

УДК 621.74.045

Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);
Н. Д. Горщарик, инженер (БГТУ); **А. Ю. Ключев**, кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник (Институт физико-органической химии НАН Беларуси);
Н. Г. Козлов, доктор химических наук, доцент (Институт физико-органической химии
НАН Беларуси); **Е. И. Рожкова**, студент (БГТУ); **И. А. Латышевич**, инженер
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВАХ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

В статье приведены результаты исследования модифицированной канифоли как компонента модельных составов для точного литья. За последние пять лет достигнуты успехи в получении новейших продуктов из канифоли. Новые канифольные продукты существенно отличаются от канифоли по физико-химическим свойствам, обладают определенными преимуществами, позволяют расширять сферу внедрения и нивелируют недостатки канифоли. Поэтому разработка и исследование новых модельных композиций для точного литья с учетом достижений в области синтеза вторичных канифольных продуктов является актуальной задачей и способствует устранению отставания в этой области от зарубежных аналогов.

В статье показано, что в зависимости от применяемого сырья и условий получения можно изготавливать модельные составы с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Возможность производства модифицированных канифольных продуктов на химических предприятиях Беларуси открывает широкие перспективы для разработки и выпуска новых модельных составов.

Result of research of the modified rosin as component of modeling structures for exact molding is given in article. The last five years successes in receiving the latest products from rosin are reached. New rosin products essentially differ from rosin on physical and chemical properties, possess certain advantages, allowing to expand the sphere of introduction and level rosin shortcomings. Therefore development and research of new modeling compositions for exact molding taking into account achievements in the field of synthesis of secondary rosin product is an actual task and promotes backlog elimination in this area from foreign analogs.

In article it is shown that depending on applied raw materials and conditions of physic-mechanical and operational properties. Possibility of production of the modified rosin products at the chemical companies of Belarus opens wide prospects for development and release of new modeling structures

Введение. Стратегия совместного развития нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности (программа перспективного развития концерна «Белнефтехим», Минск, 2010 год) требует разработок новых композиционных составов с использованием полимерных, нефте- и лесохимических продуктов.

Метод литья по выплавляемым моделям, благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок, получил значительное распространение в машиностроении и приборостроении. 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.

Неоспоримым фактом для промышленного производства модельных составов (МС) и разработки новых конкурентоспособных МС с

улучшенными эксплуатационными свойствами является следующее: точное литье всегда будет востребовано машиностроением. В настоящее время на рынке стран СНГ присутствуют высокоэффективные МС, представленные фирмами «Кинд Коллинз» (США) и «Паракаст» (Германия). Россией представлены МС, производимые ООО «Промарматура» (г. Новочеркасск), компанией ООО ПКФ «Аир Компани» (г. Нижний Новгород), ФРГП «Салют» (г. Москва), ООО «Экохим» (г. Шебекино) и т. д.

В Республике Беларусь единственным производителем МС является ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь). Производимые им модельные составы марок ЗГВ-101, ЗГВ-102 и ЗГВ-103 (поставляемые на машиностроительные предприятия Российской Федерации) применяются для получения сложных по конфигурации отливок из любых литейных сплавов без механической обработки или с минимальной доводкой, что значительно снижает стоимость изготовления деталей за счет экономии металла,

идушего в стружку, и сокращения объема механических работ. Однако по своим физико-механическим свойствам производимые отечественные и российские МС уступают аналогичным зарубежным аналогам. Поэтому, ввиду высокой значимости деталей машиностроения, производимых по технологии точного литья, крупнейшими моторостроительными предприятиями России принято решение закупать дорогостоящие составы из дальнего зарубежья производства «Кинд Коллинз» (США) и «Паракаст» (Германия). Таким образом, производство МС для Беларуси является ориентированным на экспорт.

В зависимости от вида литья к МС предъявляются различные требования: минимальная зольность; однородная структура; возможность многократного использования; минимальное взаимодействие с огнеупорной оболочкой; плотность состава менее 1000 кг/м^3 ; минимальная продолжительность затвердевания МС в пресс-форме; хорошая текучесть МС в пастообразном состоянии; хорошая жидкотекучесть МС при выплавке из форм; относительно невысокая температура плавления (до 80°C); минимальная усадка при охлаждении и расширении при нагревании; обеспечение моделью чистой и глянцевого поверхности; обеспечение деталью после пресс-формы необходимой прочности и твердости во избежание деформации и повреждения на всех технологических операциях.

Для лопаточного литья – более жесткие требования; для крупногабаритного литья – средние требования; для фасонного литья – менее жесткие требования.

Основная часть. С целью разработки новых высокоэффективных МС нами проведен глубокий анализ патентной и научной литературы по рецептурам, способам получения и возможностям применения МС в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям.

Как показал проведенный анализ, наиболее известны модельные массы, содержащие в качестве ингредиентов парафин, стеарин, буроугольный воск и целевые добавки [1].

Основными недостатками парафиностеариновых моделей являются значительная объемная и линейная усадка, высокий коэффициент объемного расширения при нагревании, низкая прочность и твердость. Как результат, из-за того что тепловое расширение модельной композиции опережает ее расплавление, в форме возникают трещины и требуется один или несколько слоев огнеупорного покрытия.

С целью снижения усадки и повышения прочности модели в состав модельной массы вводят твердый мелкодисперсный наполнитель – углеродсодержащий материал, который пол-

ностью выгорает при прокатке керамической формы [2].

Однако указанный модельный материал мало экономичен, так как не предполагает повторного применения.

Известен состав модельной массы [3], который с целью снижения усадки и повышения прочности модели, сокращения времени ее выплавки содержит высокотеплопроводный металл в порошкообразном виде при следующих соотношениях компонентов, мас. %: легкоплавкая органическая составляющая 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 модельной композиции модельный материал используют в виде смеси порошков компонентов фракции 0,1–1,6 мм [4].

Предложены изделия для моделирования, получения литевых форм и их использования в любых других областях, получаемые 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. Проводят холодное спекание композиции за счет прессования. Пористость модели при этом составляет 3–10% [6].

Известна модельная композиция [7], в которую вводят до 40–70% воздуха. В результате удается 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%, снизить давление запрессовки с 2–5 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.

Применение восковых моделей при литье по выплавляемым моделям описаны в источниках [10, 11, 12, 13, 14].

Модельная восковая масса используется при литье по выплавляемым моделям для изготовления ортопедических имплантатов с текстурированной поверхностью [15].

