

УДК 669.182.4.621.747.53

**В.С. Дорошенко**, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., ст. науч. сотр., e-mail: doro55v@gmail.com,  
<https://orcid.org/0000-0002-0070-5663>

**Ю.Г. Квасницкая**, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., вед. науч. сотр., e-mail: jul.kvasnitskaja@gmail.com,  
<https://orcid.org/0000-0003-3790-2035>

**И.И. Максюта**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ст. науч. сотр.

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины (Киев, Украина)

## Разработка метода получения пористой и фильтровальной керамики с возможностью регулирования количества пор, их величины и распределения по размерам

*Пористые материалы – основа современных фильтрующих и теплозащитных материалов, носителей катализаторов, пламегасителей и звукопоглотителей – изготавливаются введением вспенивателей, выгорающих добавок или полых тел, прессованием и экструзионным формованием. Показаны примеры типичных керамических фильтров и отмечен положительный опыт фильтрования сквозь такие фильтры жидких металлов для литейно-металлургической отрасли. В качестве аналогов проанализированы наиболее применяемые методы производства пористой и фильтровальной керамики и рассмотрен новый метод получения такой керамики с возможностью регулирования количества пор, их величины и распределения по размерам. Для этого разработана криотехнология использования зернистого льда как порообразователя в керамических изделиях. Ранее созданные способы использования зернистого льда для формовки изделий из песчано-ледяных смесей послужили основой для новой криотехнологии порообразования. Прототипом выбран один из отечественных составов широко применимых в металлургии огнеупорных бетонных смесей. Для порообразования применили зернистый лед в количестве 8–90 % по массе смеси. Удаление этого льда удобно выполнять путем самопроизвольного плавления при выстаивании заформованного изделия при комнатной или повышенной до 40–100 °С температуре. Также в смесь из сыпучих мелкодисперсных компонентов вводят гидратационное вяжущее (цемент или гипс), которое увлажняют расплавом введенного в смесь зернистого льда, и вследствие этого увлажнения обеспечивают схватывание и твердение смеси до монолитного состояния путем образования кристаллогидратов. Рассмотрены физические модели взаимодействия минерала с водой и со льдом. При увлажнении и вакуумировании керамической заготовки создаются условия регулирования ее пористости как по степени проницаемости, так и по ориентации сквозных пор.*

**Ключевые слова:** пористый материал, керамика, фильтр, фильтровальная керамика, лед, пористость, жидкий металл, вакуумирование, регулирование величины пор.

**П**ористые материалы – основа современных фильтрующих и теплозащитных материалов, носителей катализаторов, пламегасителей и звукопоглотителей – могут изготавливаться введением естественных вспенивателей, выгорающих добавок или полых тел, прессованием (рис. 1, а) и экструзионным формованием (рис. 1, б). Керамические материалы с пористостью 70–95 %, обладающие высокой газо- и гидропроницаемостью, получают методом дублирования полимерной матрицы, являющимся разновидностью метода выгорающих добавок (рис. 1, в). При пористости материалов 70–95 % особую остроту приобретает проблема неоднородности, включающая в себя различные дефекты, наследуемые материалом от стадии добычи и подготовки минерального сырья или изготовления порообразователя до получения готового изделия и существенно ухудшающие свойства конечного пористого изделия [1].

Пенокерамические фильтры (ПКФ) для литейно-металлургической отрасли позволяют повысить

уровень очистки расплавов металлов и повысить их качество [2–4]. Так, качество очистки модифицированного в форме чугуна с шаровидным графитом, оцениваемое по содержанию неметаллических включений (НМВ) в отливке, при применении ПКФ составило 99,5–100 %. Вместе с тем, влияние ПКФ и условий фильтрации на структуру и свойства различных чугунов изучено недостаточно, что затрудняет их широкое применение [4].

Положительные результаты показали исследования влияния фильтрации через ПКФ на микроструктуру и свойства серого чугуна (СЧ), химического состава, %: 3,92 C; 1,64 Si; 1,16 Mn; 0,09 P; 0,02 S; 0,03 Cr, который заливали из электропечи при 1300–1350 °С в песчаные формы [4]. Чугун фильтровали через ПКФ на основе карбида кремния, диаметр фильтра – 80 мм, высота – 20 мм, средний диаметр ячейки – 3,5–4,0 мм. Фильтр не подогревали, никаких изменений в литниковую систему и обычные условия литья не вносили. Измене-

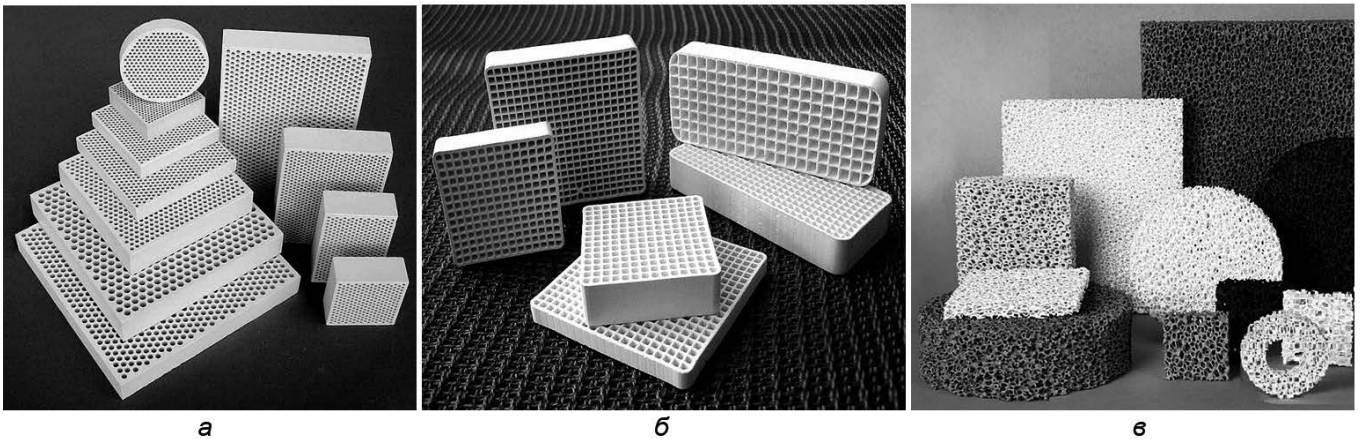


Рис. 1. Примеры керамических фильтров компании LANIK (Чешская Республика) для фильтрации металла: а – прессованные; б – экструдированные; в – пенокерамические [2]

ний в содержании компонентов металла в результате фильтрации не отмечено.

