известен состав модельной массы [3], обладающий низкой усадкой и повышенной прочностью, содержащий (мас.%) легкоплавкую органическую составляющую 25,0–60,0 (парафин, стеарин, буроугольный или торфяной воск, либо их сочетание); высокотеплопроводный металл в порошкообразном состоянии 40,0–75,0 (алюминиевый порошок марок ПАК-3 или ПАК-4). Для снижения усадки композиции модельный материал используют в виде смеси порошков отдельных компонентов фракционного состава 0,1–1,6 мм [4].

Предложены изделия для моделирования, получения литьевых форм и их использования, изготовленные путем горячего смешения воска и порошкообразного наполнителя. Данные модельные составы пригодны для многократного применения [5]. Повысить геометрическую и размерную точность модели можно за счет изготовления ее из порошкообразного парафина фракции 0,1–1,6 мм путем прессования. Пористость модели при этом составит 3–10 % [6].

Известна модельная композиция [7], в которую вводят до 40–70 % воздуха. В результате удастся повысить размерную и геометрическую точность моделей за счет стабилизации и уменьшения усадки модельной массы до 0,5–0,6 % при расширении введенного воздуха, снизить расход модельной массы на 30–50 % и снизить давление запрессовки с 2–5 атм. до 1 атм., уменьшить массу крупногабаритных моделей. Несмотря на появление синтетических материалов, наибольшее применение для изготовления выплавляемых моделей имеют естественные воски [8]. Модельный состав одной из таких композиций [9] содержит, мас. %: сырой парафин – 72,5; очищенный пчелиный воск – 15; сырой монтанвоск – 10; канифоль – 2,5. Модельная восковая масса [10], отличающаяся повышенной пластичностью, используется при литье по выплавляемым моделям для изготовления ортопедических имплантатов с текстурированной поверхностью. Имеется воскообразный материал, содержащий углеводород с насыщенным цепью с соотношением содержания С:Н, равным 5,8:6,0, который используют при изготовлении модели для точного литья [11].

Известен способ отливки деталей браслетов по выплавляемым восковым моделям [12], получение элементов ювелирных изделий с драгоценными камнями [13]. Восковые модели используют также при отливке трубных соединений [14] и других изделий [15, 16].

Запатентован состав [17] для изготовления выплавляемых моделей, в котором пчелиный воск заменен дешевым микрокристаллическим воском (продукт переработки нефти, смеси парафиновых, изопарафиновых и нафтеновых углеводородов). В состав входят следующие компоненты, мас. %: монтанвоск – 50; микрокристаллический воск – 30; церезин – 10; канифоль – 10.

Повысить чистоту поверхности моделей и отливок можно за счет применения композиции следующего состава, мас. %: парафин – 20,0–30,0; полиэтилен – 1,0–2,0; триэтаноламин или дибутилфталат – 0,15–0,3; канифоль – 35,0–39,0; церезин – остальное. При этом улучшается однородность композиции при сохранении хороших прочностных свойств [18].

Применяется парафиновая композиция [19] для литья по выплавляемым моделям, содержащая в качестве наполнителя полиэтилентерефталат (ПЭТ) в количестве 5–50 % от массы композиционного материала. ПЭТ уменьшает усадку и повышает механическую прочность модели, не реагирует с материалами формы, позволяет легко удалять композицию из формы, уменьшает опасность растрескивания оболочковой формы и при обжиге не образует значительного количества смолы.

Для повышения прочности моделей и снижения усадки в качестве наполнителя модельная композиция [20] содержит порошок графита и дополнительно канифоль и церезин при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: буроугольный воск – 27–40; церезин – 10–16; канифоль – 30–40; графит – остальное.

При изготовлении выплавляемых моделей сложной объемной формы, например при получении точных художественных отливок, используют состав [21], содержащий ненасыщенные углеводороды, в которых соотношение содержания углерода и водорода составляет 6,0:9,0, а общее их содержание в углеводороде – 98,5–100 %.

Получить модели высокого качества (высокая точность размеров, чистота поверхности, стабильная геометрия) с глянцевой поверхностью и точной геометрией позволяет модельная композиция [22], содержащая, мас. %, церезин – 15,0–29,0; полиэтиленовый воск – 15,0–20,0; сополимер этилена с винилацетатом (5–12 мас. %) – 1,0–5,0; вода – 2,0; парафин – остальное. Совместное соединение полимера и воды при заданном соотношении компонентов модельной композиции позволяет получать модели высокого качества.

