

ЛЬОДОВІ МОДЕЛІ В ЛИВАРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ МЕТАЛОВИРОБІВ — ТЕХНОЛОГІЯ ЗА МЕТОДОМ “ПРОСТО ДОДАЙ ВОДИ”



Володимир Дорошенко
канд. техн. наук,
ст. наук. співроб.
Фізико-технологічного
інституту металів і сплавів
НАН України,
м. Київ

Упродовж усієї історії наука про водяний лід, яка зветься *кріологією*, була відмічена Нобелівськими преміями у 40-х, 50-х і 70-х роках минулого століття за дослідження фізичних властивостей льоду [1]. На думку акад. РАН *В.П.Мельникова*, лід визначається за п'ятьма рубриками: 1) *фізико-хімічна система* (кристалохімічна/геохімічна система, екологічна ніша, екосистема, компонент кліматичної системи і біосфери); 2) *фізична система* (фізичне тіло, компонент геосистем, кристалографічна система, фізико-механічна система, багатофункціональний бар'єр); 3) *природна речовина* (мінерал, гірська порода, льодовий масив, льодові геосистеми, геологічний, планетарний і космічний об'єкти); 4) *інформаційна система* (джерело-приймач енергетично слабких полів, реєстратор подій, інформаційний архівний ресурс); 5) *“керуюча” система* (регулятор параметрів середовища, трансформатор речовин і енергії, концентратор надлишкових речовин, резерв хімічних елементів, акумулятор якісно нових властивостей, стандарт умов середовища) [2].

Ймовірно, що конструкційний матеріал — *лід* — можна віднести до підрозділу фізико-механічних систем, але ми звичайно бачимо в ньому побічний продукт перетворення води і говоримо про три агрегатні стани води, а не про три агрегатні стани льоду. В машинобудуванні лід не застосовують, проте пошук нешкідливих методів лиття металів спонукав ливарників застосовувати лід для разових ливарних моделей при отриманні виливків у піщаних формах із застосуванням вакуумування [3]. Процес лиття складається з виготовлення з льоду моделі виливки, формування моделі в піщану форму, танення моделі і вивільнення від води порожнини форми, а потім заливки в цю порожнину металу, який після охолодження утворює виливок. На сьогодні легкоплавкі моделі за традиційними технологіями ливарники виготовляють з органічних матеріалів: воскових і парафіново-стеаринових сумішей та пінопласту.

Ливарне виробництво як основа заготівельної бази машинобудування гостро потребує розроблення технологій, які б сприяли відновленню і модернізації усієї галузі, оскільки обсяги лиття пропорційно залежать від обсягів виробництва машин. Маса литих деталей в автомобілях, тракторах, комбайнах, танках, літаках та інших машинах становить 30—50 %, а в металорізальних станках і ковальсько-пресовому устаткуванні доходить до 80 % маси і до 20 % вартості виробу. Однак ливарні цехи забруднюють екосистему відходами. У країнах СНД при виробництві 1 т виливків із чавуну і сталі виділяється до 50 кг пилу, 250 кг окису вуглецю, 1,5—2,0 кг

оксику сірки, 1 кг окису вуглеводнів і до 5 т твердих піщаних відходів. Особливо екологічно небезпечними є ливарні форми з синтетичними смолами та іншими органічними зв'язувальними матеріалами, які дають до 70 % забруднення природного середовища від ливарних цехів [4].

Застосування кріотехнології для отримання металовиливків у піщаних формах спрямоване на створення маловідходного або й безвідходного виробництва шляхом виключення органічних матеріалів з технології формовки. Це дає можливість уникнути забруднення навколишнього середовища, а завдяки повторному використанню формувальних матеріалів досягається ресурсозбереження. Оскільки з кожним роком у світі зростає виробництво виливків за разовими моделями, яке називають *точним литтям* через властиву йому економію металу завдяки максимальному наближенню виливки до кінцевої деталі, то лиття за моделями із замороженої води належить саме до такого спеціального способу лиття. Льодяні моделі за кордоном стали виготовляти роботи-принтери (див.: <http://www.membrana.ru/particle/1966>).