После фильтрации существенно изменилась форма включений графита в чугунах. В отливках нефiltroванного металла отмечено наличие неориентированного графита (типа А) с включениями графита розеточного и точечного междендритного. После фильтрации графит охарактеризован как графит типа Е (мелкопластинчатый, сетчатого расположения). Объемная доля включений графита практически не изменилась, произошло только их измельчение. Содержание феррита в перлитно-ферритной металлической основе значительно снизилось, феррит после фильтрации сильно диспергирован. После фильтрации изменилась и микротвердость  $HV_{0,05}$  перлитной основы СЧ, без фильтрации  $HV_{0,05} = 3620 \pm 800$  МПа, а после фильтрации  $HV_{0,05} = 3350 \pm 400$  МПа. Таким образом, увеличение перлита в основе привело к небольшому снижению его микротвердости. Прочность  $\sigma_b$  СЧ после фильтрации

выше на 25 % по сравнению с исходным сплавом. Относительное удлинение (пластичность) СЧ увеличилось с 0,9 до 1,3 %. Фильтрация чугуна через ПКФ не только отделяет НМВ, но и существенно влияет на его микроструктуру [4], повышая качество металла.

В литейном производстве применение керамического фильтрования как метода снижения неметаллических включений, газов, вредных примесных элементов в металлах и сплавах литых заготовок в настоящее время сдерживается узкой номенклатурой высококачественных отечественных керамических фильтров серийного производства [3].

Кроме фильтров, вышеуказанными методами [1, 2] получают пенобетонные пористые материалы для строительства или утепления стен, или огнеупорные материалы с различной проницаемостью для литейных форм или композитных изделий всевозможного назначения. Трудно установить дату, когда на промышленную арену вышла керамика среди



Рис. 2. Диаграмма изменения относительной доли четырех основных видов конструкционных материалов [5]

других конструкционных материалов, но, согласно прогнозу английских специалистов, ее роль в будущем будет усиливаться (рис. 2) [5].

Анализируя возможности криотехнологии, как нового метода изготовления пористой керамики, рассмотрим ряд новых отечественных аналогичных решений в области песчаной формовки для литейного производства. Известен способ формовки с фильтрацией воды от расплава льда в песчаную формовочную смесь и создание в ней по ледяным моделям твердых песчаных оболочек литейной формы или полостей в песчаном стержне [6]. В процессе формовки в течение выстаивания литейной формы или стержня достигают самопроизвольного протекания трех операций: (1) плавления ледяной модели, (2) инфильтрации (впитывания) ее расплава в сыпучую песчаную смесь и (3) затвердевания этой смеси. Затвердевание происходит за счет химической реакции воды (из расплава модели) с гидратационными вяжущими (гипсом и/или цементом), которые предварительно замешивают в сухую сыпучую песчаную смесь при ее приготовлении. Для ускорения такого затвердевания литейную форму или стержень подогревают до температуры 40–100 °C [6].

Подобный механизм твердения применен для сыпучей виброуплотняемой формовочной смеси, увлажнение которой выполняют путем таяния сыпучего зернистого льда, вводя его в состав этой смеси в процессе ее замешивания [7]. При этом применяют произвольное капиллярное перемещение влаги в порах смеси. В состав смеси входят гидратационное вяжущее – гипс полуводный 10–40 % (по массе) и сыпучий зернистый лед (для увлажнения) – 4–8 %, остальные – дисперсный наполнитель – песок.

Последние два способа вводят в технологию формовки сравнительно новый тип сухих формовочных смесей (по аналогии с широко используемыми сухими строительными смесями с порошковыми связующими в их составе), которые виброуплотняют в сухом виде и увлажняют инфильтрацией воды, в частности от талого льда. Эти способы позволяют как получать песчаные изделия с полостями по ледяным моделям, тающим и удаляемым сквозь поры песка из полостей, так и применять сыпучие самотвердеющие песчаные смеси с зернистым льдом, схватывание и твердение которых происходит путем реагирования талой воды с порошковым связующим в составе этих смесей. Сыпучий характер этих смесей позволяет их легко замешивать, насыпать в формовочную оснастку и быстро уплотнять, в частности вибрацией. Такие ресурсоэффективные технологии формовки песчаных полостей с самопроизвольным плавлением льда (при температуре окружающего воздуха цеха) одновременно с самотвердеющим характером упрочнения формовочной смеси до монолитного твердого состояния послужили аналогами способа получения пористой керамики.

До настоящего времени такую криотехнологию не применяли для изготовления ПКФ и пористых материалов, в частности для литейно-металлургических

технологий и промышленности стройматериалов. В этой отрасли широко применимы огнеупорные композиционные бетонные смеси, например отечественного состава [8]. Эта смесь содержит огнеупорный наполнитель, вяжущее (связующее) – высокоглиноземистый цемент и технологическую примесь, при следующем соотношении компонентов, % мас.: огнеупорный наполнитель – 62–65, высокоглиноземистый цемент – 15–20, примесь (тонкомолотый материал) – 17–20. Огнеупорность изделий из такой смеси – 1500–1530 °C [8]. В составе этой огнеупорной смеси высокоглиноземистый цемент затвердевает при увлажнении водой, смесь рекомендована для футеровки тепловых агрегатов металлургии, обладает повышенной прочностью в изделиях при высоких температурах, но не имеет в своем составе порообразователя для изготовления ПКФ и пористых материалов.

В настоящее время широко применимы ПКФ с такой особенностью, что, имея относительно большой размер пор (0,5–5,0 мм) и пористость до 90 %, они, благодаря объемной лабиринтной структуре, задерживают путем адсорбции частицы включений до микронных размеров [9, 10]. Высокая проницаемость таких ПКФ определяется их капиллярной структурой с наличием непрерывных твердой и газообразной фаз.

Наиболее близким (конкурентным) к разработанному и описанному ниже техническому решению является способ изготовления ПКФ литьем керамического шликера с мелкодисперсным наполнителем и вяжущим [11]. Порообразование выполняют пропиткой органической пены этим жидкоподвижным шликером в такой последовательности. Расчетным количеством этого шликера, в зависимости от толщины керамических перемычек в ПКФ, заполняют емкость (пресс-форму) с заготовкой органической пены, пропитывают эту заготовку в режиме циклических деформаций до полного впитывания керамического шликера. Затем осуществляют сушку и обжиг с выгоранием органической пены. В патенте этого способа описан пример пропитки заготовки из пенополиуретана размером 5×5×1,5 см и объемом 37,5 см<sup>3</sup>, а поры полученного пенофильтра имеют размер 1,0–1,5 мм [11].

Недостатками этого способа являются применение для порообразования органической пены – пенополиуретана и операции пропитки заготовки в режиме циклических деформаций до полного поглощения водного керамического шликера. Промышленное использование пенополиуретановой пены в качестве порообразователя, как подчеркнуто в работе [12], дает размеры пор не выше 2,5 мм, что ограничивает технологические возможности, размеры получаемых такой пропиткой (шликерным литьем) фильтров и пористого материала.

Кроме того, по такой пене трудно стабильно получать одинаковые функциональные свойства, поскольку при каждом вспенивании непросто получить пену с одинаковыми порами, перепонками и стенками. Оборудование для пропитки заготовки из такой пены в режиме циклических деформаций для поглощения водного керамического шликера довольно

сложное и не присуще для литейных цехов, а только для специализированного производства. Довольно малый размер пор и невысокая стабильность характеристик пенокерамических и пористых материалов, получаемых последним способом, при наличии различных размеров ячеек и стенок влияет на характер проницаемости фильтров. Также обжиг органической пены может давать на стенках фильтра остатки сажи, нежелательной для фильтрации сплавов, ограниченных по содержанию углерода, а процесс термодеструкции органических полимеров требует мер для обезвреживания газовых вредных продуктов, что не присуще, например, выплавке неорганических легкоплавких порообразующих материалов.

