

# Wpływ modyfikacji szkła wodnego na jego lepkość i zwilżalność osnowy kwarcowej

A. Kmita<sup>a\*</sup>, B. Hutera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, Kraków, Polska

\*Kontakt korespondencyjny: e-mail: akmita@agh.edu.pl

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

## Streszczenie

Przedmiotem pracy jest opracowanie modyfikatora szkła wodnego. Do badań zaadaptowano termiczną metodę wytwarzania nanocząstek tlenku metalu. Wykorzystano nanocząstki ZnO pochodzące z rozpadu termicznego. Opracowany został sposób wprowadzenia modyfikatora oraz wpływ jego ilości, rodzaju organicznego rozpuszczalnika na właściwości fizykochemiczne spoiwa tj. lepkości i zwilżalność kwarcu. Lepkość spoiw określono wyznaczając krzywe płynięcia za pomocą reometru rotacyjnego RHEOTEST 2 z oprogramowaniem. Zwilżalność kwarcu określano badając zmiany wartości kąta zwilżania w czasie dla układu: kwarc-spoivo, aż do stabilizacji wartości kąta. Modyfikację spoiwa przeprowadzono na szkło wodnym sodowym: R „145”. Modyfikatorami szkła wodnego były: zawiesiny nanocząstek ZnO w propanolu i metanolu o stałym stężeniu  $c=0,3$  M i wielkości nanocząstek w przedziale  $< 61 - 981$  nm. Modyfikacja szkła wodnego zawiesinami nanocząstek ZnO w metanolu i propanolu wykazała wpływ modyfikatora na oddziaływanie lepkie i międzyfazowe kwarc – spoivo. Wpływ ten zależy od rodzaju alkoholu. Zawiesina ZnO w alkoholu o dłuższym łańcuchu węglowodorowym (propanol) silniej oddziałuje na lepkość i zwilżalność w porównaniu z zawiesiną w metanolu.

**Słowa kluczowe:** szkło wodne, modyfikacja, termiczna synteza nanocząstek ZnO, lepkość, zwilżalność

## 1. Wprowadzenie

Masy ze spoiwami organicznymi utwardzane kwasami wykazują znaczną toksyczność. Wiąże się to z jednej strony z koniecznością inwestycji zapewniających bezpieczeństwo i odpowiedni poziom warunków pracy w odlewni z drugiej strony z dużym kosztem mas (zwłaszcza ze spoiwami z alkoholem furfurylowym). Powyższe niedogodności skłoniły badaczy do poszukiwania spoiw nie wykazujących tych cech.

Jednym z takich spoiw jest szkło wodne; tanie, łatwo dostępne i nietoksyczne. Jednakże niekorzystną cechą mas ze szkłem wodnym jest ich: kruchość, gorsza wybijalność i zdolność do regeneracji. Równocześnie możliwości szkła wodnego jako spoiwa mas formierskich i rdzeniowych nie są w pełni wykorzystywane. Dzieje się tak dlatego, iż w technologii spełnione powinny być równocześnie następujące postulaty: zapewnienie optymalnych warunków utwardzania rdzeni i form, wymaganego poziomu właściwości mechanicznych i fizykochemicznych (wytrzymałości, higroskopijności, kruchości itp.), zapewnienie zmniejszenia wytrzymałości resztkowej rdzeni i form w szerokim zakresie temperatury (300-1200 °C)

co polepszy wybijalność masy, poprawa zdolności do regeneracji masy formierskiej i rdzeniowej.

Jak wykazały badania najbardziej efektywną poprawę jakości mas ze szkłem wodnym można osiągnąć poprzez modyfikację spoiwa [1-2]. Dotychczas jako modyfikatory stosowano wielomolekularne komponenty takie jak np. polifosforan, poliakrylamid, różniące się stopniem polimeryzacji, masą molową, rodzajem i ilością grup funkcyjnych.

Ostatnie dziesięciolecie przyniosły rozwój nowej grupy materiałów tzw. nanocząstek, między innymi, nanocząstek materiałów ceramicznych (np.: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, ZnO glinokrzemiany itp. [3-8]). Nanocząstki te wprowadzone do matrycy (spoiwa) tworzą nowe układy tzw. nanokompozyty. Ze względu na swoje bliskie molekularne rozmiary oraz silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą nanocząstki wykazują niespotykaną w klasycznych kompozytach zdolność oddziaływania z matrycą spoiwa i modyfikacji właściwości warstwy spoiwa na granicy faz. Poprawa tych właściwości polega głównie na poprawie właściwości mechanicznych i termicznych, modułu sprężystości, naprężeń zrywających, twardości, właściwości adhezyjnych, stabilności termicznej itp.) Na poprawę właściwości nanokompozytu mają wpływ następujące czynniki:

oddziaływanie nanonapełniacza na strukturę osnowy spoiwa, wymiary cząstek nanonapełniacza i ich wzajemne rozmieszczenie.

