

Ocena zwilżalności kwarcu przez ekologiczne spoiwo odlewnicze modyfikowane nanocząstkami tlenków metali

Assessment of quartz wettability by the ecological foundry binder modified with nanoparticles of metal oxides

Angelika Kmita¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa AGH, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków;
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, al. A. Mickiewicza 30,
30-059 Kraków

¹ AGH – University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, Reymonta St. 23, 30-059 Krakow, Poland;
AGH – University of Science and Technology, Academic Centre for Materials and Nanotechnology, al. A. Mickiewicza 30,
30-059 Krakow, Poland

E-mail: akmita@agh.edu.pl

Streszczenie

W niniejszej pracy zaprezentowane zostały wyniki badań zwilżalności kwarcu przez ekologiczne spoiwo odlewnicze. W badaniach wykorzystano jako spoiwo szkło wodne modyfikowane nanocząstkami tlenków metali typu: MgO, Al₂O₃ oraz ZnO w rozpuszczalnikach organicznych: metanolu lub propanolu. Nanocząstki syntetyzowane były metodą elektrochemiczną w procesie anodowego roztwarzania odpowiednich metali: Zn, Al, Mg. Zwilżalność oceniano, badając zmiany kąta zwilżania θ w czasie w układzie: kwarc-szkło wodne. W badaniach wykorzystano prototypowy aparat do pomiaru kąta zwilżania wraz z opracowaną wcześniej metodyką. Systematyczne badania zwilżalności kwarcu przez zmodyfikowane nanocząstkami szkło wodne wykazały, że na parametr ten wpływa między innymi: ilość wprowadzonego modyfikatora, rodzaj nanocząstek, a także rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. Przeprowadzone badania wykazały, że kwarc był najlepiej zwilżalny (mała wartość kąta zwilżania) przez szkło wodne modyfikowane nanocząstkami MgO oraz Al₂O₃ w propanolu.

Słowa kluczowe: szkło wodne, nanocząstki, modyfikacja, zwilżalność, masa formierska

Abstract

The results of studies of quartz wettability by an ecological foundry binder are presented. Water glass modified with nanoparticles of metal oxides, such as: MgO, Al₂O₃ and ZnO in organic solvents (methanol or propanol) was used as a binder in the investigations. The nanoparticles were undergoing electrochemical synthesis in the process of anodic dissolution of metals such as Zn, Al, Mg. Wettability was assessed by measuring the time-related changes of the contact angle θ in a quartz-water glass system. In the measurements of the contact angle a prototype apparatus and previously developed methodology were used. Systematic tests of the quartz wettability by water glass modified with nanoparticles have indicated that this parameter depends, among other things, on the amount of the introduced modifier, and on the type of nanoparticles and type of the solvent applied. The performed investigations have proved that quartz was best wetted (small contact angle) by water glass modified with the nanoparticles of MgO and Al₂O₃ in propanol.

Keywords: water glass, nanoparticles, modification, wettability, moulding sands

1. Wprowadzenie

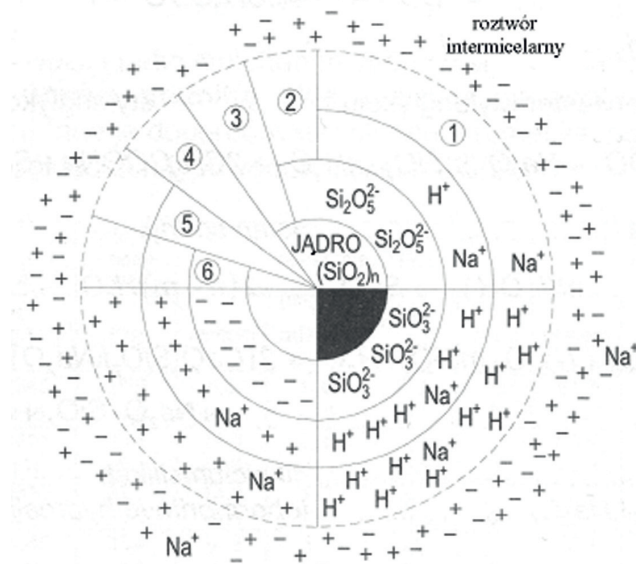
Rozpuszczalne w wodzie krzemiany sodu lub potasu potocznie zwane są „szkłem wodnym”. W odlewnictwie szkło wodne sodowe o module z zakresu $M = 2,0-2,9$ wykorzystywane jest jako materiał wiążący ziarna osno-