Концепція отримання оболонкових піщаних форм за льодяними моделями мотивована скороченням застосування органічних модельно-формувальних матеріалів (зокрема, зв'язувальних). Як конструктивний матеріал разових моделей лід відповідає екологічній ідеї застосування саморуйнівних матеріалів після виконання своїх функцій, що наближає процес формовки до нешкідливого обміну речовин із навколишнім середовищем.

Агрегатні переходи води (з рідкого в твердий стан при заморожуванні моделі, потім знову в рідкий при таненні моделі в процесі звільнення порожнини ливарної форми, а потім випаровування при сушінні вологої форми) при цьому якоюсь мірою повторюють процес колообігу води в природі. Для цих процесів вода на 30—90 % і сухий пісок форми на 80—90 % можуть використовуватися багаторазово (за винятком піску, який бере участь в утворенні оболонки шляхом фільтрації — зволоження).

У запропонованому нами різновиді вакуумної формовки за льодяними моделями (упакованими у синтетичну плівку) вода не попадає в пісок форми і практично цілком може використовуватися повторно разом із піском. Така технологія належить до кріо-вакуумних процесів, у яких сухий пісок форми без зв'язувальної речовини зміцнюється під дією вакууму при підключенні ливарних форм трубопроводами до вакуум-насосу [5]. При цьому лиття за льодяними моделями поєднується з вакуумно-плівковою формовкою (ВПФ). Це екологічно безпечний спосіб піщаної формовки; за кордоном останнім часом він перейшов із розряду спецвидів лиття до основних способів виробництва виливків у піщані форми [4]. При ВПФ гази, які виділяються при заливці розплаву металу в ливарну форму, практично цілком відкачуються вакуум-насосом з форми, а відсутність зв'язувальної речовини в сухому піску знижує до мінімуму таке газовиділення.

Екологічні переваги лиття за льодяними моделями очевидні при заміні ними традиційних найчастіше розтоплених парафіно-стеаринових моделей (спосіб ЛВМ) чи газифікованих (випалюваних) моделей з пінополістиролу (спосіб ЛГМ). При ЛВМ витрата модельної речовини на тонну придатних виливків становить 40—90 кг при майже 10 %-х втратах, переважно під час прожарювання в термічних печах оболонкових форм і вигоранні не видаленого з них модельного матеріалу. Це спричиняє виділення диму в цеху, потребує встановлення витяжної вентиляції для очищення газів, які викидаються в атмосферу.

У випадку використання пінополістиролу для разових моделей його витрата становить 6—6,5 кг на тонну виливків, і він руйнується при високотемпературній деструкції. При горінні без утворення твердого залишку 1 м³ пінополістиролу густиною 25 кг/м³ виділяє до 267 м³ диму, який містить токсичні продукти горіння, в основному СО (ОСТ 301—05—202—92Е). За вимірюванням на відстані 0,5 м від постів заливки і вибивки вміст бензолу і стиролу в повітрі є небезпечним [6]. Дослідження хімічного факультету МДУ під керівництвом проф. *А.Т. Лебедєва* виявили можливість виділення фосгену при згорянні пінополістиролу, тому його відходи не підлягають спалюванню подібно до вугілля, дров і т. ін., бо при термодеструкції полімеру полістиролу можуть виділятися токсичні гази. Застосування пінополістиролу за способом ЛГМ на сьогодні обов'язково поєднується з вакуумуванням форми, відкачуванням продуктів його деструкції й знешкодженням їх шляхом каталітичного випалювання (до повного розкладу вуглеводнів до СО₂ і парів Н₂О) перед викидом в атмосферу, а також з регенерацією формоутворювального матеріалу [7]. Проте таке устаткування для випалювання є недешевим, для невеликих дільниць їх можуть не встановлювати, а ливарні форми для економії електроенергії нерідко вакуумують короткий час, і частина конденсованого в піску полістиролу може розкладатися в цеху від тепла виливки. Це, як і при ЛВМ, потребує досить енергозатратної витяжної вентиляції й очистки газів, але в реальних ливарних цехах часто не призводить до цілковитого видалення шкідливих газів з робочої зони.