С целью упрощения изготовления ПКФ и пористых материалов, увеличения размера пор выше 2,5 мм, подъема стабильности путем достижения одинаковой пористости серии изделий при несложном регулировании пористости гранулометрическим составом порообразователя в качестве порообразователя предложено применять зернистый лед в количестве 8–90 % по массе смеси. Удаление этого льда удобно выполнять путем самопроизвольного плавления при выстаивании заформованного изделия при комнатной температуре или с незначительным его нагреванием. Также в смесь при смешивании сыпучих мелкодисперсных компонентов аналогично смеси [8] вводят гидратационное вяжущее (цемент, гипс), которое увлажняют расплавом введенного в смесь порообразователя (зернистого льда), и вследствие этого увлажнения обеспечивают схватывание и твердение смеси до монолитного состояния путем образования кристаллогидратов.

Кроме того, с целью сокращения выстаивания смеси в формовочной оснастке предложено ее подогревать до температуры 40–100 °С, подавать воду или водный раствор с такой или комнатной температурой на верхнюю поверхность смеси, и дополнительно к этому с нижней поверхности смеси через отверстия в дне оснастки эту смесь можно вакуумировать в периоды до начала плавления зернистого льда или (и) после твердения смеси для отжима из образовавшегося изделия возможного избытка воды. Кстати, с некоторым подобием к вакуумированию известно производство огнеупоров «способом прососа», которым получают плиты для футеровки промежуточных ковшей [13]. Этот способ заимствован из бумагоделательной промышленности и состоит в том, что жидкость, содержащую воду, связующее и твердые частицы, просасывают через сито. При этом твердые частицы остаются на сите, образуя как бы нетканый материал, который затем сушат. Этот процесс почти полностью автоматизирован [13].

Если в способе [11] полимерная пена служит выжигаемой моделью, поры которой просачиваются шликером, то в предложенной криотехнологии для образования полостей пористых материалов использовали выплавляемые модели – частицы льда. Для разработки такой технологии целесообразно использовать опыт фильтрационной формовки по ледяным моделям [6], а также методы применения зернистого

или сыпучего льда [7, 14, 15] и описанные в наших статьях примеры технологии формовки в литейном производстве.

Водный лед на современном этапе развития холодильной техники имеет достаточно низкую стоимость, полностью совместим с окружающей средой. Это обуславливает все более широкое применение льда и водоледающих растворов в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, торговой отрасли, в системах кондиционирования воздуха, строительном деле и др. Лед получают как холодильными установками, льдогенераторами, так и с применением естественного холода окружающей среды. Ежегодно в мире производят более 1 млн тонн искусственного льда как технического, так и пищевого [16]. Современные магазины малого и среднего формата покупают льдогенераторы мощностью 120–300 кг льда в сутки, а гипермаркеты используют агрегаты, производящие до 2,5 тонн льда. С помощью льдогенераторов и льдокрошителей, серийно выпускаемых десятками видов и типоразмеров, получают различные размеры и формы зерен льда. Также известны десятки запатентованных способов, в том числе отечественных, получения сыпучего или зернистого льда, включая непрерывное получение льда в виде микроскопических кристаллов, что возможно использовать для получения микропористой керамики, а также углеродных пористых материалов, имеющих перспективы для изготовления высокочемных конденсаторов и энергоемких аккумуляторов.

Кроме того, для литейного производства В.М. Грузманом получен патент 2167023 РФ (опубл. 20.05.2001) на способ приготовления стержневой смеси, включающий предварительное охлаждение песка и нанесение на зерна песка воды, отличающийся тем, что охлаждаемый песок приводят в псевдооживленное состояние с помощью влажного воздуха. Нанесение воды на зерна песка осуществляют путем конденсации водяных паров из воздуха. При этом песок предварительно охлаждают до температуры ниже точки росы, достигают равномерного нанесения на зерна песка минимального количества молекулярных слоев воды, обеспечивая как достаточную прочность замороженных песчаных стержней (в морозильной камере), так и предотвращая возможность образования газовых раковин в отливках. Но если поверхность зерен охладить ниже температуры замерзания воды, то при контакте ниже точки инея влага из воздуха осажается на ней в виде инея (замороженной росы). Точка инея – температура, при которой водяной пар, содержащийся в воздухе, становится насыщенным по отношению к поверхности льда. В природе иней осажается вследствие десублимации прямо из газообразной фазы в твердые кристаллы, минуя фазу жидкой воды и «предпочитая» покрывать, прежде всего, шероховатую поверхность материала с невысокой теплопроводностью. Такой принцип нанесения тонкого ледяного слоя на минеральные зерна, подобный образованию инея в природе, применен для формовки песчаных оболочек по ледяным моделям [17] и также пригоден для

введения льда в песчаные смеси в виде тончайших пленок.

По результатам анализа примеров получения песчано-ледяных смесей для отработки изготовления фильтровальной и пористой керамики на начальных этапах мы использовали чешуйчатый, гранулированный лед и лед-крошку, в зависимости от вида пор, которые предстояло получить в пенокерамических или пористых изделиях. Отсеивали или подбирали зернистый лед по гранулометрическому составу.

Новая технология основана на том, что смесь для ПКФ смешивают из сыпучих компонентов. Это проще, чем готовить увлажненную смесь, потому что вода смачивает и создает связи с частицами компонентов, как показано ниже. Из сыпучего в связанное состояние эта смесь переводится с помощью зернистого льда и гидратационного вяжущего, которые замешивают в сыпучей смеси при ее приготовлении. А в течение выстаивания смеси в оснастке в помещении цеха достигают самопроизвольного плавления льда, инфильтрации его расплава в смесь и затвердевания песчаной смеси за счет химической реакции воды (из расплава льда) с гидратационными вяжущими, которыми являлись гипс или цемент.

Зернистый лед в количестве 8–90 % по массе в смеси ограничен верхней границей 90 %. Поскольку известна предельная пористость пенокерамики 95 % [18], то при плотности льда около 0,92 г/см<sup>3</sup> и плотности твердого каркаса на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 1,71–4,0 г/см<sup>3</sup> [19], массовая доля льда 90 % будет по объему соответствовать пористости примерно 95 % и выше. Указанные предельные границы можно считать приблизительными, они лишь свидетельствуют, что максимально возможный интервал объема пор, образованных льдом, определяет производитель пористых изделий.

Кроме того, если по способу [6] изготовить песчаные оболочки (с полостями) по ледяным моделям в виде нескольких или многих шаров, или по моделям другой геометрической формы, то такие изделия можно считать пористыми изделиями. В методе получения фильтрационной и пористой керамики с зернистым льдом преимущества состоят в том, что его используют и как порообразователь, и как реагент для твердения сыпучей смеси. Увеличение диапазона размеров пор выше 2,5 мм и несложное регулирование пористости достигают выбором количества, вида и размера его зерен, в отличие от применения пенополиуретана или других выжигаемых органических порообразователей.

