КРИОТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ЛИТЬЁ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ПО ЛЕДЯНЫМ МОДЕЛЯМ

Создание технологии литья по ледяным моделям преследует цель получить экологически чистое производство, когда после таяния модели в песчаной форме получают полость и заливаемый расплавленный металл контактирует с увлажнённым песком или со связанной оболочкой. В статье рассмотрена прочность льда как материала для литейных моделей и описан ряд изобретений по технологии литья по таким моделям, что позиционирует её как экологически безопасную криотехнологию литейного производства.

Литьё в песчаные формы остаётся основной производственной технологией получения металлических отливок, которая охватывает свыше 75% их выпуска (в России свыше 77%), и среди конкурирующих технологий экологически обоснованной перспективой обладает способ литья в песчаные вакуумируемые формы [1]. Кроме того, тенденция увеличения количества литейных цехов и участков литья по выплавляемым (ЛВМ, investment casting/lost wax process) и газифицируемым моделям (ЛГМ, lost foam casting) подтверждает спрос промышленности прежде всего на точные виды литья. Мировая практика свидетельствует о постоянном росте производства отливок процессом ЛГМ, которое превысило 1 млн. т/год. Опережающие темпы роста относительно других способов показывает и ЛВМ, в одной КНР число участков точного литья превышает 1,5 тыс.

Вместе с тем во ФТИМС НАН Украины (научно-техническая школа под рук. проф. О.И. Шинского) в результате исследований и конструкторско-технологических разработок в течение ряда десятилетий созданы и совершенствуются разновидности и технические режимы ЛГМ, новизна которых подтверждена почти сотней патентов. Характерно, что хотя указанные технологии по традиции относят к специальным видам литья, ЛГМ, заимствуя достижения вакуумной формовки и технологии самотвердеющих смесей, имеет опыт получения отливок развесом от 0,1 кг до нескольких тонн, успешно конкурируя и покрывая зону действия всех видов песчаной формовки.

В настоящее время в институте проводится цикл исследований по созданию концептуально связанного с ЛГМ (использующего ту же модельную и формовочную оснастку) нового экологически чистого способа производства металлоотливок по одноразовым моделям изо льда как конструктивного или матричного материала с добавками или примесями. Темой настоящей статьи является рассмотрение предпосылок возникновения способа получения песчаных форм по ледяным одноразовым моделям, новизна которого состоит в том, что продукты таяния модели могут частично или полностью впитываться в поровое пространство сухого песка формы [2]. И хотя безусловные экологические преимущества и технологическая схема этого способа описаны в короткой статье [3], исследователи и технологи при разработке до уровня его применимости в литейных цехах столкнулись с множеством явлений, мало или практически не рассмотренных в теории литейных процессов и слабо используемых в технологии песчаной формы. К сожалению, других публикаций автора этой работы в развитие темы в технической и патентной литературе не имеется.

Оценивая постепенное развитие ледяных технологий как один из шагов в завтрашний день промышленного производства с новым уровнем экологической культуры, отметим, что, по нашему мнению, бум криотехнологий ещё только предвидится по сравнению с сегодняшним вниманием к нанотехнологиям (последний термин впервые введён в научный оборот в 1974 г.). Хотя ещё в начале прошлого века польский геофизик А.Б. Добровольский в своей монографии «Естественная история льда» (пожалуй, единственной в мире такого рода публикации) предложил называть криологией отрасль науки, изучающей лёд во всех видах и проявлениях [4], термин «криотехнология» пока распространён лишь среди медиков и создателей холодильной техники, а лёд как материал для изготовления промышленных конструкций ещё не нашёл широкого применения.

Вовлечение криотехнологии в литейное производство (пока на опытно-промышленном уровне) привлекает в качестве производительного ресурса огромный массив междисциплинарных знаний, в том числе из области коллоидной и физической химии, поверхностных явлений, термодинамики неравновесных процессов и др., однако создание и оптимизация таких способов литья даёт высокотехнологичные способы получения отливок как отечественный вклад в решение эко- и ресурсосбережения в той области деятельности, где мы сегодня обладаем запатентованными приоритетами новизны.