Известен воскообразный материал, содержащий углеводород с насыщенной цепью с соотно-

пением содержания С : Н как 5,839 : 6,018, который используют для изготовления модели для метода литья по выплавляемым моделям [16].

Известен способ отливки деталей браслетов по выплавляемым восковым моделям [17], получения ювелирных изделий с драгоценными камнями [18]. Восковые модели используют также при отливке трубного соединения [19] и других изделий [20, 21].

Запатентован состав [22] для изготовления выплавляемых моделей, в котором пчелиный воск заменен дешевым микрокристаллическим воском (продукт переработки нефти, смеси парафинистых, изопарафинистых и нафтеновых углеводородов). Компоненты состава, мас. %: монтанвоск – 50; микрокристаллический воск – 30; церезин – 10; канифоль – 10.

Повысить чистоту поверхности моделей и отливки можно за счет применения композиции состава, мас. %: парафин – 20,0–30,0; полиэтилен – 1,0–2,0; триэтанолламин или дибутилфталат – 0,15–0,30; канифоль – 35,0–39,0; церезин – остальное. При этом улучшается однородность композиции при сохранении ею хороших прочностных свойств [23].

Известен состав модельной массы [24], содержащей диспергатор, керамический порошок, фракцию диаметром менее 500 нм (нанодисперсия) в количестве 2–74% от объема всей смеси, фракции диаметром более 500 нм (микродисперсия) в количестве 3–74% от объема всей смеси, металлический порошок, состоящего из металлов и/или сплава, и/или внутриметаллических соединений, одной или нескольких добавок, органического или неорганического связующего.

Известна парафиновая композиция [25] для литья по выплавляемым моделям, содержащая в качестве наполнителя полиэтилентерефталат в количестве 5–50% от массы композиционного материала. Полиэтилентерефталат уменьшает коэффициент температурного расширения композиции, что способствует повышению точности размеров отливки. Полиэтилентерефталат не реагирует с материалами формы, позволяет легко удалять композицию из формы, уменьшает опасность растрескивания обложечной формы и при обжиге не образует значительного количества смолы.

Для повышения прочности моделей и снижения усадки в качестве наполнителя модельная композиция [26] 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.

Для многократного применения для изготовления выплавляемых моделей сложной объ-

емной формы при получении точных художественных отливок используют состав [27], содержащий ненасыщенные углеводороды, в которых соотношение содержания углеводорода и водорода составляет 5,830 : 9,018, а общее содержание углерода и водорода в углеводороде составляет 98,5–100,0%.

При изготовлении лопаток турбин с внутренним охлаждением отливки получают литьем по выплавляемым моделям, которые имеют повышенное качество поверхности. Для этого в выплавляемой модели [28] в качестве наполнителя используют сферические частицы определенного материала. При этом уменьшается себестоимость производства отливки, улучшается качество поверхности, уменьшается процент разрушения литейных стержней. Размер частиц от 10 до 70 мкм. Сферические частицы требуют приложения меньшего усилия для заполнения полости формы.

Получить модели высокого качества (высокая точность размеров, чистота поверхности, стабильная геометрия) с последующим получением сложных тонкостенных моделей с глянцево-поверхностью и точной геометрией позволяет модельная композиция [29], 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.

Известна модельная композиция [30] на основе парафина и дополнительно содержащая 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. Для уменьшения «утяжин» в модельную композицию может быть введен дополнительно полиэтиленовый воск ПВ-300 в количестве 5–7 мас. %.

Известна модельная композиция [31] для выплавляемых моделей на основе парафина, буроугольного воска, битума нефтяного, триэтанолламина 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; триэтанолламин – 3,0–4,0; полиэтилен – 3,0–4,0; полиэтиленовый воск – 13,0–16,0; канифоль – 10,0–11,0.

Для изготовления по выплавляемым моделям лопаток газотурбинных установок применяют модельные композиции [32] на основе парафина и буроугольного воска, дополнитель-

но содержащие 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.

Известна модельная композиция для выплавляемых моделей [33], содержащая в качестве пластификатора воскообразную модельную массу, в качестве наполнителя – техническую мочеви́ну, в качестве эмульгатора – неионогенное поверхностно-активное вещество, 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. Использование данной модельной массы 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 [34], мас. %: церезин – 18; полиэтилен – 1,6; нефтяной битум – 0,3; канифоль – остальное.

С целью улучшения смачиваемости огнеупорной суспензии, увеличения теплостойкости и прочности, а также понижения коэффициента линейного расширения разработана композиция [35], содержащая, мас. %: синтетический церезин – 11; буроугольный воск – 6; тонкоизмельченную мочеви́ну – 48; парафин – 30,5; канифоль – 4,5, а также композиция [36], содержащая, мас. %: парафин – 58; буроугольный воск – 30; полиэтилен – 2; канифоль – 10. Однако последний 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 [37] составляет, мас. %: парафин (основа) – $60 \pm 2,5$; буроугольный воск – 10 ± 1 ; полиэтиленовый воск – 20 ± 1 ; канифоль – 10 ± 1 .

Согласно изобретению [38], для повышения сопротивления изгибу 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 модельный состав [39], 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 [40], содержащий, мас. %: церезин – 20–22; монтанвоск – 10–12; парафин – 38–40; стеарин – 28–30.

Широкое применение нашел модельный состав [41] на основе буроугольного воска, содержащий, мас. %: буроугольный воск – 45–55, церезин – 10–40, кристаллический воск – 15–45, стеарин – 5, неочищенный парафин – 15.

Для литья лопаток газотурбинных двигателей предложена модельная композиция [42], 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.

Известна композиция [43] для изготовления моделей для литья лопаток газотурбинных двигателей. Композиция содержит твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–70,0 мас. %, и/или сополимер с температурой плавления до 300°C 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 позволяет получить модели отливок с повышенной геометрической точностью и твердостью.

Предложена композиция [44] для литья по выплавляемым моделям лопаток газотурбинного двигателя и других деталей сложной конфигурации. Композиция содержит твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–80,0 мас. %, и/или полимер с температурой плавления до 300°C 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% [45] 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.