Подобно способу [6], в состав зернистого льда или сыпучей смеси могут вводить технологические добавки (порядка 0,5–5 %), которые являются поверхностно-активными веществами (например, жидкое мыло) для облегчения растекания расплава льда по поверхности дисперсных частиц наполнителя, вводить ускорители твердения гидратационных вяжущих, или гелеобразователи. Например, жидкое стекло в водном растворе (для получения льда) является одновременно и эффективным ускорителем такого твердения, и гелеобразователем, широко применяе-

мым в литейном производстве для изготовления песчаных форм, футеровки ковшей и т. п. Порошковые технологические добавки (то же жидкое стекло в виде молотой силикатглыбы) проще вводить при смешивании сыпучих компонентов смеси, чем в состав частиц льда.

Общая схема способа формовки по новой технологии включает приготовление сыпучей смеси известными способами и засыпку ее в оснастку для формовки. В частности, можно предварительно смешать минеральную основу, в составе которой дают мелкодисперсный наполнитель – зернистый корунд, песок, цемент и/или гипс в различных дозировках. Затем, как в одном из вариантов [7], выполнять засыпку минеральной смеси в полость оснастки методом смешивания двух струй путем ссыпания струи зерен льда со струей сыпучей минеральной основы в один поток одновременно с вибрацией оснастки. Этот вариант смешивания позволяет быстро смешать зерна в сыпучем виде и уплотнить их в формовочной оснастке без таяния льда. Также отработывали быстрое смешивание минеральных песков и порошков с зернистым льдом традиционным образом в лабораторной бетономешалке.

При уплотнении вибрацией сыпучей смеси в оснастке (опоке для формовки пористого изделия) песчинки компонентов продолжают двигаться между собой, укладываясь с максимально возможной плотностью смеси; формируется жесткий каркас из зерен с размещением между ними порошковых технологических добавок и вяжущего. Вибрация уменьшает внутреннее трение песчинок, приводя сыпучий материал в состояние «псевдожидкости» с максимальным его уплотнением.

В процессе таяния льда происходит впитывание и удержание воды адсорбционно-капиллярными силами в среде мелкодисперсных компонентов. Если в слой этих компонентов поступило больше воды, чем он способен удержать, то избыток влаги (как свободная вода) перетекает по порам в слой, лежащий под ним. Выстаивание для твердения характерно изготовлению бетонных изделий, в которых операция твердения протекает самопроизвольно в течение определенного времени и связана с хемосорбцией воды частицами гидратационного вяжущего. Использовали зернистый лед из замороженной воды или водной композиции при температуре -20...-15 °С. После виброуплотнения смеси в оснастке лед нагревается от окружающего материала и через некоторое время (не менее нескольких минут) начинает таять, впитываясь в поры смеси. Затем таяние продолжается от нескольких минут и дольше в зависимости от количества и температуры льда.

Во время пока лед не начал таять, а также до схватывания смесь обладает состоянием пластичности и ее можно прессовать аналогично методу полусухого прессования с получением сквозных отверстий (как на рис. 1, а), подбирая оптимальный состав смеси для получения фильтров со сквозными щелевыми, круглыми или несквозными пустотами различной формы. При контакте талой воды с цементом или гипсом смесь схватывается (теряет пластичность) и

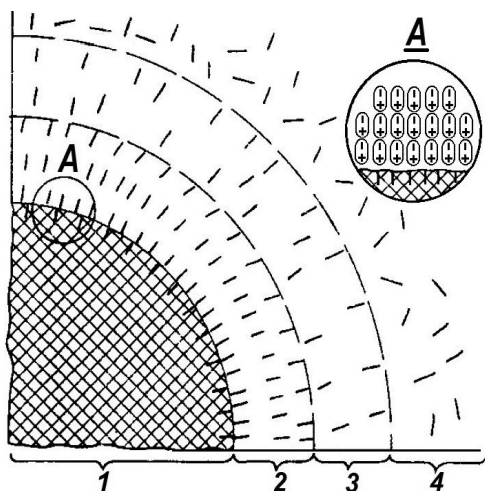


**Рис. 3.** Взаимодействия минерала с водой: 1 – частица минерала; 2, 3 – адсорбированная вода (2 – прочносвязанная, 3 – рыхлосвязанная); 4 – свободная вода [21]

начинает твердеть. При этом идет преобразование дисперсной системы в «конденсированное» состояние – образование твердой интерфазной структуры из дисперсных разнородных частиц [20]. Если прочностные свойства многих связующих (глина, цемент, гипс, жидкое стекло и т. п.) приобретают только в присутствии воды, применение именно ледяного дисперсного порообразователя – поставщика воды при его таянии относится к преимуществам криотехнологии получения ПКФ. Механизм твердения гидратационных вяжущих состоит из гидратообразования и структурообразования (образования кристаллогидратов) как синтез прочности материала конечного изделия [20].

Для выяснения условий (физической модели) создания пластичности смеси при переходе ее из сыпучего в увлажненное и частично связанное состояние уместна аналогия с песчано-глинистыми формовочными смесями [21] (рис. 3). Адсорбция воды на поверхности минералов может быть физической и физико-химической. Физическая адсорбция имеет место при наличии на границе двух фаз двойного электрического слоя. Согласно правилу Кёна, большинство твердых веществ заряжается отрицательно, так как имеет меньшую электрическую проницаемость, чем вода. При физико-химической адсорбции поверхность минералов, являющихся оксидами, сначала гидроксилизуется, то есть покрывается ОН-группами, с которыми затем взаимодействует вода (за счет водородных связей), образуя гидратный слой. При взаимодействии частиц минерала с диполями воды возникают электромолекулярные силы, численное значение которых у самой поверхности составляет сотни МПа. Эти силы быстро убывают по мере удаления от поверхности, приближаясь к нулю на расстоянии, равном 0,5 мкм [21] (см. рис. 3).

Свободная вода подразделяется на капиллярную и гравитационную. Капиллярная вода удерживается в смеси силами капиллярного давления и не вытекает из смеси под влиянием собственного веса. Например, величина естественной влажности суглинков (глинистых грунтов) может достигать 26 % при сохранении их пластичности до границы текучести.