Публикации о получении ледяных моделей и отливок по ним [5, 6] свидетельствуют о том, что в США и КНР эти модели начинают использовать в технологии ЛВМ с высокими показателями точности и чистоты поверхности полученных отливок. При этом модели получают методом быстрого прототипирования-стереолитографии путём послойного намораживания в морозильной камере установкой, аналогичной пространственному струйному или капельному принтеру. Направление исследований по использованию этих моделей в концепции ЛГМ-процесса (ближе к аналогии литья по выжигаемым моделям), по нашему мнению, имеет те преимущества, что предполагает сокращение продолжительности технологических операций формовки по ледяным моделям – заливки металлом формы до десяти или нескольких десятков минут. Это даёт перспективу перевода их на формовочно-заливочные конвейеры.

Особенность этого способа [2] в том, что после формования в сухом песке перед заливкой металла в полость формы ледяная модель предварительно плавится, частично испаряется и поглощается песчаной средой формы под действием её вакуумирования, либо выливается, освобождая полость формы. Тем самым мы имеем сочетание ряда технологических процессов: 1) формовку в сухом песке как при ЛГМ; 2) плавление модели как при ЛВМ, но только в окружении сухого песка; 3) увлажнение формы продуктами таяния модели аналогично сырой формовке; 4) вакуумирование песка формы с переносом противопригарного покрытия модели на поверхность освобождаемой от модели полости формы и герметизацию (частичную или полную) этой полости жидкостью модели, аналогичные вакуумно-плёночной формовке (ВПФ, V-process). В плане реализации этой новой технологии формовки по моделям с ограниченным сроком существования её следует «вписать» в

ранее созданные для ЛГМ концепции конструирования литейных конвейерных комплексов и линий непрерывного действия [7], которые перед проектированием опытно-промышленных установок планируется опробовать на модельно-макетных образцах.

Отметим некую закономерную своевременность начала работ по созданию технологии литья по ледяным моделям, что, прежде всего, вызвано поиском новых экологически безопасных способов производства отливок, в частности, криотехнологий, в которых традиционные конструктивные материалы и связующие заменяют на замороженную воду. Типичным примером таких способов служит литьё в песчаные замороженные формы [8], а также запатентованные изобретения по применению одноразовых замороженных моделей, состоящих изо льда или имеющих лёд в качестве связующего. Один из первых вариантов модели как «промежуточной» конструкции между пенопластовыми и ледяными моделями представлен изобретением [9], по которому модель состоит из ледяной оболочки, а её внутренняя полость содержит наполнитель в виде гранул предварительно увлажнённого пенополистирола. Они скреплены путём замораживания в металлической пресс-форме (при пропускании её через морозильную камеру) в единую целостную модель. Это изобретение послужило прототипом для ряда других, включая полые и пеноледяные модели.

В то же время интенсивно ведущиеся с второй половины прошлого века работы по совершенствованию ВПФ показали возможность удаления путём термодеструкции синтетической плёнки с поверхности полости формы перед её сборкой [10]. Целесообразность такой операции обоснована повышением качества получаемой отливки без образования газовых раковин и неметаллических включений, вызванных газификацией плёнки и газовыделениями от покрывающего плёнку противопригарного покрытия. При этом отмечается, что деструкция плёнки металлом – источником теплового излучения – не уменьшает вакуум в поверхностном слое формы до нуля, а ограниченную его газопроницаёмость компенсируют непрерывным вакуумированием. Кроме того, устраняется потеря времени на сушку противопригарного покрытия, содержащего мелкодисперсный огнеупор.

Вместе с тем проводимые во ФТИМС комплексные исследования по созданию теоретических и технологических основ получения форм с регулируемыми теплофизическими свойствами выявили целесообразность введения жидкого хладагента, например, воды, в пристеночную к отливке зону песчаной вакуумируемой формы вскоре после заливки формы металлом [11]. Эксперименты по такой пропитке водой формы с помощью вакуума и применяемого дозатора в виде ёмкости с трубкой диаметром 5 - 8 мм кроме ускорения охлаждения отливки в 1,5 - 1,6 раза показали достаточно высокую скорость всасывания воды под действием вакуума в поровое пространство песка по указанной трубке на уровне 0,02 - 0,04 кг/с. Это также позволило разработать способы ввода воды в качестве хладагента в жидком или замороженном виде в полость формы [12] и дало понимание того, что при таянии ледяной модели и пропитке её талой жидкостью вглубь формы лимитирующей будет скорость таяния, а не скорость пропитки, что подтверждают оценочные расчёты времени пропитки по формуле закона Дарси. Кроме того, если в последнем изобретении зафиксировано, что хладагент дополнительно может содержать модифицирующие, легирующие, армирующие или другие добавки, воздействующие на литейную форму или получаемую в рабочей полости этой формы отливку, то аналогичное может содержать и ледяная модель.