Для уменьшения утяжки в модельную композицию [23] на основе парафина и дополнительно содержащую полиэтилен и канифоль при следующих соотношениях ингредиентов, мас. %: парафин – 55,5–56,5; буроугольный воск – 20,0–22,0; битум нефтяной – 6,0–7,0; полиэтилен – 3,5–4,5; канифоль – 10,0–13,0; может быть введен полиэтиленовый воск ПВ-300 в количестве 5–7 мас. %.

Известна модельная композиция [24] для выплавляемых моделей на основе парафина, буроугольного воска, битума нефтяного, триэтанолamina и дополнительно содержащая полиэтилен, полиэтиленовый воск и канифоль при следующих соотношениях компонентов, мас. %: парафин – 44,0–46,0; буроугольный воск – 17,0–18,0; битум нефтяной – 5,0–6,0; триэтанолamin – 3,0–4,0; полиэтилен – 3,0–4,0; полиэтиленовый воск – 13,0–16,0; канифоль – 10,0–11,0.

Для повышения прочности модельные композиции [25] на основе парафина и буроугольного воска дополнительно содержат полипропилен, асфальт бутановой деасфальтизации и канифоль при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: парафин – 45,0–47,0; буроугольный воск – 21,0–22,0; полипропилен – 0,8–1,5; асфальт бутановой деасфальтизации – 12,0–13,0; канифоль – 17,5–20,2.

Модельная композиция для выплавляемых моделей [26], содержащая в качестве пластификатора воскообразную модельную массу, наполнителя – техническую мочеви́ну, эмульгатора – неионогенное поверхностно-активное вещество и калиевую селитру при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: воскообразная модельная масса – 10,0–85,0; техническая мочеви́на – 9,0–70,0; неионогенное поверхностно-активное вещество – 5,0–10,0; калиевая селитра – 1,0–10,0; позволяет снизить энергозатраты, повысить прочность модели, сократить брак изделий.

Для получения качественных тонкостенных ажурных моделей толщиной менее 1 мм и снижения себестоимости композиции используют следующую рецептуру [27], мас. %: церезин – 18,0; полиэтилен – 1,6; нефтяной битум – 0,3; борная кислота – 5,0; канифоль – остальное.

С целью улучшения смачиваемости огнеупорной суспензии, увеличения теплостойкости и прочности, а также понижения коэффициента линейного расширения разработана композиция [28], содержащая, мас. %: синтетический церезин – 11,0; буроугольный воск – 6,0; тонкоизмельченную мочеви́ну – 48,0; парафин – 30,5; канифоль – 4,5, а также композиция [29] со следующим составом, мас. %: парафин – 58,0; буроугольный воск – 30,0; полиэтилен – 2,0; канифоль – 10,0. Однако состав при повышенной температуре помещений имеет недостаточную прочность и повышенный процент усадки. С целью устранения вышеуказанных недостатков вместо полиэтилена используется полиэтиленовый воск. При этом соотношение компонентов в композиции [30] составляет, мас. %: парафин (основа) – 60,0 ± 2,5; буроугольный воск – 10,0 ± 1,0; полиэтиленовый воск – 20,0 ± 1,0; канифоль – 10,0 ± 1,0.

Согласно изобретению [31], для повышения прочности и уменьшения линейной осадки был запатентован следующий состав, мас. %: нефтяной парафин – 45,0–55,0; буроугольный воск – 35,0–45,0; канифоль – 10,0–15,0.

Известен МС [32], содержащий, мас. %: касторовый воск – 30,0–60,0; парафин – 10,0–20,0; воск из рисовых отрубей – 5,0–20,0; полибутан – 2,0–10,0; канифоль – 5,0–20,0; а также состав [33], содержащий, мас. %: церезин – 20–22; монтавоск – 10,0–12,0; парафин – 38,0–40,0; стеарин – 28,0–30,0.

Широкое применение нашел МС [34] на основе буроугольного воска, содержащий, мас. %: буроугольный воск – 45,0–55,0; церезин – 10,0–40,0; кристаллический воск – 15–45; стеарин – 5,0; неочищенный парафин – 15,0.

Предложена модельная композиция [35], которая содержит парафин, буроугольный воск и поливинилбутиловый эфир в количестве 1,0–20,0 % от общей массы композиции. Данная композиция обеспечивает получение сложных тонкостенных моделей высокой точности с повышенной прочностью и трещиностойкостью.