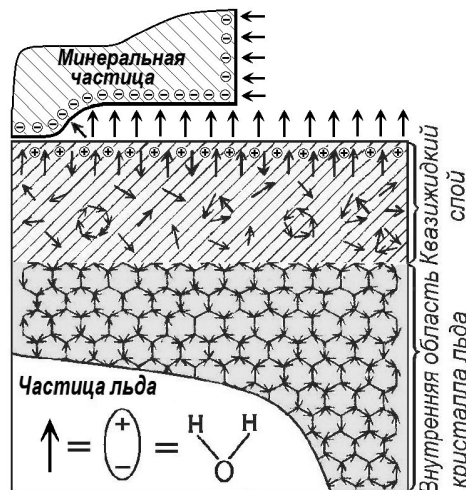


**Рис. 4.** Взаимодействие частицы льда с частицей минерала в момент начала таяния льда (рис. выполнен на основе схемы из работы [22] с обозначением диполя воды в виде стрелки)

Силы капиллярного давления стягивают между собой частицы огнеупорной основы смеси, усиливая ее прочность во влажном состоянии. Основой прочности рассматриваемой смеси являются Н-связи, хотя некоторую лепту вносят также силы поверхностного натяжения воды, капиллярные силы и силы межмолекулярного взаимодействия. Водородные связи возникают между атомами водорода и атомами наиболее электроотрицательных элементов, в частности с кислородом. Сочетание атомов водорода и кислорода как раз имеется на поверхностях частиц (в виде гидроксильированных слоев) оксидов, служащих материалом зерновой основы [21].

Мы рассмотрели традиционные для литейных процессов условия (физическую модель) формирования прочности в увлажненных смесях из минеральных частиц (рис. 3). Однако аналогично влажным смесям электромолекулярные силы возникают между минеральными частицами и частицами льда. При отрицательных температурах, близких к точке плавления (начиная уже от  $-70^{\circ}\text{C}$ ), у поверхности льда образуется не жидкий и не кристаллический слой (аморфной структуры), в котором дипольные молекулы воды создают двойной электрический слой [22].

Этот слой льда состоит из нескольких десятков или сотен молекулярных слоев и имеет общую толщину от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем. В нем до 74 % молекул воды ориентируются протонами наружу [22]. Этот слой называют «квазизидким» с тех пор, как Фарадей высказал идею о его возникновении (рис. 4). Экспериментально доказано, что при кристаллизации воды и ее растворов на фазовой границе на поверхности льда формируется электрический слой положительного заряда. В нем хаотичное расположение молекул воды сочетается с упорядоченной ориентацией крайних рядов молекул-диполей, как аналог сил поверхностного натяжения жидкости. Этот электрический слой (по терминологии Н. Маэно) также использован авторами этой статьи для технологии электроосаждения порошковой краски на поверхности ледяных моделей.

Таким образом, согласно рассмотренным схемам,

электромолекулярное взаимодействие в смеси для ПКФ после засыпки и уплотнения в оснастке создает условие получения «технологического окна пластичности» смеси с массовой долей льда или влаги порядка 20–25 % для выполнения операций прессования и получения фильтров с отформованными каналами направленной пористости. Кроме того, рассмотренное «окно пластичности» расширяет явление схватывания смеси в результате начала образования кристаллогидратов при взаимодействии воды с частицами гидратационного вяжущего, и смеси минеральных и ледяных частиц можно формовать или подвергать экструзии, экспериментально отработывая их оптимальный состав в зависимости от состава с минеральной основой, льдом и вяжущим.

Регулируя действие схватывания (активностью вяжущих, добавкой ускорителей твердения) при появлении талой воды в сочетании с «льдо-водяным» силовым фактором формирования начальной прочности смеси, производитель ПКФ и пористых изделий не позволит смеси перейти в состояние текучести вплоть до наличия в ней до 90 % льда по массе, поскольку, чем больше льда, тем дольше его плавление и тем больший период одновременного действия условно трех силовых факторов формирования прочности смеси (ледяного, водяного и схватывания). После выстаивания смеси в оснастке и приобретения манипулятивной прочности дальнейшие технологические действия с ней выполняют при образовании уже достаточно твердого изделия, действия с которым не нарушат его целостность. Его освобождают от излишних жидких продуктов (если остались) и после дополнительного твердения, сушки, и при необходимости термообработки (обжига и т. п.), отправляют к месту использования.

В варианте технологии предусмотрено ускорение отверждения смеси путем нагревания до температуры 40–100 °С для ускорения оборота оснастки, повышения производительности процесса и эффективно-

сти использования оборудования аналогично известной технологии [6]. Наливом воды, водного раствора или нанесением их аэрозоля (в том числе указанной повышенной температуры) на поверхность засыпанной в пресс-форму смеси, ускоряли схватывание и твердения верхнего слоя (как стабилизирующей основы). При этом путем фильтрации просачивалась вся или часть толщины создаваемого изделия еще до начала таяния льда.

При отработке разновидностей способа с подачей воды, в том числе с растворенным ускорителем схватывания, твердения или гелеобразователем на верхнюю поверхность смеси, значительный потенциал для регулирования процесса привносит операция вакуумирования с нижней поверхности смеси через отверстия в дне оснастки в периоды до начала плавления зернистого льда или (и) после твердения смеси для отжима из образовавшегося изделия избытка воды. Вакуумировали при остаточном давлении 20–50 кПа водокольцевым вакуумным насосом (традиционно применяемым для выкумивания литейных песчаных форм) через венты в днище оснастки. Прокачка воды, налитой на поверхность смеси, обычно проходила в течение от нескольких до десятков секунд. Смесь увлажнялась до начала таяния зерен льда, начинала схватываться и твердеть, обеспечивая стабильную пористую структуру. При этом добавкой цемента в смесь обеспечивали ее водостойкость, а добавкой гипса (при необходимости) обычно ускоряли схватывание и твердение смеси.

Имеет значение, что при прокачке воды вслед за ней сквозь поры песка проходил воздух, потоки воды и воздуха в зерновом каркасе «промывали» каналы направленной пористости. При этом потоки стремятся идти по путям наименьшего сопротивления и соответственно ориентировать или сдвигать мелкую фракцию зерен при совпадении направлений векторов градиента давления и скорости фильтрации, что может служить основой методики создания регулируемой пористости фильтрационной керамики как по степени проницаемости, так и по преимущественной ориентации сквозных каналов. Методы силового промывания или продувания каналов (с разной температурой и составом проникающих жидкостей или газов) в нужном направлении с удалением мелких частиц в каркасе крупных зерен до заданных значений проницаемости или проходных размеров пор в твердеющей заготовке фильтра еще предстоит отработать.

Возможные оплывания или деформации смеси при таянии льда, кроме рассмотренных обстоятельств, также предотвращает то, что после виброуплотнения по оптимальному режиму песчинки дисперсного материала большей частью размещаются так, что заклинивают друг друга, мешая взаимному перемещению. Это явление носит название «появление арочных структур» [23], чему способствует повышение угловатости зерен. В арке каждый отдельный элемент не может переместиться в направлении действия внешней силы, потому что он зажат в распор соседними элементами, которым передает возможные нагрузки. Так частицы приобретают свойства

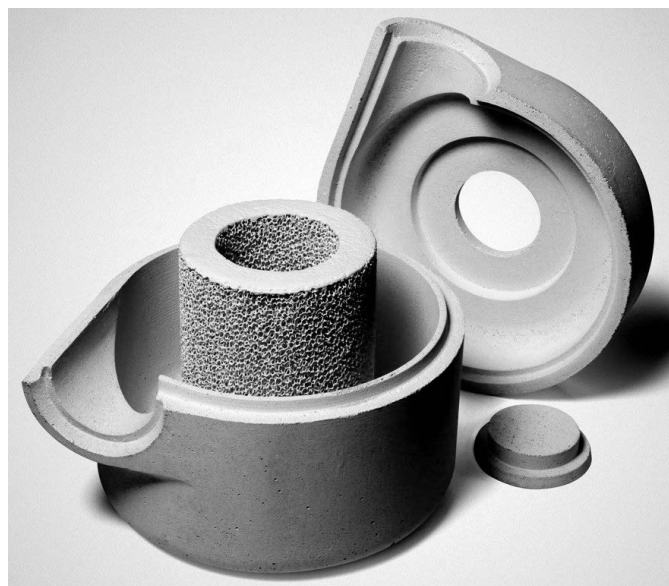


Рис. 5. Фильтровальная камера компании ASK Chemicals, США [23]

твердого тела, что позволяет в статическом состоянии достаточно тонкой твердеющей оболочке выдерживать вес верхних слоев сыпучего материала.