1. Introduction

Water soluble sodium or potassium silicates are commonly referred to as “water glass”. The foundry industry uses sodium water glass with a modulus $M = 2.0-2.9$. It serves as a binder for the sand grains during the manu-

wy do sporządzania rdzeni i form odlewniczych [1]. Jak wykazały badania, szkło wodne jest układem koloidalnym zawierającym micle SiO₄⁴⁻, rozproszone w wodzie z zaadsorbowanymi na ich powierzchni dodatnimi jonami i warstwami wody, które tworzą: warstwę adsorpcyjną oraz warstwę dyfuzyjną (rys. 1) [2-4].

factory of foundry moulds and cores [1]. Studies have shown that water glass is a colloidal system comprising micelles of SiO₄⁴⁻ dispersed in water with positive ions and water layers adsorbed on their surface, forming an adsorption layer and a diffusion layer (Fig. 1) [2-4].

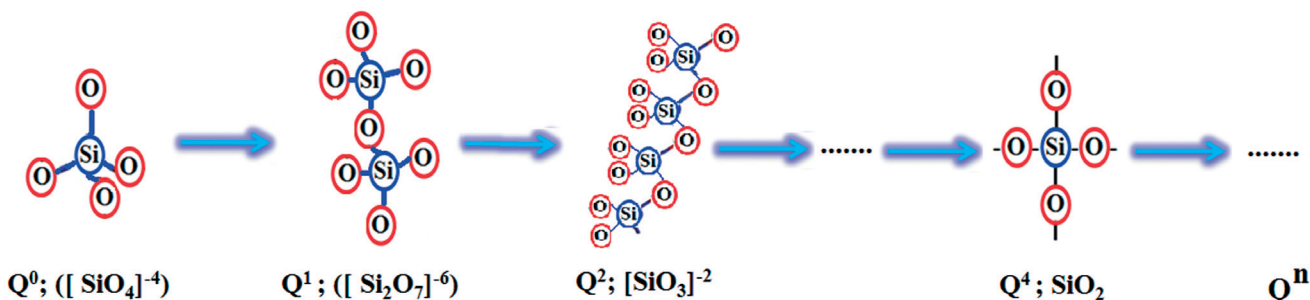


Rys. 1. Model miceli: 1 – warstwa dyfuzyjna, 2 – warstwa kompensacyjna, 3 – podwójna warstwa elektryczna, 4 – micela, 5 – cząstki, 6 – jądro miceli [2]

Fig. 1. Model of micelles: 1 – diffusion layer, 2 – compensation layer, 3 – electrical double layer, 4 – micelle, 5 – particles, 6 – the core of a micelle [2]

Analizując budowę i właściwości szkła wodnego, należy odnieść się do przestrzennej budowy tworzących go oligomerycznych jonów krzemianowych przedstawionych na rysunku 2 determinującej wielkość cząstek, które decydują o koloidalnych właściwościach szkła wodnego [3-5].

To examine the structure and properties of water glass, it is necessary to refer first to the spatial structure of oligomeric silicate ions of which it is composed (Fig. 2). The spatial structure of these ions determines the size of particles, thus deciding about the properties of colloidal water glass [3-5].