З урахуванням екологічного аспекту модернізації ливарних процесів у Фізико-технологічному інституті металів і сплавів (ФТІМС) НАН України розробили три варіанти способу виготовлення за разовими льодяними моделями піщаних оболонкових форм з сипкого формотворного матеріалу [5]. Процес полягає в тому, що оболонку формують шляхом затвердіння в ній самотверднучої композиції, яка утворюється фільтрацією талої від моделі рідини в пори наповнювача форми. Фільтрація забезпечує контакт твердника зі зв'язувальною речовиною. Перший варіант: льодяна модель служить носієм твердника, а облицювальний шар піщаного наповнювача — зв'язувальною речовиною, другий варіант: льодяна модель служить носієм зв'язувальної речовини, а суха піщана облицювальна суміш містить твердник. Найбільш

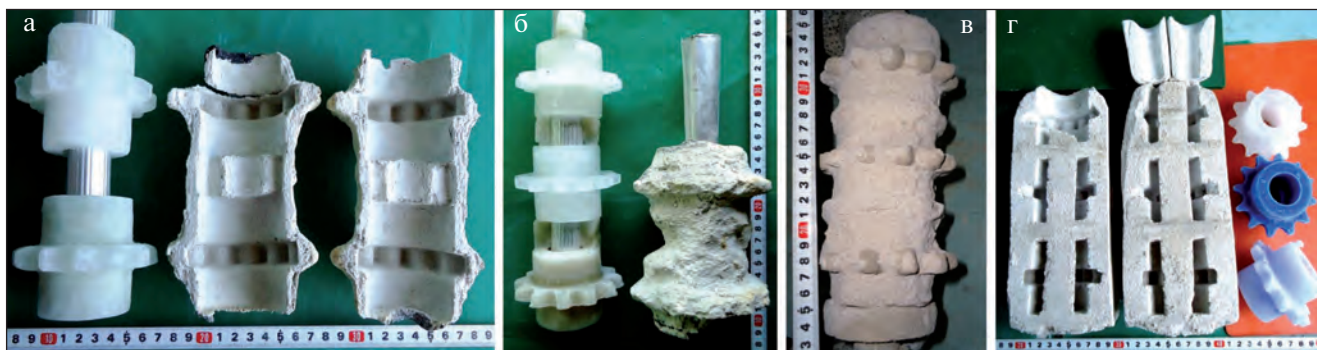


Рис. 1. Етапи формовки, льодяні моделі та оболонкові форми з порошкового покриття (а—г):
а — блок з двох моделей і розпилена форма; **б** — блок з трьох моделей і двомісна форма;
в — тримісна форма;
г — розпилена 3-місна форма, отримана в контейнері, і окремі льодяні моделі різного забарвлення
 (тут і далі кольорові моделі отримано при додаванні чорнила до замороженої води)

екологічно сприятливий третій варіант: модель заморожується з чистої води, яка не вступає в реакцію затвердіння формотворної суміші з добавками реагентів твердника і зв'язувальної речовини, але без зволоження водою ці реакції не йдуть. Такі процеси отримання форми з затвердінням суміші в процесі фільтрації зв'язувально-твердних реагентів відносять до різновидів так званої “фільтраційної формовки”.