Обычно при отработке технологии в простейшем варианте выстаивание изделий ПКФ проводили в течение второй и третьей смен, засыпая оснастку смесью с уплотнением на первой. На второй день или в течение порядка 24 часов заформованные изделия приобретали достаточную прочность для дальнейших операций. Вода, которая не удерживалась в пористом изделии, стекала сквозь поры и вытекала из оснастки сквозь отверстия в ее дне.

Заметим, если среди десятков экспериментов по выбору оптимального состава смеси (при осмотре распиленных фильтров) получали редкие случаи, когда потолок и прилегающие к ней стенки отдельных

% . Примерный аналогичный образец компании ASK Chemicals показан на рис. 5 [24].

В процессе отработки технологии в лаборатории изготовили пенокерамические фильтры из смеси с огнеупорностью 1500–1530 °С на основе состава [8]. Смесь содержала огнеупорный наполнитель, вяжущее (связующее) – высокоглиноземистый цемент и добавки – тонкомолотый материал типа оксидал, а также каолин, при соотношении компонентов, %мас. (таблица). При температуре -15 °С лед имеет плотность 0,919 г/см<sup>3</sup>, а материал каркаса фильтра – плотность  $\geq 1,71$  г/см<sup>3</sup>, то объемная доля льда больше, чем массовая, как показано в таблице.

Зерна льда заданного размера отсеивали с помощью стандартных сит по ДСТУ ISO 3310-1:2017. «Сита. Технические требования и испытания». Раз-

### Составы компонентов огнеупорной смеси и их характеристики

| Компоненты смеси и размеры пор ПКФ           | Состав компонентов, размеры и объем пор |          |          |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------|----------|----------|
|                                              | Состав 1                                | Состав 1 | Состав 1 |
| Огнеупорный наполнитель-электрокорунд, %мас. | 35,2                                    | 44,0     | 52,8     |
| Оксидал, %мас.                               | 4,0                                     | 5,0      | 6,0      |
| Каолин, %мас.                                | 0,8                                     | 1,0      | 1,2      |
| Всего наполнителей, %мас.                    | 40,0                                    | 50,0     | 60,0     |
| Высокоглиноземистый цемент, %мас.            | 15,0                                    | 18,0     | 20,0     |
| Лед зернистый при дозировании в смеси, %мас. | 45,0                                    | 32,0     | 20,0     |
| Лед зернистый по объему пор, объемные %      | 60,4                                    | 46,7     | 31,7     |
| Размеры пор согласно размеров зерен льда, мм | 2,5–3,4                                 | 2,4–3,2  | 2,2–2,8  |

крупных пор деформировались (опускались, оплывали) при таянии льда, но это во всех случаях только частично (на 10–15 %) уменьшало объем поры от частицы льда. В случае деформации стенки касались зерна льда, смачивались от него талой водой, вступающей в реакции с вяжущим, которое начинало схватываться. Также поступала вода из верхних слоев, и добавлялось то, что виброуплотненные песчинки стенок при своем сдвиге теряют оптимальную укладку зерен, и эти слои стенок расширяются (как бы вступая в новое расклинивание), что останавливает деформацию вниз стенок с вогнутой поверхностью.

По разработанной технологии можно формировать не только плоские ПКФ, но и фильтровальные камеры – проточные реакторы, например, для модифицирования металлов. Боковые стенки камеры изготавливают из песчано-кристаллогидратных смесей с примесью зернистого льда до 8 % (аналогично [7]), и они служат несущей основой для загрузки модификатора, а выходное для жидкого металла отверстие перекрывают фильтром из смеси с зернистым льдом 8–90

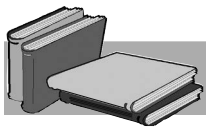
меры пор в соответствии с размерами зерен льда для трех составов смеси составляли 2,2–3,4 мм, что выше, чем в описании аналога ПКФ по выжигаемой пенополиуретановой пене [11] 1,0–1,5 мм. Крупные (от 5 мм) одинаковых размеров частицы льда можно замораживать из воды даже в бытовых морозильниках в витряхных формах (в том числе гибких полимерных) с ячейками различной конфигурации. Тогда как получить одинаковые или крупные ячейки пенополиуретана или аналогичных вспененных полимеров весьма непросто.

Упрощение изготовления ПКФ и пористых материалов заключалось в том, что смешивание, засыпание в оснастку и уплотнение смеси проходит в ее сыпучем состоянии. Также по простейшим вариантам новой технологии удаление порообразователя проходило самопроизвольно, плавление – под действием температуры окружающей среды, а его утечка с образованием полостей – при инфильтрации под влиянием градиентов сорбционных, капиллярных и гравитационных сил. Это проще, чем операции про-

питки заготовки пенополиуретана [11] в режиме циклических деформаций для поглощения ею водного керамического шликера с последующим выжиганием пенополиуретана.

Кроме огнеупорных ПКФ по этой технологии рекомендуется изготовление пористых материалов, в частности пенобетонных с использованием строительных марок портландцемента и гипса. В составе вяжущих (порядка 15–25 % по массе смеси) возможно 85 % цемента смешивать с 15 % гипса. Гипс ускоряет схватывание и твердение, а цемент дает водостойкость твердеющей смеси, предотвращая ее оплывание или деформацию при избыточном увлажнении. К преимуществам порообразования зернистым льдом также относится то, что толщина и размер конечного

изделия ПКФ могут быть достаточно большими, что определяется лишь размерами оснастки (в том числе деревянной), количеством смеси и печью для сушки или термообработки, если таковые требуются. Тогда как пропитка толстого слоя пенополиуретана водным шликером требует циклического прессования, поэтому в примере [11] описано изготовление фильтра лишь размерами 5×5×1,5 см. Из крупных блоков ПКФ могут вырезать механической обработкой различные фигурные изделия, или ряд одинаковых пластинчатых фильтров. Также могут формировать фасонные фильтровальные изделия, в том числе методом полусухого прессования, а также экструзионным способом с выполнением сквозных круглых или щелевых отверстий.