Повысить качество моделей можно путем введения в модельную композицию [46] на основе парафина, буроугольного воска, битума БНК 45/90, канифоли, полиэтилена высокого давления, буроугольного воска ПВ-300 дополнительного количества полиэтиленового воска

и триэтаноламина при следующих соотношениях ингредиентов, мас. %: парафин марок П1, В2, В3, В4 – 44,0–46,0; буроугольный воск – 17,0–18,0; битум нефтяной БНК 45/90 – 5,0–6,0; полиэтилен высокого давления – 3,0–4,0; полиэтиленовый воск ПВ-300 – 13,0–16,0; триэтаноламин – 3,0–4,0; канифоль – 10,0–11,0. Получаемые модельные композиции В-1, ВИАМ-102 соответствуют заявляемым составам по величине линейной усадки и термостойкости, но уступают им по трещиностойкости, возвратности массы, наличию «утяжин», а также позволяет использовать существующие пресс-формы для изготовления моделей.

Известны следующие модельные составы марок МАИ-9Ш [47] и МАИ-2Ш [48], содержащие в больших количествах канифоль, которая значительно улучшает терморезистивные свойства, а также формоустойчивость моделей. Состав МАИ-9Ш, 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 содержит, мас. %: церезин – 3,0–20,0; полиэтилен – 1,0–2,5; битум – 1,0–4,0; пек – до 10,0; канифоль – 77,0–89,0.

Повысить качество моделей, отливок, экологичность процесса изготовления выплавляемых моделей можно за счет исключения из модельного состава твердого наполнителя (карбамид); а уменьшить величину линейной усадки модельной композиции – за счет введения в нее буроугольного воска и канифоли, дополнительно полипропилена и асфальта бутановой деасфальтизации при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: парафин – 45,0–47,0; полипропилен – 0,8–1,5; асфальт (АБД) – 12,0–13,0; буроугольный воск – 21,0–22,0; канифоль – 17,5–20,0 [49]. Кроме того, для повышения жесткости моделей в предлагаемую модельную композицию может быть дополнительно введен полиэтиленовый воск в количестве 5,0 мас. %.

Новая композиция [50] превосходит ее по трещиностойкости, возвратности массы, экологичности, не взаимодействует с керамическим покрытием и позволяет использовать существующие пресс-формы для изготовления выплавляемых моделей.

На рис. 1 представлен графический обобщенный групповой состав МС, включающий полный набор необходимых компонентов, которые в расплавленном состоянии находятся в гомогенном эмульгированном виде.

Как видно из данных рис. 1, наиболее известные модельные составы содержат в качестве ингредиентов: парафин, буроугольный воск, церезин, этилцеллюлозу, торфяной воск, полистирол, карбамид, борную кислоту, канифоль.

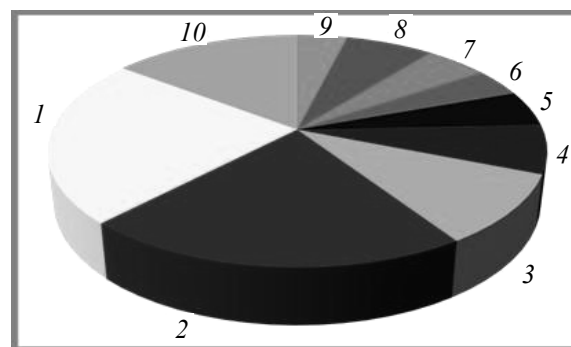


Рис. 1. Графическое изображение обобщенного группового состава МС:

- 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. Он наиболее дешевый и недефицитный компонент модельного состава. Буроугольный воск обладает высокой прочностью и твердостью, значительной хрупкостью, способствует образованию твердой блестящей поверхности модели. Церезин обладает более высокой пластичностью и теплостойкостью, чем парафин. Церезин хорошо сплавляется с парафином и стеарином при температуре 70–80°C, с буроугольным воском – при 100–110°C, с канифолью – при 140°C. 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 модельного состава, хорошо сплавляется со стеарином и канифолью. Полистирол – термопластичный материал, используемый не только в качестве самостоятельного материала для изготовления моделей, но и как компонент модельного состава, повышающий его теплостойкость и механическую прочность. Карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – техническая мочеви́на, при нагреве не проходит стадию размягчения. Обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели. Борная кислота обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели. Канифоль (Кн) состоит в основном из смоляных кислот. Это хрупкая стекловидная масса. Применяется для придания модельным составам повышенной прочности и термостойкости. При большом содержании канифоли в модельном составе он

приобретает хрупкость, прилипает к оснастке, утрачивает технологические свойства при многократном использовании.

В настоящее время в рецептурах МС на ОАО «Завод горного воска», кроме традиционно используемых парафина, церезина, буроугольного воска, применяется живичная канифоль. В модельных составах канифоли содержится, мас. %: ЗГВ-101 – 10; ЗГВ-102 – 5; ЗГВ-103 – 10; В5К – 5 [51].

Присутствующие в Кн смоляные кислоты (абиединовая, левопимаровая, палюстровая, неоабиединовая, дегидроабиединовая, 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 маслах вследствие большого содержания в канифоли абиединовой кислоты; относительно не высокие устойчивость к термоокислительной деструкции, теплоустойчивость, стойкость к окислению кислородом воздуха в полимерных композициях. В виду того что сосновая живица является сезонным продуктом (добывается весной, летом и осенью, а также в различных географических местах (Беларусь, Россия, Китай, Бразилия)), получаемая из нее Кн обладает различным химическим составом и различными физико-химическими свойствами.

Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства МС и делающих их стабильными, является использование в композициях модифицированных канифолей. Так, ранее проведенные поисковые работы по использованию модифицированной Кн (МКн) – диспропорционированной канифоли – в МС показали, что диспропорционированная канифоль улучшает эксплуатационные свойства МС.

Проведенные нами работы (1990–2005 гг. УО БГТУ, ИФОХ НАН Беларуси, ХТЦ НАН Беларуси, ИХНМ НАН Беларуси) показали, что в зависимости от глубины химического модифицирования Кн органическими реагентами (диспропорционирование, полимеризация Кн, конденсирование параформом, диенофильными кислотами, эфиры, амиды, имиды на их основе) можно получить продукты, обладающие высокой пластичностью, устойчивостью к термоокислительной деструкции, высокой вязкостью, температурой размягчения, высокими пленкообразующими свойствами, отсутствием склонности к кристаллизации, во многих случаях

низким кислотным числом ($KЧ = 160–170$ мг КОН/г, $MКн = 5–6$ мг КОН/г). По своим физико-химическим свойствам МКн выгодно отличаются от Кн, и для их получения (в зависимости от модификации) необходим температурный интервал $140–270^{\circ}C$.