У всіх трьох способах підбирали суміші зв'язувальних композицій з максимальною швидкістю тверднення, часто відшукуючи в технічній літературі відхилені через їх низьку “живучість” холоднотвердні піщані суміші (ХТС). При цьому серед більше сотні відомих зв'язувальних речовин для формівних сумішей є багато придатних для створення зв'язувальних композицій, які тверднуть у процесі фільтрації продуктами танення льодяних моделей піщаного середовища, оскільки багато реагентів можуть бути замороженими у водяному розчині, водянній емульсії чи суміші у складі матеріалу моделі. А інші реагенти, які створюють з ними хімічно твердну композицію, можуть у порошковому чи плакованому вигляді бути введеними до сипкої сухої формівної суміші, зокрема на основі кварцового піску.

При виготовленні оболонкової форми шляхом послідовного процесу 1) засипки піщаної суміші в контейнер з льодяною моделлю, 2) віброущільнення, 3) танення моделі і 4) просякнення цієї суміші отримували піщану шкірку завтовшки 4–8 мм і більше. Сипка суміш, в яку не проникла волога, висипали з форми і використовували повторно. При цьому в складі оболонки є не більше 0,4 % зв'язувальної речовини від маси піску в контейнері, що в декілька разів менше, ніж у традиційних формах з ХТС. Для дослідження бралися недорогі неорганічні зв'язувальні речовини.

Склад льодяних моделей, в яких один реагент зв'язувальної композиції знаходився в моделі, а другий — у піщаній суміші, яка її оточувала, продемонстрував досить добру технологічність отримання оболонкових форм шляхом просякнення (фільтрації) цієї суміші водяним розчином від танення моделі. Наприклад, для льодяних моделей з водяного розчину рідкого скла густиною до 1,08 г/см³ використо-

ували піщану суміш з додаванням швидкотвердного цементу, в процесі просякнення якої затвердіння отриманої оболонки (товщиною на глибину просякнення) від початку танення моделі (модельного блока) масою 0,2–0,5 кг становило 6–10 хв. Після розплавлення залишок модельної композиції, який змочив навколишній пісок, частіше всього виливали із затверділої оболонки, а оболонкову форму направляли на підсушування або виконували заливку металом у сухому наповнювачі з вакуумуванням форми.

Досить недорогими є оболонкові форми, які отримують з гідратаційними зв'язувальними речовинами [8], що мають високі регенераційні властивості порівняно, наприклад, з рідким склом. Такі кристалогідрати, як цемент, гіпс і металофосфати у великій різноманітності марок і хімічних сполук сьогодні досліджуються як зв'язувальні речовини оболонкових піщаних форм за льодяними моделями з використанням рідини від танення моделей для гідратації й тверднення цих зв'язувальних речовин [9]. Найпридатніший для цієї цілі є швидкотвердний цемент. Проте гіпсові зв'язувальні речовини, хоч і мають в 1,5–2 рази більший час тужавіння і тверднення, також дають якісну поверхню і достатню міцність оболонкової форми для маніпуляцій з оболонкою і подальшого виливання. При цьому з моменту тужавіння до моменту заливки металом спостерігається постійне підвищення міцності суміші, яка твердне в об'ємі, отриманому на глибину фільтрації рідини талої моделі. Об'ємне тверднення більш стійке до розтріскування, ніж пошарове. Затверділа оболонка або виймається з контейнерної форми і направляється на теплову обробку і/чи склад, або заливається в суху піщану суміш, в тому числі за варіантом, описаним у роботі [3]. Звичайно, крім швидкості тверднення, склад оболонкових форм підбирають за вогнестійкістю, протипригарними та іншими властивостями для отримання якісної виливки. Оптимістичну перспективу мають перші виливки, отримані з кольорових і чорних металів.