Следующим шагом предложено введение в ледяную модель добавок, осаждаемых в поверхностном слое полости формы при фильтрации тающего модельного материала и создающих герметизирующее покрытие [13]. В качестве такого рода добавок проходят экспериментальное опробование такие высокомолекулярные вещества как карбометилцеллюлоза (КМЦ), являющаяся типичным стабилизатором литейных красок, а также поливинил-ацетатная (ПВА) эмульсия. Изучается применение для этого лигносульфонатов технических и др. Их растворяли перед замораживанием в модельном составе и затем осаждали тонкой плёнкой на песчаной поверхности формы при фильтрации этого состава в талом виде вглубь песка формы.

Такой традиционный для литейного цеха связующе-гелеобразующий материал как жидкое стекло, при снижении концентрации влаги в растворе в виде геля также способен покрывать поверхность формы и близлежащие песчинки, создавая герметизирующее покрытие. Мелкозернистый огнеупорный материал, например, шамотный порошок, пылевидный кварц, двуокись циркония, пылевидный графит также вполне пригоден как компонент для создания герметизирующего и одновременно противопригарного слоя, если его в небольшом количестве предварительно ввести в ледяную модель. А смесь порошков разной угловатости и зернистости усиливает эти эффекты. В литейном производстве применяют десятки составов водных противопригарных покрытий, некоторые из которых поставляют в виде концентрата в мешках или бочках для разбавления водой. Они содержат мелкозернистый наполнитель и связующее, и после экспериментальной отработки наиболее технологически пригодные из них будут выбраны для создания герметизирующего покрытия путём введения в малой концентрации в модельные замораживаемые составы.

В ряде вариантов технологии, кроме введения в модель, целесообразно также введение порошковых добавок в сухую сыпучую формовочную смесь для создания прочной поверхностной корки формы (оболочки) при взаимодействии с продуктами плавления модели [14]. Таким образом, от создания плёнки мы перешли к весьма перспективным методам получения оболочковых форм принудительной пропиткой сухого песка вакуумируемой литейной формы и специально подбираем связующие композиции для предварительного введения их как в модельный материал, так и в сыпучую формовочную смесь. Из множества материалов, применяемых в литейной практике и технологии строительных материалов, создать в контакте с водой прочную корку способны добавки гипса и цемента. Из тающей модели, под действием капиллярных сил и разрежения формы в песчаную смесь, проникает вода и отверждает эти добавки в тонком поверхностном слое в виде твёрдой оболочки. Если материал при взаимодействии с водой расширяется, например, полуводный гипс, который поглощает воду до состояния дигидрата и превращается из порошка в твёрдое тело, то герметизирующий эффект состоит в снижении газопроницаемости поверхностного слоя, приближаясь до уровня герметизации поверхности формы синтетической плёнкой. Например, бентонит имеет ещё большую способность расширения путём набухания при смачивании водой, что при его введении в песчаную смесь уплотняет и связывает оболочковый слой у поверхности полости формы.

При протекании экзотермической реакции с водой формовочного материала ускоряется расплавление модели. Такую реакцию, например, даёт полуводный гипс, но значительно активнее реагирует добавка в песок оксида кальция (негашё-

ной извести) при переводе в гидрооксид (К Н = +65 кДж). При быстром расплавлении модели и стекании воды на дно полости формы, для дополнительного смачивания боковых стенок путём растекания остатка воды по стенкам её полости рекомендуются опрокидывания или наклонения формы, или дополнительное введение жидкости в эту полость, в качестве герметизатора поверхности вакуумируемой формы.