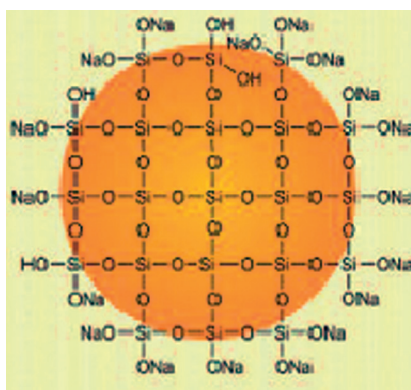
Rys. 2. Przykłady przestrzennej budowy oligomerycznych jonów krzemianowych
Fig. 2. Examples of the spatial structure of oligomeric silicate ions

Badania wielu autorów wykazały [1,6-12], że na jakość mas ze szkłem wodnym, poza warunkami zewnętrznymi (wilgotność, temperatura), w dużym stopniu wpływają właściwości fizykochemiczne samego spoiwa, między innymi: gęstość, lepkość oraz zwilżalność

Studies done by numerous authors [1,6-12] have proved that, besides ambient conditions (humidity, temperature), the quality of moulding sands with water glass largely depends on the physicochemical properties of binder, including its density, viscosity and wettability in

w układzie kwarc - szkło wodne. Wykazano bowiem, że dobra zwilżalność gwarantuje dobre właściwości wytrzymałościowe masy [3, 6, 8, 10, 12], dlatego też celowe jest prowadzenie badań w zakresie oceny i poprawy zwilżalności kwarcu przez szkło wodne.

W trakcie sporządzania mas formierskich ma miejsce wiele zjawisk fizykochemicznych zachodzących na granicy faz: kwarc-spoivo, które warunkują późniejsze właściwości technologiczne masy [1, 6–8, 13]. Prawidłowy przebieg tych zjawisk zależy od właściwości osnowy (np. od stanu energetycznego powierzchni itp.) oraz od właściwości materiału wiążącego. Zadaniem spoiwa jest otoczenie cienkim filmem ziaren osnowy z wytworzeniem mostków wiążących (rys. 3).



Rys. 3. Schemat tworzenia cienkiego filmu na powierzchni kwarcu przez szkło wodne [14]

Fig. 3. Scheme of a thin film formed on the surface of quartz by water glass [14]

Jak wiadomo, zdolność do zwilżania powierzchni kwarcu przez szkło wodne jest w dużym stopniu ograniczona [15]. Przeprowadzone badania wykazały, że zwilżalność kwarcu przez szkło wodne jest od 2 do 4 razy mniejsza w porównaniu z analogiczną wielkością dla spoiw organicznych [15]. Wynika to z chemicznej budowy szkła wodnego, które w strukturze nie posiada grup funkcyjnych, np. $-NH_2$, $=CONH$ itp., warunkujących wzrost oddziaływań międzyfazowych.

Poprawę zwilżalności powierzchni kwarcu przez szkło wodne uzyskać można na drodze: modyfikacji powierzchni fazy stałej [16] w wyniku działania chemicznego, mechanicznego lub kombinowanego: mechaniczno-chemicznego lub też modyfikując szkło wodne [8, 15] np. cząsteczkami o łańcuchowej strukturze.

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań nad poprawą zwilżalności powierzchni kwarcu przez szkło wodne modyfikowane nanocząstkami tlenków metali w metanolu lub propanolu.

2. Materiały i metodyka badań

W badaniach wykorzystano nowe ekologiczne spoiwo, którym było szkło wodne modyfikowane nanocząstkami tlenków metali. Celem badań było określenie wpły-

a kwarc - water glass system. It has been shown that good wettability confers greater strength to the moulding sand [3, 6, 8, 10, 12], and therefore it is advisable to carry out studies for the evaluation and improvement of quartz wettability by water glass.

When moulding sands are prepared, numerous physical and chemical phenomena occur at the quartz - binder interface determining subsequent technological properties of the sand mixture [1, 6–8, 13]. The proper course of these phenomena depends on the base sand properties, e.g. the state of surface energy, and on the properties of the binding material. The purpose of the binder is to form a thin envelope around the base sand grains, first, and a bridge-binding system next (Fig. 3).