Впервые для получения МС была использована (табл. 1) диспропорционированная канифоль с $T_p = 65,0^{\circ}C$ и $KЧ = 163,0$ мг КОН/г, модифицированная триэтанолмином. Конечный продукт модификации, согласно ГОСТ 12.1.007, по степени воздействия на организм относится к 4-му классу опасности – веществам малоопасным, что делает возможным его использование в рецептурах модельных составов для точного литья. Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированной живичной канифоли и ее солей определяли по методике [52].

Для определения величины параметров термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее триэтанолминовой соли были использованы методы динамической термогравиметрии [53].

Исследования проведены на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103 в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,1 г нагревали в платиновом тигле на воздухе со скоростью $5^{\circ}C/мин$. Шкала весов – 100 мг, гальванометра ДТА – 1/3, гальванометра ДТГ – 1/10.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением времени диспропорционирования канифоли наблюдается максимальное снижение в ней содержания смоляных кислот с сопряженными двойными связями (до 2,4–3,0%) и увеличение содержания термостабильных де-, ди- и тетрагидроабиединовых кислот (до 81,1–82,0%) (продолжительность реакции 2–4 ч, температура $(220 \pm 5)^{\circ}C$, содержание йодсодержащего катализатора 0,5–1,0 мас. %). Наиболее термостабильным образцом является диспропорционированная канифоль ДЖК₂ ($T_d^{cp} = 281,0^{\circ}C$).

Это можно объяснить тем, что с увеличением глубины диспропорционирования (продолжительность проведения реакции более 2 ч) наблюдается процесс декарбоксилирования смоляных кислот, который снижает температуру размягчения T_p и устойчивость к термоокислительной деструкции T_d^{cp} исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

Далее диспропорционированную канифоль, например ДЖК₂, после ее получения при охлаждении в реакторе в интервале температур $100–140^{\circ}C$ смешивают с триэтанолмином, выдерживают при заданной температуре 0,5–1,0 ч с целью получения ее триэтанолминовой соли со свойствами: $KЧ = 2–4$ мг КОН/г, $T_p < 30^{\circ}C$.

Таблица 1

Состав и физико-химические характеристики диспропорционированной канифоли

Образец	Продолжительность диспропорционирования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		$T_{д}^{ДТГ}$, °С	$T_{д}^{ДТА}$, °С	$T_{д}^{ср}$, °С	$E_{д}$, кДж·моль ⁻¹
		Кислоты с сопряженными двойными связями	Смесь де-, ди- и тетрагидроабетиновой кислот	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г				
СЖК	—	77,6	7,0	72,0	172,0	230,0	210,0	220,0	70,0
ДЖК _{0,5}	0,5	40,0	44,8	69,0	168,0	245,0	260,0	252,5	80,0
ДЖК ₁	1	5,0	80,0	67,0	165,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	3,0	81,1	65,0	163,0	272,0	290,0	281,0	100,0
ДЖК ₃	3	2,8	81,9	62,0	159,0	264,0	280,0	272,0	96,0
ДЖК ₄	4	2,4	82,0	60,0	156,0	262,0	278,0	270,0	91,0

Примечания: СЖК – сосновая живичная канифоль;

ДЖК_{0,5}, ДЖК₁, ДЖК₂, ДЖК₃, ДЖК₄ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии йодсодержащего катализатора (0,5–1,0 мас. %) при $T = (220 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 0,5; 1; 2; 3 и 4 ч соответственно с последующим ее вакуумированием при $P = 20\text{--}30$ мм рт. ст.;

T_p – температура размягчения образцов (°С);

КЧ – кислотное число, мг КОН/г;

$T_{д}^{ДТГ}$ – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии;

$T_{д}^{ДТА}$ – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления;

$T_{д}^{ср} = (T_{д}^{ДТГ} + T_{д}^{ДТА}) / 2$ – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА;

$E_{д}$ – энергия активации термоокислительной деструкции.

Триэтаноламиновая соль представляет собой вязкую светло-коричневого цвета массу, растворимую в органических растворителях и воде.

Затем вводят нагретые до температуры плавления церезин, полиэтиленовый и буроугольный воски, парафин и выдерживают компоненты до образования (получения) модельного состава. Конечный продукт выливают в картонные формы, где он окончательно застывает.

Параметры термостойкости триэтаноламиновых солей канифоли по данным динамической термогравиметрии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры термостойкости солей канифоли по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_{д}^{ДТГ}$, °С	$T_{д}^{ДТА}$, °С	$T_{д}^{ср}$, °С	$E_{д}$, кДж·моль ⁻¹
СЖК	230	210	220	70
ТАССЖК	314	310	312	90
ДЖК	272	290	281	100
ТАСДЖК	324	389	357	120

Как видно из данных табл. 2, использование солей диспропорционированной канифоли значительно повышает устойчивость к термоокислительной деструкции $T_{д}^{ср}$ получаемых ее триэтаноламиновых солей. Так, $T_{д}^{ср}$ для соли ТАСДЖК (полученной на основе диспропор-

ционированной живичной канифоли ДЖК₂) в среднем на 45°С выше аналогичной $T_{д}^{ср}$ для соли ТАССЖК (полученной на основе живичной канифоли).

На основе полученной соли ТАСДЖК с различным ее содержанием (от 4,0 до 22,5 мас. %) были получены экспериментальные МС, рецептуры которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Рецептуры модельных составов

Пример	Экспериментальный состав, мас. %					
	Буроугольный воск «Romonta»	Церезин	Парафин	Полиэтиленовый воск ПВ-200	Диспропорционированная канифоль	Триэтаноламин
1	33,0	17,6	41,2	8,2	—	—
2	31,5	17,0	39,5	8,0	2,5	1,5
3	30,5	16,3	38,1	7,6	5,0	2,5
4	29,3	15,7	36,6	7,4	7,5	3,5
5	28,0	15,0	35,0	7,0	10,0	5,0
6	26,8	14,4	33,6	6,7	12,5	6,0
7	25,5	13,7	32,0	6,3	15,0	7,5
8*	35,0	20,0	30,0	2,0	10,0**	3,0

* Пример 8 – прототип [51];

** В рецептуре МС использована немодифицированная канифоль.

При этом соотношения в них компонентов, (см. примеры 2–7): буроугольный воск, церезин, парафин, полиэтиленовый воск и ДЖК – были рассчитаны пропорционально рецептуре МС, приведенной в примере 1 (см. табл. 3).