Nanocząstki poprzez oddziaływania fizykochemiczne lub chemiczne mogą zmieniać pierwotne właściwości spoiwa. Większość badań dotyczących modyfikacji szkła wodnego dotychczas koncentruje się na zastosowaniu związków organicznych. Nieliczne wyniki przedstawione w literaturze wskazują na korzystny wpływ mikro- i nanocząstek MgO i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na wytrzymałość resztkową co wiąże się z poprawą wybijałości [9].

W nanotechnologii wyróżnia się dwie techniki wytwarzania tzw. top-down i bottom-up [10-14]. Pierwsza z technik polega na rozdrobnieniu materiału do bardzo drobnej postaci, są to między innymi procesy mielenia, cięcia. W metodzie bottom-up otrzymywane są większe struktury z pojedynczych atomów lub cząstek. W tej technice wyróżnia się procesy chemicznej syntezy w fazie ciekłej (np. zol-żel, metody strąceniowe) lub w fazie gazowej (np. piroliza).

Dane literaturowe odnośnie modyfikacji szkła wodnego nanocząstkami związków nieorganicznych są wyrywkowe i mają charakter jakościowy [15]. Brak jest systematycznych badań wiążących sposób modyfikacji z rodzajem oddziaływania: szkło wodne- modyfikator oraz ze strukturą wytworzonego nanospoiwa (nanokompozytu) i jego właściwościami.

## 2. Cel i zakres badań

Przedmiotem pracy jest opracowanie modyfikatora szkła wodnego.

Do badań zaadaptowano termiczną metodę wytwarzania nanocząstek tlenku metalu. Wytworzono nanocząstki ZnO, które powstały na drodze termicznego rozpadu.

Opracowany został sposób wprowadzenia modyfikatora oraz wpływ jego ilości, rodzaju organicznego rozpuszczalnika na właściwości fizykochemiczne spoiwa tj. lepkości i zwilżalność kwarcu.

## 3. Metodyka badawcza

### 3.1. Materiały do badań

Modyfikację spoiwa przeprowadzono na szkle wodnym sodowym:

- R „145” o module M=2,5 i gęstości  $d^{20}=1470$  kg/m<sup>3</sup>, pH= 11,2

Modyfikatorami szkła wodnego były:

- zawiesiny nanocząstek ZnO w propanolu i metanolu o stałym stężeniu  $c=0,3$  M i wielkości nanocząstek w przedziale < 61 – 981 nm >.

### 3.2 Aparaty i urządzenia, metodyka pomiarowa

Oznaczanie wielkości nanocząstek przeprowadzono za pomocą urządzenia: SEM Philips XL30 z systemem LINK ISIS

EDX oraz ESEM Philips z systemem obrazowania orientacji EBSD.

Lepkość spoiw określono wyznaczając krzywe płynięcia za pomocą reometru rotacyjnego RHEOTEST 2 z oprogramowaniem.

Zwilżalność kwarcu określano badając zmiany wartości kąta zwilżania w czasie dla układu: kwarc-spoivo, aż do stabilizacji wartości kąta. Zwilżalność oznaczano za pomocą prototypowego urządzenia do pomiaru kąta zwilżania[16].

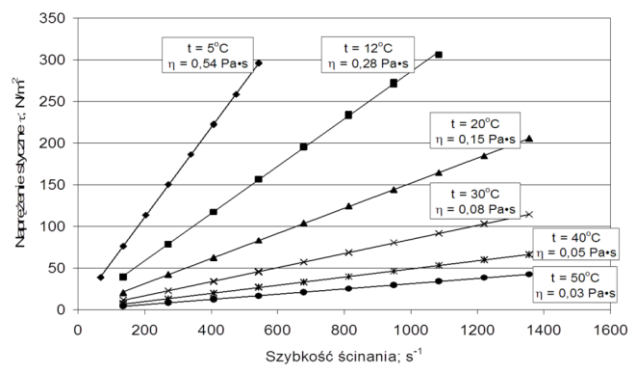
Modyfikacja szkła wodnego „R 145” polegała na wprowadzeniu 5% mas. alkoholowej, koloidalnej zawiesiny nanocząstek ZnO w propanolu lub metanolu a następnie zhomogenizowaniu mieszaniny.