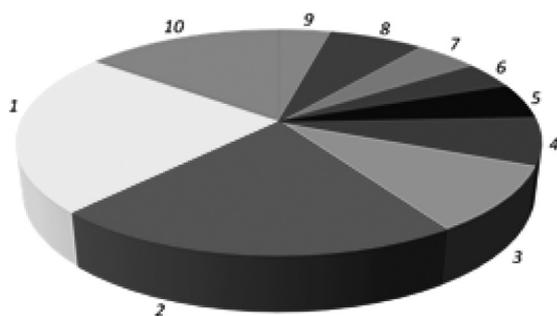
Для повышения механической прочности в модельный состав добавляют тугоплавкие вещества в качестве наполнителя, что требует изменения классической технологической схемы, а именно после расплавления парафина, церезина и полиэтиленового воска состав необходимо нагреть выше 150 °С и добавить полистирол при строго определенной скорости перемешивания [36, 37].

Известна композиция [38] для изготовления моделей, содержащая твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–70,0 мас. %, и/или сополимер с температурой плавления до 300 °С в количестве 0,05–20,0 мас. %, а также нефтеполимерную смолу в количестве до 100,0 мас. %. Низкая температура каплепадения смолы, а следовательно, высокая жидкоподвижность позволяют получить модели отливок с повышенной геометрической точностью и твердостью.

Предложена композиция [39] для литья по выплавляемым моделям, содержащая твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–80,0 мас.%, и/или полимер с температурой плавления до 300 °С в количестве 0,05–30,0 мас.%, а также термополимерную смолу в количестве до 100,0 мас.%. Введение термополимерной смолы позволяет повысить прочность композиции для широкой номенклатуры моделей отливок с повышенной геометрической точностью.

Для получения модели пористостью 1,5–3,0 % [40] проводят прессование порошкообразного парафина без предварительного нагрева формы. Модельный материал при этом спекается практически без фазовых деформаций с образованием открытой капиллярной пористости, которая компенсирует расширение модели в процессе ее нагрева при выплавке из керамической оболочки. При этом обеспечивается повышенная размерная и геометрическая точность моделей и отливок.

Известны следующие МС марок: МАИ-9Ш [41] и МАИ-2Ш [42], содержащие в больших количествах канифоль, которая значительно улучшает термостабильные свойства, а также формоустойчивость моделей. Состав МАИ-9Ш содержит, мас.%, парафин – 9–20; полиэтилен – 1,0–4,0; церезин – 0,8–4,0; битум – 0,2–1,0; канифоль – 73–89; а состав МАИ-2Ш – церезин – 3,0–20,0; полиэтилен – 1,0–2,5; битум – 1,0–4,0; пек – до 10,0; канифоль – 77,0–89,0.



Графическое изображение обобщенного группового состава МС: 1 – парафин; 2 – буроугольный воск; 3 – церезин; 4 – полиэтиленовый воск; 5 – торфяной воск; 6 – полимерные добавки; 7 – борная кислота; 8 – этилцеллюлоза; 9 – карбамид; 10 – канифоль

Парафин придает моделям пластичность и устойчивость к образованию трещин. Это наиболее дешевый и недефицитный компонент МС. Буроугольный воск обладает высокой прочностью и твердостью, значительной хрупкостью, способствует образованию твердой блестящей поверхности модели; церезин – более высокой пластичностью и теплостойкостью, чем парафин. Церезин хорошо сплавляется с парафином и стеарином при температуре 70–80 °С, с буроугольным воском при 100–110 °С, с канифолью при 140 °С. Этилцеллюлоза – разновидность простых эфиров целлюлозы, мелкокристаллический белый или светло-желтый порошок, применяется как пластификатор и упрочнитель парафиностеариновых составов, а также составов с канифолью и церезином. Торфяной воск обладает более высокой прочностью и теплостойкостью. К недостаткам торфяного воска относятся хрупкость, повышенная вязкость в расплавленном состоянии. Полиэтилен увеличивает термостойкость и прочность МС, хорошо сплавляется со стеарином и канифолью. Полимерные добавки – это термопластичные материалы, используемые как компоненты модельного состава, повышающие его теплостойкость и механическую прочность. Карбамид – (CO(NH₂)₂) или техническая мочевина – при нагреве не проходит стадию размягчения, снижает линейную усадку и повышает прочность модели. Борная кислота обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели. Канифоль состоит в основном из смоляных кислот, хрупкая стекловидная масса. Применяется для придания МС повышенной прочности и термостойкости (теплостойчивости). В рецептурах МС, производимых на ОАО «Завод горного воска», кроме традиционно используемых нефтехимических продуктов также применяется живичная канифоль. В таких МС содержание канифоли составляет от 5 до 15 мас.% [43].