Определение физико-механических характеристик модельных составов: предела прочности, теплоустойчивости, массовой доли золы, температуры каплепадения и линейной усадки – проводили по методике [54].

Физико-механические характеристики полученных модельных составов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-механические характеристики полученных модельных составов

Пример	Предел прочности при статическом изгибе при температуре $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$, МПа	Теплоустойчивость, $^\circ\text{C}$	Массовая доля золы, мас. %	Температура каплепадения, $^\circ\text{C}$	Линейная усадка, %
1	9,5	44,0	0,14	99,0	1,2
2	9,0	48,0	0,12	97,0	1,1
3	8,8	52,0	0,10	93,0	1,0
4	8,5	54,0	0,07	92,0	0,9
5	8,0	56,0	0,05	91,0	0,8
6	6,5	57,0	0,05	89,0	0,9
7	6,0	58,0	0,05	87,0	0,8
8*	7,0	49,0	0,10	95,0	0,9

* Пример 8 – прототип.

Следует отметить, что образцы МС, полученные на основе диспропорционированной талловой канифоли (в табл. 4 не приводятся), обладают такими же физико-механическими характеристиками, как и образцы МС, полученные с использованием диспропорционированной живичной канифоли.

Введение в рецептуру МС диспропорционированной канифоли от 2,5 до 15,0 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАСДЖК от 4,0 до 22,5 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтаноламина), значительно улучшает физико-механические характеристики состава (см. табл. 4). Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы экспериментальные составы соответствуют требованиям [54]. С увеличением введения в модельный состав диспропорционированной канифоли, а значит, и с повышением содержания соли ТАСДЖК, в нем значительно увеличивается теплоустойчивость МС (с 48,0 до 58,0 $^\circ\text{C}$).

Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе МС с 9,0 до 6,0 МПа.

Как видно из данных табл. 3 и 4, наиболее оптимальными МС являются составы, рецептуры которых приведены в примерах 3–5. По своим физико-механическим характеристикам (пределу прочности 8,0–8,8 МПа и теплоустойчивости 52,0–56,0 $^\circ\text{C}$) эти МС значительно превосходят прототип [51].

Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения модельного состава марки ЗГВ-103М.

Технологическая схема процесса получения модельного состава ЗГВ-103М для точного литья представлена на рис. 2. Получение МС осуществляется на установке (см. рис. 2), состоящей из следующего оборудования: реактор из нержавеющей стали с обогреваемой рубашкой 1, снабженный мешалкой 3 с мотор-редуктором и загрузочным люком, расположенном на крышке с уплотнителем, внизу реактор снабжен сливным патрубком, перекрываемым вентилем; теплогенератор 5, заполненный теплоносителем (силиконовое масло) с установленными в нем электронагревателями, автоматическим датчиком – регулятором температуры и циркуляционным насосом 2 с электроприводом; приемник из картонного барабана для выгрузки продукта.

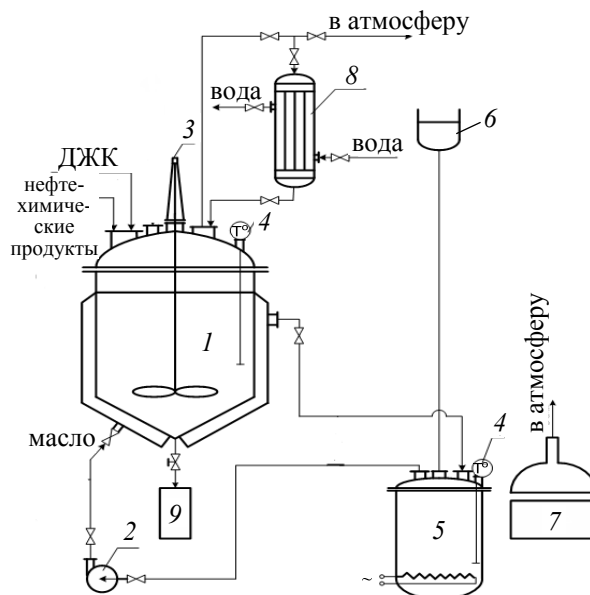


Рис. 2. Технологическая схема получения МС для точного литья:

- 1 – реактор с обогреваемой рубашкой;
- 2 – циркуляционный насос; 3 – мешалка;
- 4 – термометр; 5 – теплогенератор;
- 6 – емкость с теплоносителем;
- 7 – емкость для дробления канифоли;
- 8 – холодильник; 9 – сборник

Вспомогательное оборудование включает: весы, термометр для измерения температура в рубашке реактора (на рис. 2 не обозначены), два термометра 4 для контроля температуры теплоносителя в теплогенераторе и для измерения температуры реакционной смеси, металлический сборник 9 с крышкой для возможного аварийного слива расплава реагентов, емкость для дробления канифоли 7.

Получение ЗГВ-103М осуществляют при следующем соотношении компонентов: буроугольный воск – 28,1 кг, церезин – 15,1 кг, полиэтиленовый воск – 7,03 кг, парафин нефтяной – 35,2 кг и триэтанолламин – 5 кг, диспропорционированная сосновая живичная канифоль – 10 кг. Заданное количество парафина загружают в реактор и включают обогрев, при достижении температуры 80–85°C включают мешалку и перемешивают до получения однородной массы. Далее при перемешивании в реактор загружают буроугольный воск и церезин и температуру реактора поднимают до 85–90°C. При температуре 90–100°C в реактор загружают полиэтиленовый воск и диспропорционированную сосновую канифоль, которые сплавляют с композицией при повышении температуры до 105–115°C и постоянном перемешивании. С целью снижения кислотного числа и придания композиции пластифицирующих свойств в реактор загружают триэтанолламин, который взаимодействует с диспропорционированной канифолью в расплаве при температуре 105–115°C.

Гомогенизацию модельного состава осуществляют в течение 60 мин при температуре 105–115°C. В процессе реакции контролируют температуру и интенсивность перемешивания. Контроль за ходом реакции осуществляют путем отбора проб и определения их температуры каплепадения и кислотного числа. При достижении реакционной смесью заданных температуры каплепадения и кислотного числа мешалку реактора и обогрев выключают, рас-

плав охлаждают до температуры 70–80°C, открывают вентиль сливного патрубка и готовый продукт ЗГВ-103М сливают в картонные бабы через фильтр с размером ячейки 0,16×0,16 мм.