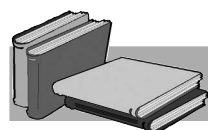


## ЛІТЕРАТУРА

1. Порозова С.Е. Разработка процессов получения и формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе оксидных природных соединений: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.06. Пермь, 2005. 30 с.
2. LANIK s.r.o. Filtration technology. Filter types and scope of use. Czech Republic. URL: <http://www.lanik.eu>
3. Максютa И.И., Квасницкая Ю.Г., Мьяльница Г.Ф. и др. Применение керамических фильтров при выплавке заготовок из жаропрочных сплавов. *Процессы литья*. 2013. № 6. С. 69–74.
4. Анциферов В.Н., Артемов А.А., Порозова С.Е. и др. Фильтрация серого чугуна через пенокерамические фильтры. *Литейное производство*. 2001. № 1. С. 11–12.
5. Салахов А.М. Современные керамические материалы. МОН РФ, Казанский федеральн. ун-т. Казань: КФУ, 2016. 407 с.
6. Патент 91197 Україна, МПК В22С 9/02. Спосіб фільтраційного формування / О.Й. Шинський, В.С. Дорошенко; u201400637; заявл. 23.01.2014; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. 7 с.
7. Патент 95319 Україна, МПК В22С 9/02. Спосіб формування / В.С. Дорошенко, О.Й. Шинський; u201405173; заявл. 16.05.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24. 7 с.
8. Патент 42546 Україна, МПК С04В 7/32. Вогнетривка композиційна бетонна суміш / М.Г. Ілюха, Є.І. Лебеденко, В.П. Тімофіїва; u200901242; заявл. 16.02.2009; опубл. 10.07.2009, Бюл. № 13. 2 с.
9. Староверов Ю.С., Чернов Ю.А. Применение пенокерамических фильтров в литейном и сталеплавильном производстве за рубежом. *Огнеупоры*. 1992. № 1. С. 38–40.
10. Веричев Е.Н., Опалейчук Л.С. Способы изготовления фильтрующей пенокерамики. *Открытия. Изобретения*. 1987. № 9. С. 123.
11. Патент 2304568 России, МПК С04В38/06, С04В35/101. Способ изготовления фильтрующей пенокерамики / Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский, А.Н. Кисляков; заявл. 10.02.2006; опубл. 20.08.2007.
12. Моуала Х. и др. Стальная пена с открытыми порами – изготовление и свойства. *Металлургия машиностроения*. 2006. № 6. С. 29–33.
13. Огнеупоры для МНЛЗ: труды конф. / пер. с нем. А.П. Алексеева; под ред. Н.М. Фроловского, 1986. 134 с.
14. Патент 77595 Україна, МПК В22С 9/02. Спосіб виготовлення виробів з сипкого наповнювача / О.Й. Шинський, В.С. Дорошенко; u201207872; заявл. 26.06.2012; опубл. 25.02.2013, Бюл. № 4. 9 с.
15. Патент 77659 Україна, МПК В22С 7/02. Спосіб виготовлення крижаних моделей / О.Й. Шинський, В.С. Дорошенко; u201208885; заявл. 18.07.2012; опубл. 25.02.2013, Бюл. № 4. 5 с.
16. Ермолаев А.Е. Получение водного льда методом послойного намораживания в условиях вакуумирования: дис. ... канд. техн. наук: 05.04.03. М., 2008. 95 с.
17. Дорошенко В.С. Структура исследований по разработке технологии литья по ледяным моделям с использованием ряда особенностей и природных явлений. *Процессы литья*. 2017. № 1. С. 39–46.
18. Йе Аунг Мин. Прочная пористая проницаемая керамика на основе электроплавленного корунда: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. М., 2017. 149 с.
19. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В. Химическая технология керамики. М.: Стройматериалы, 2012. 493 с.
20. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. Л.: Стройиздат, 1974. 80 с.
21. Гуляев Б.Б., Корнюшин О.А., Кузин А.В. Формовочные процессы. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 264 с.
22. Мазно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 231 с.

23. Котов В. Физика на пляже. *Наука и жизнь*. 2003. № 6. С. 120–123.
24. Tubular Foam Ceramic Filters. *Foundry Management & Technology*. 04.02.2014.  
URL: <https://www.foundrymag.com/meltpour/tubular-foam-ceramic-filters>

Надійшла 28.10.2019



## REFERENCES

1. Porozova, S.E. (2005). Development of processes for the preparation and formation of the structure and properties of highly porous permeable materials based on oxide natural compounds: Extended abstract of candidate's thesis: 05.16.06. Perm, 30 p. [in Russian].
2. LANIK s.r.o. Filtration technology. Filter types and scope of use. Czech Republic. URL: <http://www.lanik.eu>.
3. Maksyuta, I.I., Kvasnytska, Ju.G., Myalnitsa, G.F. et al. (2013). The use of ceramic filters in the smelting of billets from heat-resistant alloys. *Casting processes*, no. 6, pp. 69–74 [in Russian].
4. Antsiferov, V.N., Artemov, A.A., Porozova, S.E. et al. (2001). Filtration of gray cast iron through ceramic foam filters. *Litejnoe proizvodstvo*, no. 1, pp. 11–12 [in Russian].
5. Salakhov, A.M. (2016). Modern ceramic materials. MON RF, Kazanskij federaln. un-t. Kazan: KFU, 407 p. [in Russian].
6. Shinskiy, O.Y., Doroshenko, V.S. (2014). Patent 91197 Ukraine, MPK B22C 9/02. A method of filtration molding. u201400637; zaiavl. 23.01.2014; opubl. 25.06.2014, Biul. no. 12, 7 p. [in Ukrainian].
7. Doroshenko, V.S., Shinskiy, O.Y. (2014). Patent 95319 Ukraine, MPK B22C 9/02. A molding method. u201405173; zaiavl. 16.05.2014; opubl. 25.12.2014, Biul. no. 24, 7 p. [in Ukrainian].
8. Ilyuha, M.G., Lebedenko, Ye.I., Timofiiva, V.P. (2009). Patent 42546 Ukraine, MPK C04B 7/32. Refractory composite concrete mix. u200901242; zaiavl. 16.02.2009; opubl. 10.07.2009, Biul. no. 13, 2 p. [in Ukrainian].
9. Staroverov, Yu.S., Chernov, Yu.A. (1992). The use of ceramic foam filters in foundry and steelmaking abroad. *Ogneupory*, no. 1, pp. 38–40 [in Russian].
10. Verichev, E.N., Opalejchuk, L.S. (1987). Methods of manufacturing filtering foam ceramics. *Otkrytiya. Izobreteniya*, no. 9, P. 123 [in Russian].
11. Krasnyj, B.L., Tarasovskij, V.P., Kislyakov, A.N. (2007). Patent 2304568 Russia, MPK C04B38 / 06, C04B35 / 101. A method of manufacturing a filtering ceramic foam. Zayavl. 10.02.2006; opubl. 20.08.2007 [in Russian].
12. Mouala, H. et al. (2006). Open-pore steel foam – manufacturing and properties. *Metallurgiya mashinostroeniya*, no. 6, pp. 29–33 [in Russian].
13. Frolovskii, N.M. (Ed.) (1986). Refractories for CCM: proceedings conf. Transl. from German by A.P. Alekseev, 134 p. [in Russian].
14. Shinskiy, O.Y., Doroshenko, V.S. (2013). Patent 77595 Ukraine, MPK B22C 9/02. A method of manufacturing articles of loose filler. u201207872; zaiavl. 26.06.2012; opubl. 25.02.2013, Biul. no. 4, 9 p. [in Ukrainian].
15. Shinskiy, O.Y., Doroshenko, V.S. (2013). Patent 77659 Ukraine, MPK B22C 7/02. A method of manufacturing ice patterns. u201208885; zaiavl. 18.07.2012; opubl. 25.02.2013, Biul. no. 4, 5 p. [in Ukrainian].
16. Ermolaev, A.E. (2008). Obtaining water ice by layer-by-layer freezing under vacuum conditions: Candidate's thesis: 05.04.03. Moscow, 95 p. [in Russian].
17. Doroshenko, V.S. (2017). The structure of research on the development of casting technology for ice models using a number of features and natural phenomena. *Casting processes*, no. 1, pp. 39–46 [in Russian].
18. Ye Aung Min. (2017). Durable porous permeable ceramic based on electrofused corundum: Candidate's thesis: 05.17.11. Moscow, 149 p. [in Russian].
19. Andrianov, N.T., Balkevich, V.L., Belyakov, A.V. (2012). Chemical technology of ceramics. Moscow: Stroimaterialy, 493 p. [in Russian].
20. Sychev, M.M. (1974). Hardening of binders. L.: Stroiizdat, 80 p. [in Russian].
21. Gulyaev, B.B., Korniyushkin, O.A., Kuzin, A.V. (1987). Molding processes. L.: Mashinostroenie. Leningr. otd-nie, 264 p. [in Russian].
22. Maeno, N. (1988). The science of ice. Moscow: Mir, 231 p. [in Russian].
23. Kotov, V. (2003). Physics on the beach. *Nauka i zhizn'*, no. 6, pp. 120–123 [in Russian].
24. Tubular Foam Ceramic Filters. *Foundry Management & Technology*. 04.02.2014.  
URL: <https://www.foundrymag.com/meltpour/tubular-foam-ceramic-filters>.