Обсудив ряд предпосылок создания технологии формовки по ледяным моделям, рассмотрим пригодность льда как материала для создания конструкций. По нашему мнению, по характеру нагрузок, оказываемых на модель при транспортных и технологических операциях, включая засыпку и виброуплотнение песка при формовке, наиболее адекватно манипуляционную прочность и механические свойства материала модели отражает предел прочности при изгибе К и. По методике, описанной в работе [15], путём создания на образец нагрузки в виде избыточного газового давления, вплоть до его разрушения, измеряли прочность на изгиб К и, МПа льда, полученного из водопроводной воды. Эти измерения в интервале отрицательных температур -1…-50°С показаны в виде кривой А на рис. 1. Также для сравнения измерили К и прессованного снега в интервале температур -0,5…-45°С, кривая Б. Для сравнения с более ранними исследованиями на кривой В по работе [16] показана зависимость предела прочности при изгибе антарктических льдов от температуры охлаждения.

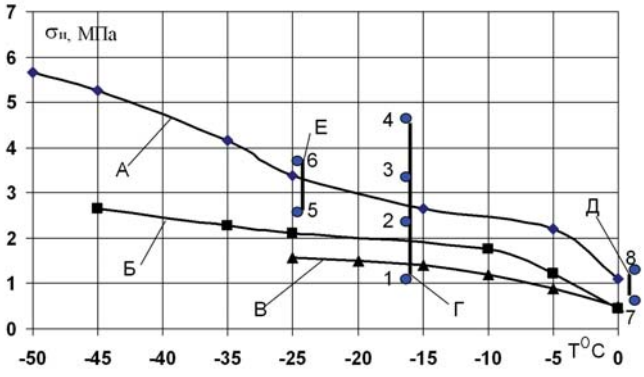

Рис. 1. Прочности на изгиб ледяных моделей в зависимости от температуры.

Кривая А – лёд, полученный из водопроводной воды. Кривая Б – прессованный снег.

Кривая В – антарктический лёд по работе [16]. Кривая Г – лёд со связующим.

Кривая Д – пенополистирол при комнатной температуре. Кривая Е – замороженная песчаная форма.

Кроме того, проведены начальные эксперименты по введению связующих и плёнкообразующих материалов в состав модельной композиции и первые измерения К и показаны при -16°С на линии Г, где точка 1 соответствует 50% водному раствору жидкого стекла натриевого марки «В» (ГОСТ 13078-81, модуль 2,6, удельный вес 1,38 т/м3) с добавкой ПАВ 0,5% калиевого жидкого мыла, точка 4 соответствует такому же раствору, только с 15% жидкого стекла. Точка 2 – водный раствор с 10% жидкого стекла, а 3 – с 10% декстрина. Линия Е соответствует прочности К и замороженной песчаной формы с влажностью 5% при -25°С, точка 5 – песок мелкий марок 02 - 016, точка 6 – песок крупнее фракции 02 с добавками 0316. Для сравнения на кривой Д показано значение К и образцов литейного пенополистирола при комнатной температуре (кривая для удобства сопоставления сдвинута на вертикальную линию 0°С), причём точка 7 соответствует пенополистиролу вспененному в пресс-форме, а точка 8 – прессованному, вырезанному из блока.

Описанные результаты измерений показывают прочностные показатели льда среди значений прочности известных литейных материалов – замороженной формы и модельного пенополистирола. Перспективно применение прессованного снега или чешуйчатого льда, автоматы получения которого выпускаются серийно. По нашим измерениям прочность льда превышает прочность замороженной формы и примерно на треть выше данных, ранее указанных в печатных источниках. Первое вполне объяснимо, т. к. в формовочной смеси прочность ослабляют поры, обеспечивающие газопроницаемость формы до 200 ед. Второе, видимо, вызвано применением нами эспресс-метода измерения (испытание длится не более минуты) без влияния характерной ползучести льда, а также тем, что при гидрологических испытаниях лёд чаще всего брали из природных водоёмов со слоями разной структуры.