Опытные образцы МС, полученные с использованием диспропорционированной живичной канифоли, прошли успешные лабораторные и расширенные производственные испытания на машиностроительных предприятиях Российской Федерации (г. Москва) и были рекомендованы для их производства на ОАО «Завод горного воска» (Республика Беларусь, г. п. Свислочь) с последующим их использованием в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям [55].

Заключение. Анализ комплекса эксплуатационных свойств разработанного модельного состава в сравнении с промышленными составами ЗГВ-101 и ЗГВ-103 (см. табл. 5) показал следующее.

1. По показателю «усадка» новый модельный состав не уступает промышленным аналогам. Усадка обусловлена фазовым переходом «жидкость – твердое тело». При этом чем ближе сближаются молекулы компонентов модельных составов друг к другу, тем больше усадка. Многие химические модификации одного из основных компонентов базовых модельных составов ЗГВ-101 и ЗГВ-103 – сосновой живичной канифоли (СЖК) – не повлияли отрицательно на этот важный показатель. Значение величины усадки находятся в требуемых пределах: 1%.

2. Важнейший показатель модельных составов – прочность на изгиб (σ_n) – удалось существенно улучшить. Химически модифицируя СЖК, удалось создать композиции, в которых межмолекулярные взаимодействия в системах увеличены по трем направлениям их объема. В результате устойчивость нового модельного состава в силовых полях существенно возросла.

Таблица 5

Физико-механические характеристики промышленных и разработанного модельного составов

Наименование образца	Термостойкость					σ_p , МПа	E_p , МПа	ϵ_p , %	T_k , °C	ПТР, г/10 мин	a , кДж/см ²	σ , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	У, %
	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	E_d , кДж/моль									
ЗГВ-101	252	277	309	339	87	2,6	550	1,1	85	0,20	3,7	4,5	4,0	0,9
ЗГВ-103	255	272	295	335	87	2,8	510	1,2	87	0,23	3,8	5,0	4,0	0,9
ЗГВ-103М	242	269	300	332	83	2,9	580	1,0	88	0,28	4,2	5,4	4,3	0,9

Примечания. ЗГВ-101, ЗГВ-103 – образцы промышленных модельных составов, содержащие немодифицированную СЖК; ЗГВ-103М – разработанный модельный состав, содержащий ДЖК; E_d – энергия активации деструкции; σ_p – прочность на растяжение; E_p – модуль упругости; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; T_k – температура каплепадения; ПТР – предел текучести расплава; a – удельная ударная вязкость; σ – напряжение при изгибе; $\sigma_{сж}$ – прочность на сжатие; У – усадка.

3. Важнейшим эксплуатационным свойством модельных составов является их теплостойкость (в градусах Цельсия) [54]. По показателю теплостойкости новый модельный состав в значительной степени превосходит известные составы, что можно объяснить повышением межмолекулярного взаимодействия между компонентами системы.

4. Разработанный модельный состав с высокими показателями «ударная вязкость» и «прочность при статическом изгибе» за счет усиления межмолекулярных взаимодействий между компонентами, входящими в их состав, становится менее хрупким, менее жестким, более пластичным. Поэтому модельный состав отличается от базовых составов, характеризуется более высоким значением прочности на растяжение (σ_p , МПа), прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p , %) и меньшими значениями модуля упругости при растяжении (E_p , МПа). Таким образом, удалось создать композицию, которая соответствует требованиям по показателю «усадка», превосходит промышленные аналоги ЗГВ-101 и ЗГВ-103 по устойчивости ко всем видам механических воздействий.

5. Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) является важнейшей характеристикой технологических свойств пластических масс, указывающей на способность жидкой массы заполнять формы, в том числе и сложной конфигурации.

6. Устойчивость нового модельного состава к старению обеспечивает возможность его многократного использования по целевому назначению.

Как показали проведенные исследования, использование модифицированной канифоли в рецептурах модельных составов обеспечивает повышенные эксплуатационные свойства последних. Наличие же в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли (ОАО «Лесохимик»), а также возможность ее переработки во вторичные продукты (ОАО «Лесохимик» и ОАО «Завод горного воска») делают потенциально возможным разработку и выпуск новых высокоэффективных конкурентоспособных композиций для точного литья.

Литература

1. Литье по выплавляемым моделям: монография / под ред. Я. И. Шкленника [и др.]. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 145–146.

2. Casting wax compositions: пат. № 1090772 (GB), МКИ В41В13/0 / D. A. Farley [GB]; заявитель Campbell Technical Waxes Ltd. – № 19630023481; заявл. 12.02.62; опублик. 15.11.67 // Евразийская па-

тентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

3. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. № 554930 (SU), МКИ В22С7/02 / Д. С. Лемешко. – Заявл. 31.10.68; опублик. 25.04.77 // Официальный бюллетень Государственного комитета Совета Министров по делам изобретений и открытий. – 1977. – № 15. – С. 30.

4. Paste composition useful in reusable compositions obtained by mixing under heat a filler in powder form and a wax: пат. № 2883881 (FR), МКИ С08L91/08; В44С3/04; С08К3/00; С08L91/00; В44С3/00 / V. A. Renaud. – Заявл. 29.03.05; опублик. 06.10.06 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

5. Способы изготовления выплавляемых моделей: пат. № 2218233 (РФ), МКИ В22С7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН. – № 200125245/02; заявл. 05.10.00; опублик. 10.12.03 // БИПМ. – 2003. – № 34. – С. 456.

6. Способы изготовления выплавляемых моделей: пат. № 2203763 (РФ), МКИ В22С7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН. – № 2000123680/02; заявл. 14.09.00; опублик. 10.05.03 // БИПМ. – 2003. – № 13. – С. 291.

7. Способ изготовления выплавляемых деталей: а. с. № 1045996 SU, МКИ В22С 7/00 / В. А. Рыбкин, Р. Ф. Юсупов, Е. М. Косицын, Ю. А. Степанов; заявитель Московское техническое училище им. Н. Э. Баумана. – Заявл. 29.09.81; опублик. 07.10.83 // Официальный бюллетень Государственного комитета по делам изобретений и открытий. – 1983. – № 37. – С. 39–40.

8. Патент RU № 20061430, 2008.