Основна проблема розробки даної технології для промислового застосування була пов'язана з відповіддю на запитання: “Як навколо моделі, яка тоне, зміцнити сипку формувальну суміш з якісною стабільною



Рис. 2, а. Фотографії льдяних моделей, прес-форм для їхнього отримання, оболонкових форм і виливків, розроблених у Фізикотехнологічному інституті металів і сплавів НАН України



Рис. 2, б. Фотографії льодяних моделей, прес-форм для їхнього отримання, оболонкових форм і виливків, розроблених у Фізикотехнологічному інституті металів і сплавів НАН України

поверхню порожнини форми?»). Причому спочатку (чи практично одночасно) одне тверде тіло руйнується, а інше сипуче зміцнюється шляхом фільтрації продуктів руйнування першого і запуску механізму хімічного тверднення другого. Окрім того, з метою економії матеріалів льодяну модель в ідеальному випадку (бажаному для отримання) представляли як порожнисту скляну ялинкову іграшку, а піщану оболонкову форму — як яєчну шкаралупу. Спочатку досліджували варіант формування з роботи [3], близький до процесів ВПФ і ЛГМ. У цих технологіях пісок форми ущільнюється фізичним способом — перепадом газового тиску на поверхні порожнини форми, коли в порожнині тиск газу близький до атмосферного, чи залитий метал, а в товщі піску (порах піщаного середовища) — розрідження. Оснащення для виробництва льодяних моделей і формовки запозичили від ЛГМ-процесу.

Проте стабільно забезпечити атмосферний тиск у зазорі (в порожнині, яка утворюється) між моделлю, що тане, і стінкою форми по всій поверхні не завжди можливо зволожений шар форми важко загерметизувати, і вакуумування форми спричиняє прокачування (примусову фільтрацію) газів крізь вологий піщаний шар, утворюючи в ньому тріщини і каверни в місцях найменшого спротиву по шляхах руху потоків повітря. Таке ж утворення каверни властиве формі при ВПФ у місці проколу синтетичної плівки за рахунок винесення потоком повітря (як пневмотранспортом) дрібних зерен піску вглибину стінки форми.

Другий напрям досліджень технології стабільного збереження монолітності форми при таненні моделі пов'язаний із заміною газу на рідину, яка тисне на поверхню порожнини форми. Цю рідину подавали через порожнистий стояк чи випор зазвичай у вигляді рідкої модельної композиції з додаванням зв'язувальної речовини. Частіше використовували підігріту рідину як теплоносії для прискорення плавлення моделі. А герметичні властивості цієї рідини проектували, як правило, за аналогією до традиційно застосовуваних у технології буріння свердловин бурових розчинів, які спричиняють явище кольматації (закупорювання пор).

Проте цей варіант технології ускладнює формовку, потребує додаткової рідини з герметиками чи зв'язувальною речовиною, вимагає дотримання точного невеликого перепаду тиску поблизу поверхні порожнини форми. У іншому випадку відбувається надмірне зволоження піщаної форми, що збільшує як товщину просякненого вологою піщаного шару, так і тривалість подальшого сушіння. А локальне перезволоження нерідко спричинює опливання — деформування вертикальних і стельових піщаних стінок. Окрім того, явище кольматації часто створює шар покриття на поверхні порожнини форми, яке впливає на точність виливки.

Найперспективнішим виявився спосіб зміцнення оболонкової форми шляхом утворення адгезійно-когезійного комплексу при фільтрації за методом капілярного транспорту чи капілярного насоса. Цьо-

му передувало створення способів нанесення порошкових протипригарних фарб на поверхню льодяної моделі. Застосування такого виду сухого покриття базувалось на тому, що при температурі, близькій до точки плавлення, поверхня льоду є квазірідкою з хаотичним розташуванням молекул води у квазірідкому шарі, але одночасно зі впорядкованою (порівняно з кристалом) орієнтацією молекул-диполів у поверхневому шарі льоду [2]. Така орієнтація диполів створює на поверхні льоду позитивний електричний заряд, який здатен утримувати на льодяних моделях шар насипаної на них порошкової фарби товщиною 0,5–1,0 мм [10]. Мінеральні частинки вогнетривів за своєю природою мають негативний заряд.