В целом технология литья по ледяным моделям базируется на многовариантном процессе использования воды: от конструкционного модельного материала в виде льда до хладагента (в талом виде), «отбирающего» тепло и в основном превращающегося в пар в процессе охлаждения отливки и песка формы. Кроме того, на этом технологическом пути с двумя агрегатными превращениями (а затем с частичной конденсацией в отдалённых уголках литейной формы с температурой ниже 100°С) чистую воду или с добавками рационально использовать в увлажнённом слое песка для усиления при вакуумной формовке его герметизирующей функции. Последнее способствует поддержанию без обрушения песка рабочей полости вакуумируемой формы, поскольку увлажнение порядка 4 - 8% и выше снижает его газопроницаемость в несколько раз и увеличивает сопротивление песка сдвигу по сравнению с сухим песком. При этом контактная поверхность модели с песком поэтапно из зоны промерзания от отрицательной температуры льда переходит в зону принудительного увлажнения, а затем – в зону сушки.

Решение задач по поиску оптимальных путей проектирования технологии тесно связано с дальнейшими исследованиями закономерностей тепло- и массообменных процессов формирования моделей при низких температурах как промышленных конструкций, включая процессы влияния состава замороженного материала и его специальных добавок на конструктивную прочность, размерную точность моделей, а также с изучением реально протекающих нестационарных физических процессов в толще капиллярно-пористого материала литейной формы (теплоперенос, паро-, воздухо-, влагопроницание, промерзание, оттаивание, сушка, конденсация). Предварительный анализ современных публикаций позволяет сделать вывод о крайней недостаточности и разобщённости исследований в области моделирования и расчёта термовлажностных и криологических процессов, протекающих в реальных пористых материалах такого рода.

Исследователям литейщикам также следует привлекать законы гидравлики и аэродинамики для разработки механизма создания стабильного сбалансированного поля газового давления в полости формы и режимов её герметизации, когда модель тает, а песчаная стенка формы остаётся нерушимой, включая отработку операций сохранения статики песчаной поверхности. Прессующее действие градиента давления на поверхность полости формы вследствие вакуумирования её песка способствует герметизирующей роли противопри-

гарного покрытия модели. Для таких покрытий и пропиток используют плёнкообразующие вещества в виде вязких смолообразных или твёрдых стеклообразных соединений. Плёнкообразователи, в качестве которых применяют различные олигомеры или полимеры (для нашего случая лучше из водорастворимых или водоэмульсионных материалов), могут иметь сравнительно низкую молекулярную массу, но должны создавать сплошное покрытие в виде сшитых полимерных структур, желательно с примесями высокодисперсных огнеупорных компонентов. Причём выбор связующих для водных составов красок и пропиток проводится в двух направлениях: создание лиофобных полимерных дисперсий и получение плёнкообразователей, образующих термодинамически устойчивые растворы.

Стремительное развитие холодильной техники (в т. ч. конвейерной) упрощает получение низкотемпературных моделей для литейных процессов. Для многих моделей нужен незначительный холод, достаточно температуры порядка минус 15 - 20°С. В сочетании с применением современных нагревателей для быстрого расплавления моделей в песке литейной формы это позволит спроектировать высокопродуктивные линии для литья в массовом и серийном производстве с наивысшими критериями экологичности. С учётом интенсивно ведущихся разработок в США, КНР, а также указанных перспектив в статьях российских специалистов, криотехнологии с течением времени могут занять заметное место в литейных цехах, принимая во внимание последние исследования в криологии и достижения в программно-компьютерном управлении процесса намораживания быстрым прототипированием ледяных моделей. Патентный обзор подтверждает конкурентность этой тематики с учётом ускорения ежегодного роста по ней объёма патентной и технической информации. На начальном этапе обнадёживающие результаты показывает сочетание низкотемпературных материалов и ЛГМ-процесса.

Обширные знания о воде и влаге накоплены многими дисциплинами. В нашем случае учёным литейщикам предстоит в полной мере вовлечь их в технологию литья по ледяным моделям. Здесь найдут применение теоретические основы гидромеханики, подземной гидравлики, механики сплошных (гетерогенных, пористых и сыпучих) сред. Методы физико-химии, с её описанием закономерностей сорбции при пропитке дисперсных сред, позволят управлять принудительной импрегнацией в материал литейной формы продуктов плавления моделей под воздействием перепадов давления, температуры и концентрации, а методы составления тепловых и материальных балансов, с учётом изменения фазового состояния материалов, позволят создать математические модели процессов.