As is known, the ability of water glass to wet the quartz surface is rather poor [15]. Studies have shown that the wettability of quartz by water glass is 2 to 4 times lower than the corresponding figures obtained for various organic binders [15]. This is due to the chemical structure of water glass which has no functional groups, e.g. $-NH_2$, $=CONH$ etc., which would enhance the effect of interfacial interactions.

The wettability of the quartz surface by water glass can be improved by modification of the solid phase surface [16] due to chemical, mechanical or combined mechanical-chemical treatment, or by modification of the water glass [8, 15] e.g. with particles of a chain structure.

This study presents the results of research on the improvement of quartz surface wettability by water glass modified with metal oxide nanoparticles in methanol or propanol.

2. Test materials and methods

The studies have used a new ecological binder, which was water glass modified with metal oxide nanoparticles. The aim of the studies was to determine the effect

wu rodzaju nanocząstek oraz rodzaju organicznego rozpuszczalnika na zwilżalność w układzie kwarc - szkło wodne.

Modyfikatorami szkła wodnego były nanocząstki tlenków metali: ZnO, Al₂O₃ oraz MgO w roztworach koloidalnych metanolu lub propanolu. Nanocząstki syntetyzowane były metodą elektrochemiczną w procesie anodowego rozpuszczania odpowiednich metali: Zn, Al, Mg [17–19].

Przedmiotem badań zwilżalności było szkło wodne modyfikowane 3% wag. nanocząstek: ZnO, MgO lub Al₂O₃ w metanolu lub propanolu [8].

Ocenę zwilżalności powierzchni kwarcu przez zmodyfikowane szkło wodne przeprowadzono w oparciu o zmiany kąta zwilżania θ w czasie. Pomiar prowadzony był w warunkach izotermicznych. Polegał on na rejestrowaniu w określonych odstępach czasu obrazu kropli spoiwa naniesionej na powierzchnię płytki kwarcowej. Rejestrację prowadzono aż do ustabilizowania się wartości kąta θ . Do analizy obrazu kropli i wyznaczenia kąta zwilżania wykorzystano oprogramowanie komputerowe. Badania wykonano za pomocą prototypowego aparatu do pomiaru kąta zwilżania [6, 7, 13, 20]. Do analizy przyjęto średnią wartość kąta zwilżania θ z trzech serii pomiarowych. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy zależności zmian kąta zwilżania θ w czasie.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

W tabeli 1 zestawiono wartości wyznaczone doświadczalnie:

- początkowy kąt zwilżania θ_0 , deg (bezpośrednio po naniesieniu spoiwa na powierzchnię kwarcu),
- równowagowy kąt zwilżania θ_r , deg.

Tabela 1. Zestawienie wyników pomiarów kątów zwilżania dla spoiwa modyfikowanego nanocząstkami tlenków metali w rozpuszczalnikach organicznych [8]

Table 1. A compilation of the measured values of the contact angle obtained for binders modified with metal oxide nanoparticles in organic solvents [8]

Udział modyfikatora, % wag. / rodzaj rozpuszczalnika / Modifier content, wt. % / type of solvent	Rodzaj nanocząstek / Type of nanoparticles	θ_0 średnie, deg / θ_0 average, deg	θ_r średnie, deg / θ_r average, deg
3 / metanol / 3 / methanol	ZnO	78	55
	MgO	40	33
	Al ₂ O ₃	61	46
3 / propanol / 3 / propanol	ZnO	60	43
	MgO	31	18
	Al₂O₃	30	15
Szkło wodne niemodyfikowane / Unmodified water glass		67	48

of the type of nanoparticles and organic solvent on the wettability in a quartz - water glass system.