Received 28.10.2019

## Анотація

**В.С. Дорошенко**, д-р техн. наук, ст. наук. співр., ст. наук. співр.,  
e-mail: doro55v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0070-5663>

**Ю.Г. Квасницька**, д-р техн. наук, ст. наук. співр., пров. наук. співр.,  
e-mail: jul.kvasnitskaja@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3790-2035>

**І.І. Максjuta**, канд. техн. наук, ст. наук. співр., ст. наук. співр.

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України  
(Київ, Україна)*

## Розробка методу отримання пористої і фільтрувальної кераміки з можливістю регулювання кількості пор, їх величини і розподілу за розмірами

Пористі матеріали – основа сучасних фільтруючих і теплозахисних матеріалів, носіїв каталізаторів, гасників і звукопоглиначів – виготовляються введенням спінювачів, добавок, що вигоряють, або порожнистих тіл, пресуванням і екструзійним формуванням. Показано приклади типових керамічних фільтрів і зазначено позитивний досвід фільтрування крізь такі фільтри рідких металів для ливарно-металургійної галузі. Як аналоги проаналізовано найбільш застосовувані методи виробництва пористої і фільтрувальної кераміки та розглянуто новий метод отримання такої кераміки з можливістю регулювання кількості пор, їх величини і розподілу за розмірами. Для цього розроблено кріотехнологію використання зернистого льоду як пороутворювача в керамічних виробках. Раніше створені способи використання зернистого льоду для формування виробів з піщано-крижаних сумішей стали основою для нової кріотехнології пороутворення в кераміці. Прототипом обрано один з вітчизняних складів широко застосовуваних в металургії вогнетривких бетонних сумішей. Для пороутворення застосували зернистий лід в кількості 8–90 % за масою суміші. Видалення цього льоду зручно виконувати шляхом самовільного плавлення при вистоюванні заформованих виробів при кімнатній або підвищеній до 40–100 °С температурі. Також в суміш із сипких дрібнодисперсних компонентів вводять гідратаційне в'язуче (цемент або гіпс), яке зволожують розплавом введеного в суміш зернистого льоду, і внаслідок цього зволоження забезпечують тужавлення і твердіння суміші до монолітного стану шляхом утворення кристалогідратів. Розглянуто фізичні моделі взаємодії мінералу з водою і з льодом. При зволоженні і вакуумуванні керамічної заготовки створюються умови регулювання її пористості як за ступенем проникності, так і за орієнтацією наскрізних пор.

## Ключові слова

Пористий матеріал, кераміка, фільтр, фільтрувальна кераміка, лід, пористість, рідкий метал, вакуумування, регулювання величини пор.

## Summary

**V.S. Doroshenko**, Dr. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist, Senior Researcher, e-mail: doro55v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0070-5663>

**Ju.G. Kvasnytska**, Dr. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist, Leading Researcher, e-mail: jul.kvasnitskaja@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3790-2035>

**I.I. Maksyuta**, PhD (Engin.), Senior Research Scientist, Senior Researcher

*Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine  
(Kyiv, Ukraine)*

## Development of a method for producing porous and filter ceramics with the ability to control the number of pores, their size and size distribution

*Porous materials – the basis of modern filtering and heat-shielding materials, catalyst carriers, flame arresters and sound absorbers – are made by the introduction of blowing agents, burnable additives or hollow bodies, pressing and extrusion molding. Examples of typical ceramic filters are shown and useful experience of filtering liquid metals with such filters for the foundry and metallurgical industry is noted. As analogues, the most applied methods for the production of porous and filter ceramics are analyzed and a new method for producing such ceramics with the possibility of controlling the number of pores, their size and size distribution is considered. For this, a cryotechnology for the use of granular ice as a blowing agent in ceramic products has been developed. Previously created methods of using granular ice for molding products from sand and ice mixtures served as the basis for a new cryotechnology for pore formation. One of the domestic compositions widely used in metallurgy of refractory concrete mixtures was selected as a prototype. For pore formation, granular ice was used in an amount of 8–90 % by weight of the mixture. Removal of this ice is conveniently carried out by spontaneous melting when the molded product is aged at room temperature or elevated to 40–100 °C. Also, a hydration binder (cement or gypsum) is introduced into the mixture of loose finely dispersed components, which is moistened with the melt of granular ice introduced into the mixture, and as a result of this moistening, the mixture sets and hardens to a monolithic state by the formation of crystalline hydrates. Physical models of the interaction of the mineral with water and ice are considered. When moistening and evacuating a ceramic preform, conditions are created for regulating its porosity both in terms of permeability and in the orientation of through pores.*

## Keywords

*Porous material, ceramics, filter, filter ceramics, ice, porosity, liquid metal, evacuation, pore size control.*