Окрім того, згідно з роботами проф. **В.М. Грузманна**, ми потовщували цей шар покриття на поверхні льодяної моделі до піщаної оболонки 2- чи 3-кратним нанесенням порошкових матеріалів обсіпкою з самовільним утриманням на підкладі і почерговим переміщенням моделі на зволожено повітря. З такого повітря у вигляді туману на поверхню порошкового шару осаджувалася волога при температурі цієї поверхні нижче точки роси чи точки інею [11]. При 20 °С повітря з вологістю 30, 60 і 90 % має точку роси (°С) відповідно 1,9; 12,0; 18,3. Такий роздільний тонкий шар вологи чи інею дозволяв отримувати оболонку товщиною до 2–4 мм, як показано на рис. 1 на прикладі формовки блоків льодяних моделей “зірочка” конвеєра. Порошкові покриття наносили у вигляді сухих сумішей, які склалися з дрібних фракцій формувального піску в різних пропорціях, порошоків маршаліту, дистен-силіманіту, гіпсу і цементу [9–11]. Двомісну форму отримували 3-кратним нанесенням порошкових матеріалів, розміщенням її в посудині, в яку стікала вода з моделей, що танули, і подальшим сушінням. Потім форму розпиляли навпіл для контролю якості поверхні (див. рис. 1, а). На рис. 1, б, в видно зовнішній вигляд схожих форм.

На рис. 1, г показана тримісна розпилена форма, отримана таким способом. На модельний блок (рис. 1, б) наносили порошкове покриття упродовж 3–5 хв до стану як на рис. 1, в; потім його засипали в контейнері сухою сумішшю формувального піску з вмістом гіпсу 20–25 % (за масою) і цю суміш утрамбовували вібрацією за 1,5–2,0 хв. Моделі танули і поглиналися стінками форми, на другий день форму підсушували впродовж 1 год при температурі 150–170 °С, а потім розпиляли. Віброущільненням піщаної суміші навколо блока льодяних моделей утрамбовували пластичне порошкове покриття й притискали його до моделей, що підвищувало якість поверхні порожнини форми. Подальше танення моделей, фільтрація рідини в пори суміші з одночасним тужавінням і затвердінням гіпсопіщаної суміші в міру розповсюдження в ній рідини дозволило отримати форму, показано на рис. 1, г. Для заливки цієї форми зверху на неї встановлювали лійку для стояка і трубку для випору. Для стояка оболонкової форми на рис. 1, б застосовували трубку з фольги при засипанні навколо цієї форми і стояка опорного наповнювача в контейнері.

Інші приклади льодяних моделей, піщаних оболонок, виливок з чорних і кольорових металів за льодяними моделями показані на рис. 2, 3.

ВИСНОВКИ

Отже, за рахунок використання такої специфічної властивості льоду, як електрзаряд на його поверхні, отримали найпростіший спосіб формовки, при якому на модель наносять перший сухий формувальний шар, а потім послідовно — наступні шари з частковим їх тужавінням після зволоження конденсацією під дією холоду, який передається від льодяної моделі. Це дозволяє отримати на моделі оболонку достатньої міцності (рис. 1, в) для утримання стабільної стінки порожнини форми. Потім модель з цією оболонкою засипають сумішшю в контейнері, утрамбовують цю суміш вібрацією (зі “заклиненням” піщинок і підвищенням внутрішнього тертя) і зміцнюють оболонку з шаром суміші (рис. 1, з) матеріалом моделі, який фільтрується, за методом реакції зв’язувальної речовини з твердником.

Способи отримання оболонкових форм з порошковим облицьовуванням (покриттям) навколо разової льодяної моделі є різновидами нової кріотехнології лиття дрібних і середніх металозаготовок. Вони виключають чи максимально зменшують використання органічних полімерів — зв’язувальних речовин для піску оболонкової ливарної форми — в легкоплавких матеріалах моделі, відповідають екологічно чистим маловідходним технологіям, для популяризації яких придатні слогани “просто добавь воды” або “у відходах — тільки вода”.