Water glass modifiers were nanoparticles of metal oxides such as ZnO, Al₂O₃ and MgO in colloidal solutions of methanol or propanol. The nanoparticles were undergoing synthesis by electrochemical anodic dissolution of the corresponding metals, i.e. Zn, Al, Mg [17–19].

The object of wettability studies was water glass modified with 3 wt. % of ZnO, MgO, or Al₂O₃ nanoparticles in methanol or propanol [8].

The evaluation of quartz surface wettability by modified water glass was based on a change of the contact angle θ in time. The measurement was conducted under isothermal conditions recording at predetermined time intervals the image of a drop of binder applied onto the surface of a quartz plate. The results were recorded until full stabilization of the contact angle θ was achieved. To analyze the image of the drop and to determine the contact angle, computer software was used. Tests were carried out using a prototype apparatus for the contact angle measurement [6, 7, 13, 20]. For analysis, the mean value of the contact angle θ calculated from three successive measurements was adopted. The results were plotted in the form of graphs showing changes of the contact angle θ in time.

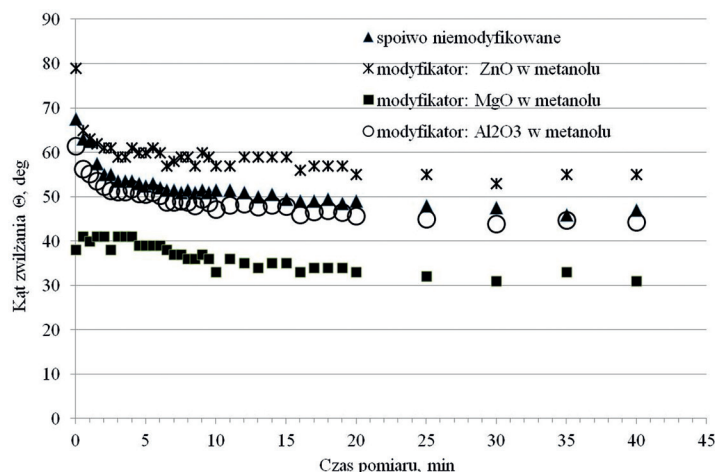
3. Results and discussion

Table 1 summarizes the values determined empirically:

- the initial contact angle θ_0 , deg (immediately after the application of binder onto quartz surface),
- the equilibrium contact angle θ_r , deg.

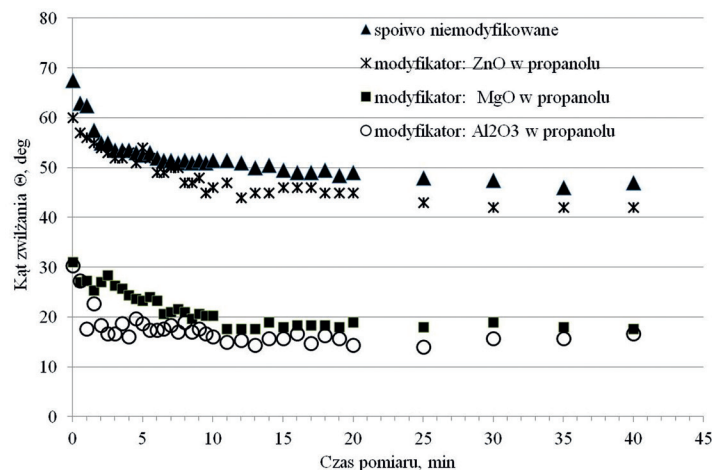
Przebieg zmian kąta zwilżania w czasie przedstawiono graficznie: dla szkła wodnego modyfikowanego nanocząstkami tlenków metali w metanolu (rys. 4) oraz w propanolu (rys. 5). Modyfikatory dodawane były w stałej ilości wynoszącej 3% wag. w stosunku do ilości spoiwa.

The course of time-related changes in the contact angle θ was plotted for the water glass modified with metal oxide nanoparticles in methanol (Fig. 4) and propanol (Fig. 5). The modifiers were added in a constant quantity of 3 wt. % relative to the amount of binder.