## 4. Wyniki badań i dyskusja

Rysunki 1-6 przedstawiają wpływ modyfikacji szkła wodnego na lepkość (rys. 1-3) oraz na właściwości zwilżania kwarcu (rys. 4-6). Wszystkie krzywe płynięcia (rys. 1, 2 i 3) są prostymi wychodzącymi z początku układu współrzędnych:  $\gamma$ ,  $\tau$  co wskazuje na newtonowski charakter spoiw, z charakterystycznym dla tego typu cieczy parametrem reologicznym – lepkością  $\eta$  (1):

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

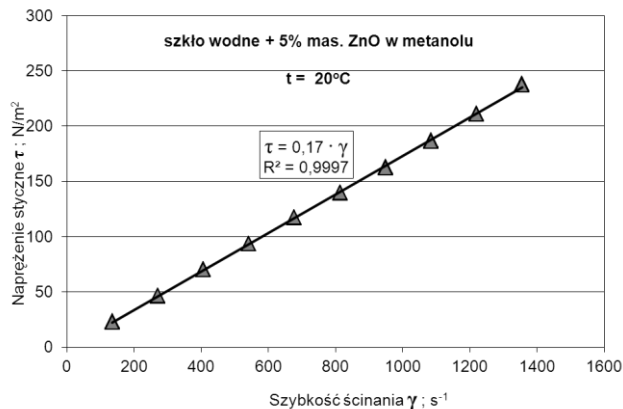
Przedstawione wyniki badań pokazują, że modyfikacja szkła wodnego alkoholowymi zawiesinami nanocząstek wpływa na oddziaływania międzycząsteczkowe. Przejawia się to ok. 13% wzrostem lepkości po modyfikacji zawiesiną w metanolu lub ok. 20% spadkiem tego parametru w wyniku modyfikacji spoiwa zawiesiną nanocząstek ZnO w propanolu.



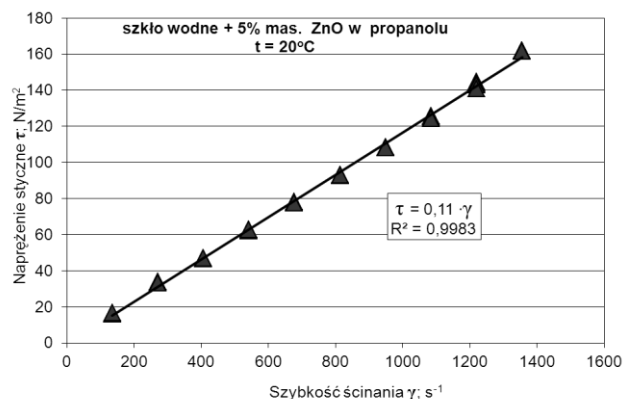
Rys. 1. Krzywe płynięcia niemodyfikowanego szkła wodnego „R 145” w różnej temperaturze

Zwilżalność kwarcu przez szkło wodne niemodyfikowane (rys.4) charakteryzuje występowanie dynamiki z najwyższymi wartościami: kąta początkowego  $\theta_0$  (ok. 45 deg.), kąta równowagowego  $\theta_r$  (ok. 33 deg.) oraz czasu dojścia układu do stanu stacjonarnego  $\tau_r$  (ok. 20 min). Modyfikacja spoiwa zawiesiną ZnO w metanolu (rys.5) poprawia zwilżalność kwarcu obniżając analogiczne parametry:  $\theta_0$ ,  $\theta_r$ ,  $\tau_r$  (33 deg, 22 deg, 7 min.) Najlepszą poprawę zwilżalności uzyskano modyfikując spoiwo zawiesiną ZnO w propanolu (rys.6). Objawia się to znaczącym spadkiem wartości obydwu kątów  $\theta_0$  i  $\theta_r$  odpo-

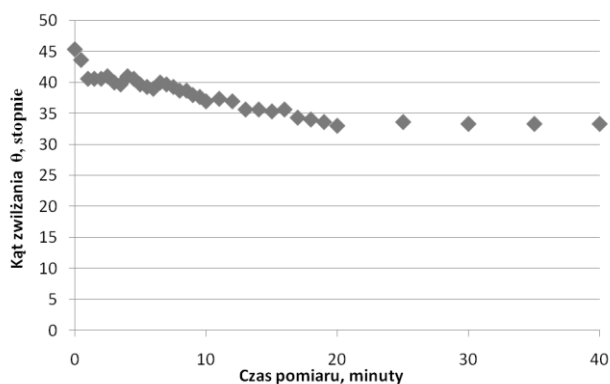
wiednio: 20 deg. i 5 deg. Na uwagę zasługuje również znaczne skrócenie czasu dojścia układu do stanu stacjonarnego (ok. 2min.).