Відсутність у цій технології дорогих матеріалів і обладнання дозволяє рекомендувати її (на стадії

опрацювання варіантів до промислового рівня) як прийнятну тематику в навчальних закладах для виконання студентами-ливарниками НДР, курсових і дипломних робіт. Заморожують моделі при температурах не нижче мінус 15—18 °С (для прискорення подальшого їхнього танення у формі), для чого достатньо використання побутової морозильної камери в будь-якій навчальній лабораторії. До речі, звичні для супермаркетів багатометрові ряди морозильних бонет із замороженими харчовими продуктами розміром від горошини до м’ясної туші могли б стояти і в ливарному цеху з льодяними моделями таких же розмірів і температур. Спостереження студентами за отриманням моделі, формовкою оболонки в сухому піщаному наповнювачі, вийманням її з сухого наповнювача і сушінням оболонки дасть можливість їм ознайомитися майже з усіма процесами модельно-формувальної тематики, з фізико-хімічним підбором модельно-зв’язувальних композицій, тепло- та масоперенесенням і фільтраційно-поверхневими явищами. Таке знання про нові технології, оцінку їх екологічності і ресурсоефективності надасть переваги молодим спеціалістам при освоєнні ливарної професії.

Кріотехнологія лиття з чорних і кольорових металів за льодяними моделями, розроблена у ФТІМС НАН України, захищена десятками патентів на винаходи. Сучасне фінансування науки не дозволяє швидко довести цю технологію до промислового застосування. Ми запрошуємо науковців та інженерів до партнерських спільних досліджень і подальшого впровадження у виробництво цього екологічно безпечного і ресурсозберігального процесу лиття.

Роботу виконано під керівництвом доктора техн. наук, професора О.І. Шинського. ■



Рис. 3, а. Льодяні моделі, піщані оболонки, виливки з чорних і кольорових металів за льодяними моделями