Rys. 4. Wpływ rodzaju nanocząstek na zmiany wartości kąta zwilżania w czasie w układzie kwarc - szkło wodne. Udział modyfikatora: 3% wag., rozpuszczalnik: metanol [8]

Fig. 4. Effect of the type of nanoparticles on time-related changes of the contact angle in a quartz - water glass system. Modifier content: 3 wt. %. Solvent: methanol [8]



Rys. 5. Wpływ rodzaju nanocząstek na zmiany wartości kąta zwilżania w czasie w układzie kwarc - szkło wodne. Udział modyfikatora: 3% wag., rozpuszczalnik: propanol [8]

Fig. 5. Effect of the type of nanoparticles on time-related changes of the contact angle in a quartz - water glass system. Modifier content: 3 wt. %. Solvent: propanol [8]

Jak widać (rys. 4), spośród rozpatrywanych modyfikatorów w roztworze koloidalnym w metanolu, najmniejsze wartości równowagowego kąta zwilżania θ , wykazywało szkło wodne modyfikowane nanocząstkami MgO. Wartość ta wynosiła około 30 deg i była mniejsza o około 20 deg od analogicznej wartości oznaczonej dla szkła wodnego niemodyfikowanego. Tak zmodyfikowane szkło wodne odznaczało się rów-

As follows from Figure 4, among the tested modifiers in the colloidal solution of methanol, the lowest value of the equilibrium contact angle θ , showed water glass modified with MgO nanoparticles. In this case, the contact angle amounted to about 30 deg, and was by about 20 deg smaller than the corresponding value determined for unmodified water glass. Thus modified water glass was also characterized by a much lower value of the

niez znacznym spadkiem wartości początkowego kąta zwilżania θ_0 (od 67 deg do 40 deg). Modyfikacja nanocząstkami ZnO w metanolu spowodowała natomiast wzrost wartości równowagowego kąta zwilżania θ_r , w porównaniu do kąta θ_r dla szkła wodnego niemodyfikowanego, które wynosiły odpowiednio: 78 deg i 67 deg. W przypadku modyfikacji nanocząstkami Al_2O_3 w metanolu nie uzyskano znaczącej poprawy zwilżalności powierzchni kwarcu. Wartości kąta zwilżania θ_r były porównywalne z wartościami oznaczonymi dla szkła niemodyfikowanego.

Stosując stałe stężenie modyfikatora oraz stały rodzaj rozpuszczalnika, można zauważyć wpływ rodzaju nanocząstek na zwilżalność kwarcu. Prawdopodobnie wynikać to może z ich zróżnicowanej struktury (globule, płatki oraz wiskersy) oraz unikalnych właściwości charakterystycznych dla nanocząstek.