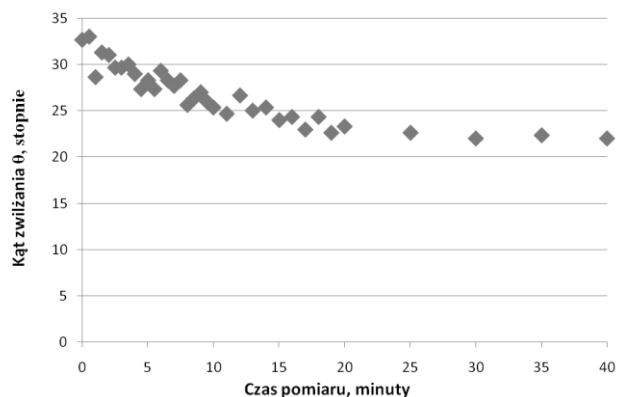
Rys. 2. Krzywa płynięcia szkła wodnego modyfikowanego dodatkiem 5% mas. zawiesiny nanocząstek ZnO w metanolu. Temperatura pomiaru; 20 °C = const



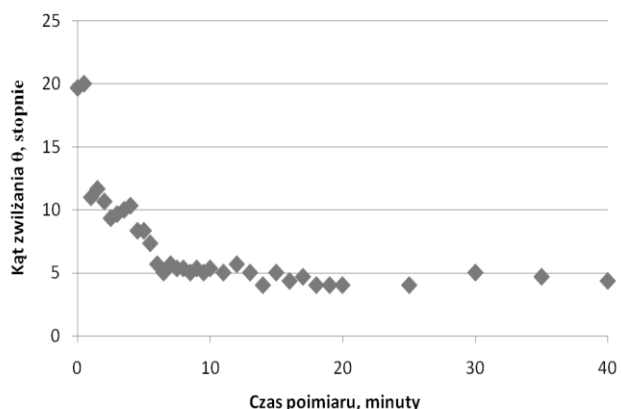
Rys. 3. Krzywa płynięcia szkła wodnego modyfikowanego dodatkiem 5% mas. zawiesiny nanocząstek ZnO w propanolu. Temperatura pomiaru; 20 °C = const



Rys. 4. Zmiany wartości kąta zwilżania w czasie w układzie: kwarc-szkło wodne niemodyfikowane. Temperatura pomiaru; 20°C = const



Rys. 5. Zmiany wartości kąta zwilżania w czasie w układzie: kwarc-szkło wodne modyfikowane ( 5% mas. zawiesiny nanocząstek ZnO w metanolu). Temperatura pomiaru; 20°C = const.



Rys. 6. Zmiany wartości kąta zwilżania w czasie w układzie: kwarc-szkło wodne modyfikowane ( 5% mas. zawiesiny nanocząstek ZnO w propanolu). Temperatura pomiaru; 20°C = const

## 5. Podsumowanie

Modyfikacja szkła wodnego zawiesinami nanocząstek ZnO w metanolu i propanolu wykazuje wpływ modyfikatora na oddziaływanie lepkie i międzyfazowe kwarc – spoiwo.

Wpływ ten zależy od rodzaju alkoholu. Zawiesina ZnO w alkoholu o dłuższym łańcuchu węglowodorowym (propanol) silniej oddziałuje na lepkość i zwilżalność w porównaniu z zawiesiną w metanolu.