Пожалуй, не найдётся в природе такой многовариантности соединений материалов с другими жидкостями, как с водой. Согласно учению П.А. Ребиндера, влага в материале может находиться в пяти видах: химически связанная вода, адсорбционно связанная вода, капиллярно связанная вода, осмотически связанная вода и свободная вода, удерживаемая в дисперсной структуре и захваченная телом механически. Для большинства формовочных материалов два вида влаги – адсорбционная и капиллярная – являются основными. Кроме того, в арсенале современных представлений насчитывается до девяти видов льда. Эффект переноса массы (в нашем случае влаги) вследствие наличия неоднородности температурного поля и поля давления носит градиентный характер, описываемый уравнением Фика: $j = -D\,\mathrm{grad}C$, где коэффициент D имеет смысл суммарной массопроводности реального капиллярно-пористого материала, С – массосодержание рассматриваемого компонента (вода, лёд, пар) в порах материала литейной формы.

В методах расчёта нестационарного влажностного режима строительных материалов используют так называемый «потенциал влажности» – это изотермический потенциал, градиент которого одновременно учитывает влагопроводность и термовлагопроводность. Однако явление теплопереноса в вакуумируемой литейной форме сопровождается температурными изменениями в материале в связи с фазовыми превращениями влаги, что взаимосвязано с массопереносом, а также усложняется влиянием поля давления на этот процесс. Процессам замораживания и таяния свойственны объёмные изменения материала, а операциям нанесения облицовок или присыпок на модель – увлажнение этих модельных покрытий за счёт их охлаждения при контакте со льдом модели ниже температуры точки росы окружающего воздуха и конденсации из него влаги. Математическое описание нестационарного процесса теплопереноса в песке литейной формы с учётом фазовых превращений влаги в этом материале обычно связано с получением аналитических решений ряда краевых задач тепло- и массопереноса при произвольных начальных распределениях потенциалов переноса от источников теплоты и массы на поверхности (или в объёме) литейной формы. При этом следует избегать громоздкости изложения, чтобы за буквами формул не потерять физический смысл, а решения не получить сложными в физическом понимании и инженерном обращении, что без специальной подготовки технолога-литейщика затруднит широкое применение полученных решений.

Можно сказать, что сегодня фасонные технические конструкции изо льда производятся лишь в экспериментальных условиях и такого рода промышленных технологий насчитываются единицы (по информации на уровне патентов). Проблема расширения использования льда как несущего или матричного материала для одноразовых литейных моделей (в том числе с армирующими примесями и облегчающими полостями), которые подвергаются плавлению и поглощению песком литейной формы либо быстрому удалению воды из формы, обладает новизной и имеет значимость в научно-техническом плане на пути создания экологически безопасных криотехнологий.

Предварительные исследования структуры металла отливки, полученной при воздействии такого хладагента как вода, относящаяся к типичным закалочным средам в технологии термообработки металлов, но применённая непосредственно в литейной форме, показывает полезный практический результат как шаг к совмещению двух технологических процессов литья и термообработки. Это позволяет в определённой мере регулировать структурообразование, механические и технологические свойства отливок при взаимодействии жидкого и твердеющего металла с песчаной поверхностью, охлаждённой льдом и насыщенной продуктами плавления модели, включая достижение баланса парогазового давления и оптимизацию газогидродинамики заполнения формы металлом. При регулировании процесса пропитки (импрегнации) формировочного песка продуктами разрушения модельного материала разного состава, одновременно с поддержанием поверхности литейной формы в уплотнённом виде без осыпания, важно разработать оптимальные составы, теплофизические и технологические свойства монолитных, пористых и армированных криомоделей,

их противопригарных покрытий, армирующих фаз и др. технологических добавок.

Полученные во ФТИМС в 2009 г. примеры ледяных моделей машиностроительных отливок, отливки и песчаные оболочки показаны на рис. 2.: а) модель вместе с изготовленной по ней оболочкой и отливкой; б) модели и отливки из чугуна полумуфт; в) и г) модели и отливки шестерён; д) модели, собранные в блок на литниковом коллекторе; е) модель конической шестерни; ж) модели из подкрашенного льда.