Как видно из литературного обзора, в рецептурах МС [9, 17,18, 20, 23–32, 41–43] немодифицированная канифоль используется в широком интервале от 2,5 до 80 мас.%. Присутствующие в канифоли смоляные кислоты (абиетиновая, левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая,

На рисунке представлен графический обобщенный групповой состав МС, включающий полный набор необходимых компонентов, которые в расплавленном состоянии находятся в виде гомогенных эмульсий. Как видно из данных рисунка, наиболее известные МС содержат в качестве ингредиентов парафин, буроугольный воск, церезин, этилцеллюлозу, торфяной воск, полимерные добавки, карбамид, борную кислоту, канифоль.

Парафин придает моделям пластичность и устойчивость к образованию трещин. Это наиболее дешевый и недефицитный компонент МС. Буроугольный воск обладает высокой прочно-

дегидроабетиновая, пимаровая, изоимаровая) придают ей уникальные свойства: стойкость к воздействию воды; высокие пленкообразующие свойства; растворимость во многих органических растворителях; хорошее совмещение со многими полимерными материалами; пластичность; относительная адгезия.

Однако недостатками канифоли являются: кристаллизация в растворах, полимерных композициях, пропиточных составах и в маслах вследствие большого содержания в канифоли абетиновой кислоты; относительно невысокая устойчивость к термоокислительной деструкции, низкая теплоустойчивость и стойкость к окислению кислородом воздуха в полимерных композициях. В виду того что сосновая живица является сезонным продуктом (добывается весной, летом и осенью) и находится в различных географических местах (Беларусь, Россия, Китай, Бразилия), получаемая из нее канифоль обладает различным составом и физико-химическими характеристиками. Вследствие этого получаемые из нее МС будут обладать нестабильными эксплуатационными свойствами.

Поэтому одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства МС и делающих их стабильными, является использование в композициях модифицированных канифолей. Проведенная ранее нами работа [44] в Белорусском государственном технологическом университете, Институте физико-органической химии НАН Беларуси, Химико-технологическом центре НАН Беларуси, Институте химии новых материалов НАН Беларуси показала, что в зависимости от глубины химического модифицирования канифоли различными реагентами можно получить продукты, обладающие высокой пластичностью, устойчивостью к термоокислительной деструкции, высокой вязкостью, температурой размягчения, высокими пленкообразующими свойствами, отсутствием склонности к кристаллизации и во многих случаях низким кислотным числом (для канифоли КЧ = 160–170 мг КОН/г, для модифицированной канифоли КЧ = 5–6 мг КОН/г). Низкие КЧ канифолей, находящихся в составе МС, обеспечивают антикоррозионную защиту пресс-форм, из которых получают модели. По своим физико-химическим свойствам модифицированная канифоль выгодно отличается от канифоли.

Наличие же в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли, а также возможность ее переработки во вторичные продукты (ОАО «Лесохимик» и ОАО «Завод горного воска») делают возможным разработку и выпуск новых высокоэффективных конкурентоспособных МС для точного литья.

Заключение. Как видно из обзора, разработан широкий ассортимент МС для различных операций точного литья по выплавляемым моделям. В зависимости от применяемого химического сырья можно получать МС с различными эксплуатационными свойствами. Относительная прочность и термостабильность канифоли позволяет ее использовать в рецептурах МС. Благодаря высоким физико-химическим свойствам ее вторичных продуктов открывается перспектива для разработки новых МС с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Список использованной литературы

1. Шкленник, Я. И. Литье по выплавляемым моделям. Инженерная монография. – М.: Машиностроение, 1961.
2. Casting wax compositions: пат. Великобритания 1090772 / Derek Arthur Farley.
3. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. СССР 554930 / Д. С. Лемешко.
4. Paste composition useful in reusable compositions obtained by mixing under heat a filler in powder form and a wax: пат. Франция 2883881 / Viala Artigues Renaud.
5. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2218233 / И. Г. Сапченко.
6. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2203763 / И. Г. Сапченко.
7. Способ изготовления выплавляемых моделей: а. с. СССР 1045996 / В. А. Рыбкин, Р. Ф. Юсипов, Е. М. Косицын, Ю. А. Степанов.
8. Заявка на патент RU 20061430, 2008.
9. Doskar, J. Das Feingießverfahren. II. Teil. Werkstoffe für die Modellherstellung / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Prax. – 1965. № 11. – С. 223–231.
10. Investment casting: пат. USA 5906234 / Brooke W. Mastrorio, Douglas A. Fifolt.
11. Wax material and molding method using the same: пат. JP 2922417 / Itou Minako.
12. Method of casting bangle parts: пат. USA 5868192 / Eduard Rabinovich.
13. Method of casting metal around gems to form articles of jewelry: пат. USA 5881795 / Clifford L. Uptain.