## Podziękowania

*Badania wykonano w ramach " Grantu Dziekańskiego" 2011 nr 15.11.170.419*

## Literatura

- [1] Kmita, A., Hutera, B. & Drożyński D. (2010). Effect of sodium silicate modification on selected properties of loose self-setting sands. *Archives of Foundry Engineering* vol.10 issue 4 pp.93–96.
- [2] Hutera, B., Stypuła, B., Kmita, A. & Nowicki P. (2011). Modification of water glass with colloidal slurries of metal oxides. *Archives of Foundry Engineering* vol.11 iss. 4 pp 51–54.
- [3] Avella, M., Bondioli, F., Cannillo, V., Errico, M.E., Ferrari, A.M., Focher, B., Malinconico, Manfredini, M.T. & Montorsi, M. (2004). Preparation, characterisation and computational study of poly( $\epsilon$ -caprolactone) based nanocomposites. *Materials Science and Technology* vol.20 pp.1340 – 1344. DOI:10.1179/026708304225022278.
- [4] Chaisan, W., Yimnirun, R. & Ananta, S. (2008). Preparation and characterization of ceramic nanocomposites in the PZT-BT system. *Ceramic international* pp 1-4. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.10.032.
- [5] Wang, H., Bai, Y., Liu, S., Wu, J. & Wong, C.P. (2002). Combined effects of silica filler and its interface in epoxy resin. *Acta Materialia* 50 pp. 4396-4377. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00275-6.
- [6] Odegard, G.M., Clancy, T.C. & Gates, T.S. (2005). Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer* 46 pp.553-562. DOI:10.1016/S0266-3538(03)00115-5.
- [7] Wentzel, B., Haupt, F. & QiuZhang, M. (2003). Epoxy nanocomposites with high mechanical tribological performance. *Composites Science and Technology*. 63 pp. 2055-2067.
- [8] Kacperski, M. (2004). Wstępne badania nad wpływem rodzaju modyfikatora na właściwości nanokompozytów epoksydowych. *Kompozyty* 4 vol. 9, str.28-32.
- [9] Ji-na, W., Zi-tian, F., Hua-feng, W., Xuan-pu, D.H., Nai-yu. (2007). An improved sodium silicate binder modified by ultra-fine powder materials. *China Foundry* vol.4. No.1, pp.26-30. DOI: 1672-6421(2007)01-026-05.
- [10] Darezereshki, E., Alizadeh, M., Bakhtiari, F., Schaffie, M. & Ranjbar, M. (2011). A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO<sub>4</sub> solutions. *Applied Clay Science* 54 pp.107–111. DOI: 10.1016/j.clay.2011.07.023.
- [11] Fan, H., Song, B., Liu, J., Yang, Z. & Li, Q. (2005). Thermal formation mechanism and size control of spherical hematite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 89 pp. 321–325. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.09.021.
- [12] Jajarmi, P. (2009). Fabrication of pure ZnO nanoparticles by polymerization method. *Materials Letters* 63 pp. 2646–2648. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.08.062.
- [13] Reverchona, E., Della Portaa, G. & Torinoa, E.(2010). Production of metal oxide nanoparticles by supercritical emulsion reaction. *J. of Supercritical Fluids* 53 pp. 95–101 DOI: 10.1016/j.supflu.2009.11.007.
- [14] Wu, R., Xie, Ch., Xia, H.J., Hu & Wang, A. (2000). The thermal physical formation of ZnO nanoparticles and their morphology. *Journal of Crystal Growth* 217 pp. 274 – 280.
- [15] Chun-xi, Z. (2007). Recent advances in waterglass sand technologies. *China Foundry* vol. 4. No.1, pp. 13-17 DOI: 1672-6421(2007)01-013-05.
- [16] Hutera, B. (2008). *Znaczenie rocznieczalnika w spoiwie dla przebiegu zawisk powierzchniowych w układzie osnowa piaskowa-material wiążący*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.

## Influence of modification a water glass on its viscosity and wettability of the sand matrix

### Abstract

The paper is to develop a water glass modifier. The study adapted the method of thermal producing of metal oxide nanoparticles. Were used ZnO nanoparticles from thermal decomposition of basic zinc carbonate. It was developed as the introduction of the modifier and the impact of the amount, type of organic solvent on physicochemical properties such as viscosity of the binder and wettability of quartz. Determining the viscosity binders flow curves identified using a rotational rheometer RHEOTEST 2 with software. Wetting of quartz was determined examining change the value of contact angle in time for the system quartz-binder, to stabilize the value of the angle. The modification of the binder was carried out sodium water glass: R "145". Water glass modifiers were suspensions of ZnO nanoparticles in propanol and methanol, concentration of suspension 0.3 M and the size of nanoparticles in the range of <61 - 981 nm>. Modification of water-glass suspensions of ZnO nanoparticles in methanol and propanol showed the impact modifier to the effects of viscous and interfacial quartz - a binder. This effect depends on the type of alcohol. ZnO suspension in alcohol with a longer hydrocarbon chain (propanol) strongly influences the viscosity and wettability compared with the suspension in methanol.

**Keywords:** water glass, modified ,synthesis nanoparticles ZnO, viscosity, wettability