Вовлекаемые в литейное производство криотехнологии расширят возможности влияния температурно-влажностных факторов на процесс управления свойствами металла отливки, ускорят охлаждение оборотного формовочного песка и уменьшат площади цехов под пескооборотом. Введение в сухой песок формы связующего для получения оболочки в более чем на порядок меньшем количестве, чем для традиционных холоднотвердеющих смесей (ХТС), повысит экологическую культуру производства. В идеале над формой, содержащей только песок и лёд, после заливки будут витать лишь пары воды, как над чашкой чая.

Описанная технология литья по ледяным моделям относится к наукоёмким высоким технологиям литейного производства и развивающимся криотехнологиям машиностроения. Сейчас она находится на стадии патентования и активной исследовательской и технологической разработки одновременно с апробированием в литейном цехе, но по мере развития займёт свою нишу для производства точных мелких и средних металлических отливок, дополняя возможности литейного производства и кардинально повышая его экологическую безопасность.

Рис. 2. Ледяные модели машиностроительных отливок.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Минаев А.А. О конкурентности современных технологий литья в песчаные формы//Литейное производство. 2007. № 3. С. 6 - 12.

2. Патент Украины 80381 МПК B22C 9/02, B22C 7/00. Опубл. 2007. Бюл. № 14. Способ изготовления отливок/ О. И. Шинский, В.С. Дорошенко.

3. Гаврилин И.В. Литьё по ледяным моделям//Литейное производство. 1994. № 9. С. 14 - 15.

4. Dobrowolski A.B., 1920. Historia naturalna lodu. Warszawa: Wyd. Kasa im. Mianowskiego, 1923. 940 s.

5. Qingbin Liu, Guanghua Sui, M. C. Leu. Experimental study on the ice pattern fabrication for the investment casting by rapid freeze prototyping (RFP) // Computers in Industry. V. 48. - Issue 3 (August 2002). - P. 181 - 197.

6. Summary of the Process Rapid Ice Prototyping Case Study. The Center for Laser Rapid Forming (CLRF) of Tsinghua University in China. Ссылка в Интернете: www.garpa.org/case-2000/ch/icecase.pdf.

7. Пат. 2029653 Россия: МКИ B22C 9/02.- 5017906/02. Опубл. 1995, Бюл. № 6. Способ непрерывного литья./ В. С. Дорошенко, Н.И. Шейко.

8. Шинский О.И., Ткачук И.В., Васильев И.Б. Особенности передачи тепла в пористых охлаждённых формообразующих материалах. Процессы литья. 1997. № 4. С. 58 - 63.

9. А. с. № 1121089 СССР: МКИ B22 C7/00. Опубл. 1984. Бюл. № 40. Неразъёмная замороженная модель для низкотемпературной формовки. Шинский О.И. и др.

10. А. с. № 1063528 СССР: МКИ B22 C9/02. Опубл. 1983. Бюл. № 48. Способ изготовления литейных форм вакуумной формовкой. Шинский О.И. и др.

11. Патент Украины 80928 МПК B22C 9/02. Опубл. 2007. Бюл. № 18. Ливарна форма для вакуумної формовки./ О.Й. Шинський, В.С. Дорошенко та ін.

12. Патент Украины 83892 МПК B22C 9/02, B22C 9/04. Опубл. 2008. Бюл. № 16. Ливарна форма/О.Й. Шинський, В.С. Дорошенко.

13. Патент Украины 80235 МПК B22C 9/02, B22C 7/00. Опубл. 2007. Бюл. № 13. Спосіб вакуумного формування по легкоплавких моделях./ О.Й. Шинський, В.С. Дорошенко.

14. Патент Украины 83891 МПК B22C9/04, B22C 7/00. Опубл. 2008. Бюл. № 16. Спосіб виготовлення ливарних форм по легкоплавких моделях./О.Й. Шинський, В.С. Дорошенко.

15. Дорошенко В.С., Шейко Н.И. Определение прочности формы при вакуумно-плёночной формовке//Литейное производство. 1989. № 2. С. 14 - 15.

16. Романов А.А. Ледовые условия плавания в Южном океане.//Морская метрология и связанная с ней океанографическая деятельность. Вып. 35. 1996. С. 76.

В.С. Дорошенко, к. т. н.,
ст. научн. сотр. ФТИМС НАН Украины.