14. Lost wax pattern for casting of tube joint: пат. JP 2905357 / Ueda Yoshinori, Nakaishi Masao, Tayama Noriyuki.
15. Traingular spoke sprue: пат. USA 5893405 / Robert P. Berger.
16. Production process of wax pattern: пат. USA 5921309 / Nishida Masakatsu, Sassa Koji, Kokubun Tsuyoki and others.
17. Hmota na vytavitelné modely: пат. CZ 101746 / Gabriel Jan.
18. Композиция для изготовления выплавляемых литейных моделей: а. с. СССР 955611 / М. И. Воробьева, Ю. М. Жукова.
19. Filler material and wax composition for use in investment casting: пат. США 6485553 / Paul A. Guinn.
20. Модельная композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. СССР 616037 / А. А. Зайчиков, Т. В. Зайчикова, В. Т. Здобнов, Г. И. Зуев.
21. Molding method using wax-like substance: пат. А 5950703 US / Itou Nabhikhi.
22. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2060854 / Н. И. Наговицына.
23. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2080204 / В. В. Аппилинский, М. М. Дорошенко, Е. С. Сумин.
24. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. РФ 2088370 / В. В. Аппилинский.
25. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. РФ 2088371 / В. В. Аппилинский.
26. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. РФ 2123902 / В. А. Дубровский.
27. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. СССР 831343 / В. Г. Бовин, В. Д. Ровнова, К. П. Басько и др.
28. Модельная композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. СССР 688272 / Р. М. Ишмаков, А. Г. Сафиуллин, В. Н. Сапожников.
29. Модельный состав для литья по выплавляемым моделям: а. с. СССР 148205 / И. И. Лупырев, С.-К. С. Дреер, Я. М. Дитятковский и др.
30. Состав для изготовления моделей в производстве литья по выплавляемым моделям: а. с. СССР 263816 / Л. О. Маркой, А. Ф. Шевченко, В. А. Петренко.
31. Způsob odlévání odlitku ze stmrčtivého materiálu při jeho tuhnutí: а. с. ЧССР 38664 / Saip Jiři, Sýkora Karel, Motloch Zdeněk, Kosňovský Zdeněk.
32. Восковые модели для точного литья: пат. Япония 499297 / Ёсинари Хидэо, Суэнага Тихиро, Сато Хидэки, Цубоути Нобухиро.
33. Amestec pentru realizarea modelelor usor fuzibile: патент CPP 93967 / Andras Fülöp, Francisc Istvan.
34. Doskar, J. Neuzzeitliche Modellmassen für das Feingießen mit Ausschmelzmodellen / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Prax. 1969. Vol. 56, N 11. С. 321–326.
35. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2162386 / О. Г. Оспенникова, Р. М. Ольхова, В. Н. Шункин и др.
36. Декларационный пат. на полезную модель. Украина 31222. Модельный состав / В. К. Постиженко, О. С. Береговая.
37. Декларационный пат. на полезную модель. Украина 31228. Способ получения модельного состава / В. К. Постиженко, О. С. Береговая.
38. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2177387 / Ю. С. Алисеев, В. А. Поклад, О. Г. Оспенникова и др.
39. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2182057 / О. Г. Оспенникова, В. Н. Шункин, В. С. Фролов и др.
40. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. РФ 2193468 / И. Г. Сапченко.
41. Модельные сплавы для точного литья марки МАИ-9Ш: а. с. СССР 105985 / З. А. Шагеев.
42. Термореактивные модельные сплавы марки МАИ-2Ш для точного литья: а. с. СССР 109835 / З. А. Шагеев.
43. Модельный состав для точного литья (варианты): пат. РБ 12477 / В. В. Мулярчик, В. Г. Константинов, В. Н. Данишевский, А. А. Рязанцева, Р. В. Титенкова.
44. Прокопчук, Н. Р. Устойчивость к термоокислительной деструкции модифицированных канифолей и их сложных эфиров / Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, Н. В. Пучкова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 1. – С. 116–123.

Поступила в редакцию 16.06.2015