9. Doskar, J. Feingießverfahren. Teil II. Werkstoffe für die Modellherstellung / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Praxis. – 1965. – № 11. – С. 223–231.

10. Investment casting: пат. № 1611978 (EP), МКИ В22С9/04; В22С7/02; В22С9/10; В22С9/24; В22С7/00; В22С9/22 / C. R. Verner [US], J. A. Snyder [US], J. T. Beals [US], S. D. Murray [US], M. T. Turkington [US]; заявитель United Technologies Corporation. – № 867230; заявл. 13.06.05; опублик. 04.01.06 // Информ. бюллетень ЕРО [Электронный ресурс]. – М., 2006. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

11. Method for producing a casting of high thermal load: пат. № 1645347 (EP), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В23Р15/04; F01D5/18 / A. Beeck [US], P. Ernst [CH], R. Fried [CH], H.-J. Roesler [DE]; заявитель Alston Technology

Ltd. [CN]. – № 20010412; заявл. 12.04.01; опубл. 12.04.06 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

12. Wax or plastic stem for radional production of pattern tree for invest ment casting: пат. № 19749592 (DE), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С23/00; В22С7/00 / А. Ludwig [DE]. – Заявл. 10.11.97; опубл. 15.07.99 // Информ. бюллетень ЕРО [Электронный ресурс]. – М., 1999. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

13. A method of making a ceramic shell mould and a method of casting: пат. № 2335157 (GB), МКИ В22С9/04 / М. W. Gartland; заявитель Rolls-Royce. – № 19990002487; заявл. 14.03.98; опубл. 15.09.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

14. Casting using a wax model produced with an auxiliary casting die: пат. № 2326363 (GB), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22D15/02; В22D19/04; В22D19/16; В22D25/02; В22С7/00 / А. Rosmann, J. Wortmann; заявитель Motoren Turinen Union [DE]. – № 199800013346; заявл. 19.06.98; опубл. 23.12.98 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

15. Investment casting: пат. № 5906234 (US), МКИ В22С7/00; А61F2/30; В22С7/02; В22С9/04 / В. W. Mastrorio [US], D. A. Fifolt [US]; заявитель Jonson Jonson Professional Inc. – № 081734603; заявл. 22.10.96; опубл. 25.05.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

16. Wax material and molding method using the same: пат. № 2922417 (JP), МКИ G09B19/10; В22С7/02; В22С9/04; C08L91/00; C08L91/06; В22С7/00 / Itou Minako. – Заявл. 21.04.94; опубл. 03.10.95 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

17. Method of casting bangl parts; пат. № 5868192 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22D25/02; В22С7/00; В22D25/00 / Е. Rabinovich [US]. – № 08/822547; заявл. 19.03.97; опубл. 09.02.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

18. Method of casting metal around gems to form articles of jewelry: пат. № 5881795 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22D19/00; В22D25/02; В22С7/00 / С. L. Uptain [US]. – № 08/758996;

заявл. 02.12.96; опубл. 16.03.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

19. Lost wax pattern for casting of tube joint: пат. № 2905357 (JP), МКИ В22С7/02; В22С7/00 / Ueda Yoshinori, Nakaishi Masao, Tayama Noriyuki. – Заявл. 16.05.93; опубл. 08.11.94 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

20. Trangular spoke sprue: пат. № 5893405 (US), МКИ В22С9/04; В22С9/00; В22С9/08; В29С33/00; В29С33/42; В22С7/02 / R. P. Berger [US]; заявитель Belle de St. Claire (Chatsworth, CA). – № 08/957123; заявл. 24.10.97; опубл. 13.04.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

21. Production process of wax pattern: пат. № 5921309 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С7/00 / Nishida Masakatsu [JP], Sassa Koji [JP], Kokubun Tsuyoki [JP], Ishida Akio [JP], Tamura Itaru [JP]; заявитель Mitsubishi Steel Mfg. Co. Ltd. – № 08/946103; заявл. 02.10.97; опубл. 13.07.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

22. Hmota na vytavitelné modely: пат. № 101746 (CZ), МКИ В22С7/02 / J. Gabriel. – Заявл. 13.08.59; опубл. 15.11.61.

23. Композиция для изготовления выплавляемых литейных моделей: пат. № 955611 (SU), МКИ В22С7/02 / М. И. Воробьева, Ю. М. Жукова. – Заявл. 28.02.81; опубл. 20.03.05 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

24. Process for the production of a muffle for investment casing or model casting and composition of such a muffle: пат. № 1579934 (EP), МКИ В22С1/08; В22С1/18; В22С1/00; В22С1/16 / T. Wiest [DE], S. Dierkes [DE], M. Schlueter [DE]; заявитель Herbst Bremer Goldschlaegererei. – № 20050006684; заявл. 26.03.2005; опубл. 28.09.2005 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

25. Filler material and wax composition for use in investment casting: пат. № 6485553 (US), МКИ В22С7/02; В22С7/00 / Р. А. Guinn [US]; заявитель The Kindt-Collins Company. – № 09/642411; заявл. 21.08.00; опубл. 26.11.02 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

26. Модельная композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. № 616037 (SU), МКИ В22С7/02 / А. А. Зайчиков, Т. В. Зайчикова, В. Т. Здобнов, Г. И. Зуев. – Заявл. 19.07.76; опубл. 25.07.78 // Бюллетень изобретений. – 1978. – № 27. – С. 38.

27. Molding method using wax-like substance: пат. № 5950703 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С7/00 / Itou Nabhikhi [JP]. – № 09/112188; заявл. 09.07.98; опубл. 14.09.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

28. Investment casting with improved as-cast surface finish: пат. № 5983982 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С7/00 / J. M. Vihtelic [US], A. J. Graham [US], R. L. McCormick [US], A. Carpenter [US]; заявитель Howment Research Corporation. – № 081736534; заявл. 24.10.96; опубл. 16.11.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

29. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02060854 (РФ), МКИ В22С7/02 / Наговицына Н. И. [РФ]; заявитель Производственное объединение «Ижевский механический завод». – Заявл. 09.01.92; опубл. 27.05.96 // Официальный бюллетень комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам. – 1996. – № 27. – С. 187.

30. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02080204 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский, М. М. Дорошенко, Е. С. Сумин [РФ]. – Заявл. 13.01.93; опубл. 27.05.97 // Официальный бюллетень Российского агентства по патентам и товарным знакам. – 1977. – № 15. – С. 74.

31. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 020088370 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ], М. М. Дорошенко [РФ], Е. И. Сумин [РФ]; заявл. 07.04.95; опубл. 27.08.97 // Бюллетень изобретений. – 1997. – № 15. – С. 78.

32. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 02088371 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ]. – Заявл. 14.04.95; опубл. 27.08.97 // Бюллетень изобретений. – 1997. – № 24. – С. 261.

33. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 021123902 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. А. Дубровский [РФ]. – Заявл. 13.11.97; опубл. 27.12.98.

34. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. № 831343 (SU), МКИ В22С7/02 / В. Г. Бовин, В. Д. Ровнова, К. П. Баско, Т. П. Жабрева, А. Д. Беренц, Е. Я. Гамбург, Т. М. Мухина, В. М. Степанов, В. В. Бондарев,

Е. Б. Глотов, Е. Б. Варшавер, Ю. В. Думский [РФ]; заявитель Московский авиационный институт им. Серго Орджоникидзе. – Заявл. 15.11.79; опубл. 23.05.81 // Официальный бюллетень государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий. – 1981. – № 19. – С. 39.

35. Модельная композиция для выплавляемых моделей: а. с. № 688272 (SU), МКИ В22С7/02 / Р. М. Ишмаков, А. Г. Сафиуллин, В. Н. Сапожников [РФ]. – Заявл. 20.12.74; опубл. 30.09.79 // Бюллетень изобретений. – 1979. – № 36. – С. 31–32.

36. Модельный состав для литья по выплавляемым моделям: пат. № 148205 (SU), МКИ В31С8/07 / И. И. Лупырев, С.-К. С. Дреер, Я. М. Дитятковский, И. П. Заруцкий, П. Р. Куратов, М. В. Сладкова [РФ]. – Заявл. 24.04.61; опубл. 09.12.62 // Бюллетень изобретений. – 1962. – № 12. – С. 51.

37. Состав для изготовления моделей в производстве литья по выплавляемым моделям: а. с. № 2638616 (SU), МКИ В22С7/02 / Л. О. Маркон, А. Ф. Шевченко, В. А. Петренко [РФ]. – Заявл. 23.06.67; опубл. 10.02.70.

38. Způsob odlévání odlitku ze stmrčtivého materiálu při jeho tuhnutí: а. с. № 38664 (ЧССР), МКИ В22D27/04, b22d15/00 / J. Saip, K. Sýkora, Z. Motloch, Z. Kosňovský. – Заявл. 26.09.85; опубл. 14.10.88.

39. Восковые модели для точного литья: пат. № 499297 (JP), МКИ В22С7/02 / Йосинари Хидэо, Суэнага Тихиро, Сато Хидэки, Цубоути Нобухиро. – Заявл. 22.12.70; опубл. 04.03.74.

40. Amestec pentru realizarea modelelor usor fuzibile: пат. № 93967 (СРР), МКИ В22С1/20 / F. Andras, I. Francisc. – Заявл. 27.01.86; опубл. 30.05.88.

41. Doskar J. Neuzeitliche Modellmassen für das Feingießen mit Ausschmelzmodellen / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Praxis. – 69. – № 11. – С. 321–326.

42. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02162386 (РФ), МКИ В22С7/02 / О. Г. Оспенникова [РФ], Р. М. Ольхова [РФ], В. Н. Шункин [РФ], П. Ю. Бойцов [РФ], А. А. Ефремов [РФ], Н. Е. Серова [РФ]; заявитель Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». – Заявл. 17.03.00; опубл. 27.01.01 // БИПМ. – 2001. – № 3. – С. 306–307.

43. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02177387 (РФ), МКИ В22С7/02 / Ю. С. Алисеев, В. А. Поклад, О. Г. Оспенникова, В. Н. Шункин, В. Е. Хайченко; заявитель Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». – Заявл. 31.05.00; опубл. 27.12.01 // БИПМ. – 2001. – № 36. – С. 134.

44. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02182057 (РФ), МКИ В22С7/02 / О. Г. Оспенникова, В. Н. Шункин, В. С. Фролов, В. А. Поклад, В. А. Варганян, С. В. Рудницкий; заявитель Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». – Заявл. 31.05.00; опубл. 10.05.02 // БИПМ. – 2002. – № 13. – С. 241.
45. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02193468 (РФ), МКИ В22С7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения РАН. – Заявл. 14.09.00; опубл. 27.11.02 // БИПМ. – 2002. – № 33. – С. 222.
46. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 95105318 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ]. – Заявл. 07.04.95; опубл. 20.12.96 // Официальный бюллетень комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам. – 1996. – № 35. – С. 15.
47. Модельные сплавы для точного литья марки МАИ-9Ш: а. с. № 105985 (SU), МКИ В22С7/02; С08L/99/00 / З. А. Шагеев. – Заявл. 14.06.56; опубл. 15.12.58 // Бюллетень изобретений № 195160 [Электронный ресурс]. – М., 1998. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
48. Термореактивные модельные сплавы марки МАИ-2Ш для точного литья: а. с. № 109835 (SU), МКИ В22С7/02; С08L91/06 / З. А. Шагеев. – Заявл. 23.04.57; опубл. 15.12.59 // Бюллетень изобретений № 195160 [Электронный ресурс]. – М., 1998. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
49. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 95105858 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ]. – Заявл. 14.09.1995; опубл. 20.12.1996 // Официальный бюллетень комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам. – 1996. – № 35. – С. 97.
50. Литье по выплавляемым моделям / под ред. Я. И. Шкленника, В. А. Озерова. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 146–157.
51. Модельный состав для точного литья (варианты): пат. № 12477 (РБ), МПК С1 В22С7/00 / В. В. Мулярчик, В. Г. Константинов, В. Н. Данишевский, А. А. Рязанцева, Р. В. Титенкова; заявитель Завод горного воска. – Заявл. 20.02.08; опубл. 30.10.09 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5. – С. 64.
52. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – Л.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.
53. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.
54. Составы модельные: ТУ РБ 00203358.003-98. – Введ. 19.05.2000. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 1998. – Номер регистрации 007309 от 24.07.1998 (БелГИСС).
55. Состав модельный ЗГВ 103 «М»: ТУ ВУ 600125053.058-2011. – Введ. 15.07.2011. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 2011. – Номер регистрации 032559 от 14.07.2011 (БелГИСС).

Поступила 27.03.2012