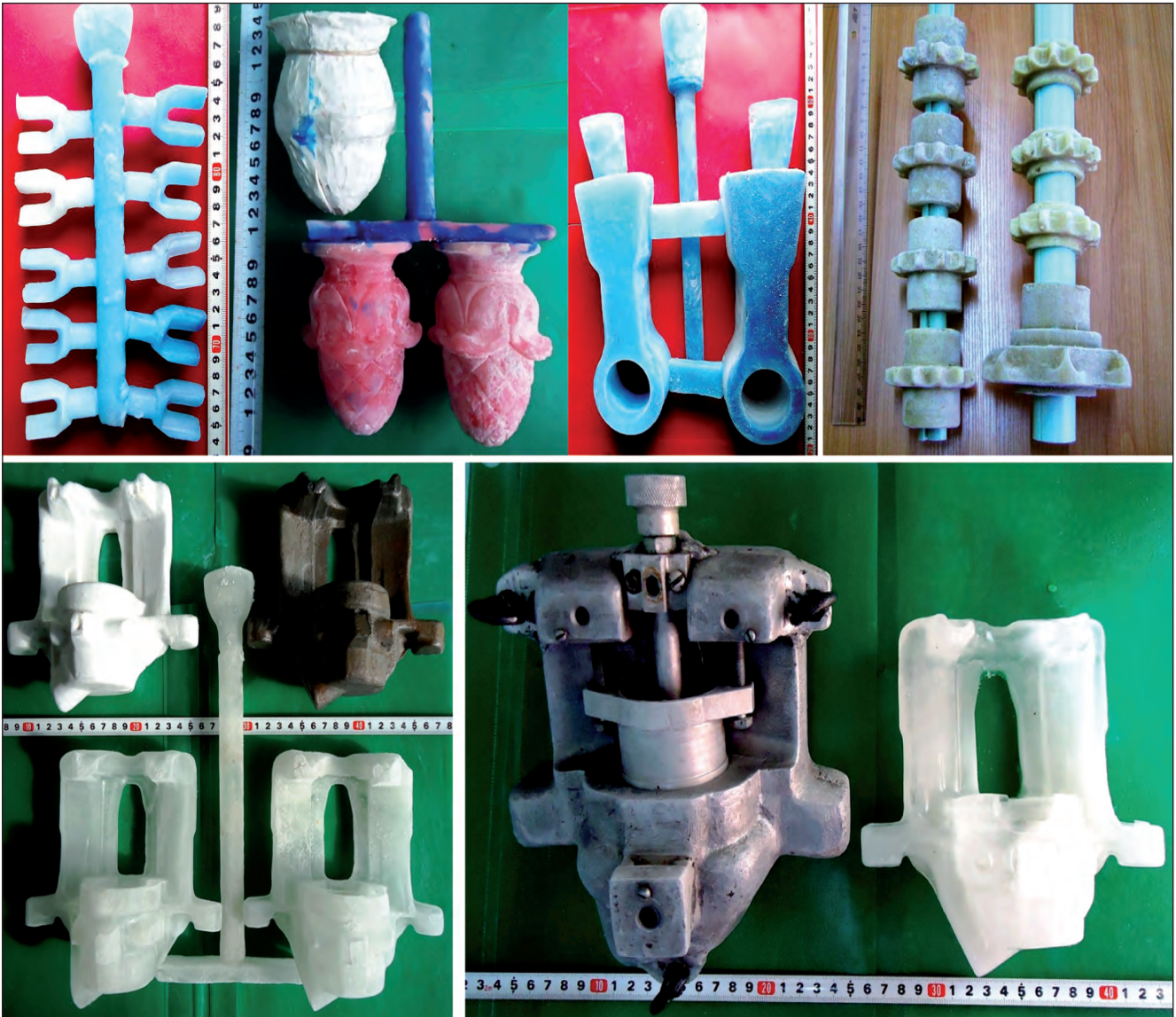


Рис. 3, 6. Льодяні моделі, піщані оболонки, виливки з чорних і кольорових металів за льодяними моделями

Література

1. Хромов С.П., Мамонтова Л.И. Метеорологический словарь. Л.: Гидрометеиздат, 1974. С. 233.
2. Мельников В.П. К созданию цельного образа Криосферы. 25.07.2010. URL: <http://www.tmnsc.ru/V.P.—Melnikov.-K—sozdaniyu-celnogo-obraza> (Дата обращения 2.12.2013).
3. Гаврилин И.В. Литье по ледяным моделям // Литейное производство. 1994. № 9. С. 14, 15.
4. Ткаченко С.С., Кривицкий В.С. Направления модернизации литейного производства региона // Литейщик России. 2011. № 9. С. 27—32.
5. Дорошенко В.С. Концепции использования ледяных моделей при литье металла в песчаные формы // Станочный парк. 2012. № 7. С. 34—40.
6. Хасилев В.Л., Колтунов П.М. Воздействие процесса литья по газифицируемым моделям на окружающую среду // Литейное производство. 1993. №6. С. 36, 37.
7. Шуляк В.С., Шинский Ю.И., Хвостухин Ю.И. Экологические аспекты литья по газифицируемым моделям // Литейное производство. 1993. № 7. С. 17—19.
8. Дорошенко В.С., Бердыев К.Х. Сравнительный расчет экономических затрат на изготовление песчаных форм по газифицируемым и ледяным моделям в литейном производстве // Экологический вестник России. 2011. №10. С. 42—47.
9. Дорошенко В.С. Экологичная технология получения по ледяным моделям оболочковых литейных форм с гидротационными вяжущими // Экология и промышленность России. 2012. № 2. С. 10—13.
10. Дорошенко В.С. Нанесение порошковых красок на ледяные литейные модели, применяемые для получения отливок из металла // Экология и промышленность России. 2011. № 3. С. 10—13.
11. Способ нанесения покрытия на охлажденную модель: пат. 88304 Україна, МПК В22С 7/00/ Шинский О.И., Дорошенко В.С.; опубл. 12.10.2009, Бюл. № 19.