Na [rysunku 5](#) przedstawiono zbiorczo zarejestrowane zmiany wartości kąta zwilżania w czasie w układzie kwarc - szkło wodne modyfikowane nanocząstkami tlenków metali w propanolu. Spośród rozpatrywanych modyfikatorów najlepszą poprawę zwilżalności uzyskano, modyfikując szkło wodne koloidalnym roztworem nanocząstek Al_2O_3 . Obserwowano znaczny spadek wartości zarówno początkowego kąta zwilżania θ_0 , jak i równowagowego kąta zwilżania θ_r , które wynosiły odpowiednio: 30 deg i 15 deg w porównaniu do wartości kątów θ_0 i θ_r wyznaczonych dla szkła wodnego niemodyfikowanego, które wynosiły odpowiednio: 67 deg i 48 deg. Podobne małe wartości kątów zwilżania (θ_0 i θ_r) uzyskano dla szkła wodnego modyfikowanego nanocząstkami MgO. Modyfikacja szkła wodnego 3% wag. nanocząstek ZnO natomiast praktycznie nie wpływała na poprawę zwilżalności.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja szkła wodnego koloidalnymi roztworami tlenków metali w alkoholach alifatycznych wpływa na zwilżalność powierzchni kwarcu, przy czym wpływ ten nie jest jednoznaczny. Charakter wpływu modyfikacji na poprawę zwilżalności kwarcu przez szkło wodne (mały kąt zwilżania θ) zależy od rodzaju zastosowanych nanocząstek, jak i od rodzaju rozpuszczalnika. W przypadku zastosowania alkoholu propylowego jako rozpuszczalnika wszystkie uzyskane wartości kąta zwilżania były mniejsze aniżeli analogiczne wartości dla szkła wodnego niemodyfikowanego. Modyfikacja z wykorzystaniem alkoholu metylowego w mniejszym stopniu natomiast wpływała na poprawę zwilżalności w układzie kwarc - szkło wodne, a w niektórych przypadkach ją pogarszała. Wpływ rozpuszczalnika na zwilżalność może wynikać z faktu, że zastosowano alkohole o różnej długości łańcucha węglowego (metanol – CH_3OH lub propanol – C_3H_7OH) i o różnej kwasowości (propanol ma słabsze właści-

wości początkowego kąta zwilżania θ_0 (a drop from 67 deg to 40 deg). Modification with ZnO nanoparticles in methanol increased the equilibrium contact angle θ_r as compared to the angle θ_r of unmodified water glass, rendering finally the values which were 78 deg and 67 deg, respectively. In the case of modification with nanoparticles of Al_2O_3 in methanol, no significant improvement of the quartz surface wettability was obtained. The values of the contact angle θ_r were comparable with the values obtained for unmodified water glass.

Using constant concentration of modifier and the same type of solvent, it was easy to notice the impact of the type of nanoparticles on quartz wettability. Presumably, this might be due to the diverse structure of the nanoparticles (globules, flakes and whiskers) and their unique properties.

[Figure 5](#) compiles the measured values of the contact angle plotted as a function of time for a quartz - water glass system modified with metal oxide nanoparticles in propanol. Among the modifiers considered, the greatest improvement of wettability was achieved when the water glass was modified with a colloidal solution of Al_2O_3 nanoparticles. There was a significant decrease in the value of both the initial contact angle θ_0 and equilibrium contact angle θ_r , i.e. to the value of 30 deg and 15 deg, respectively, compared with the value of θ_0 and θ_r angles determined for the unmodified water glass, which were 67 deg and 48 deg, respectively. Similar low values of the contact angles (θ_0 and θ_r) were obtained for the water glass modified with MgO nanoparticles. Modification of water glass with 3 wt. % of ZnO nanoparticles had practically no effect on wettability improvement.

4. Summary

Studies have shown that the modification of water glass with colloidal solutions of metal oxides in aliphatic alcohols affects quartz surface wettability, but the final results are not consistent. The effect of modification on the improvement of quartz wettability by water glass (low contact angle θ) depends on the type of nanoparticles and solvent used. In the case of propyl alcohol used as a solvent, all the obtained values of the contact angle were lower than the corresponding values obtained in the unmodified water glass. Modification with methyl alcohol was less effective with regards to wettability improvement in a quartz - water glass system, making in some cases this parameter even worse. The different impact of the solvent on wettability might be due to the fact that alcohols with a varying length of the carbon chain (methanol – CH_3OH and propanol – C_3H_7OH) and varying acidity (propanol is weaker acid than methanol) were used, which might affect the adsorption rate.

wości kwasowe niż metanol), co może mieć wpływ na siłę adsorpcji.

Spośród badanych układów najlepsze efekty w poprawie zwilżalności kwarcu przez szkło wodne uzyskano dla modyfikatora w postaci koloidalnego roztworu nanocząstek MgO i Al₂O₃ w alkoholu propylowym.

Among the systems investigated, the most effective in improving quartz wettability by water glass has proved to be the modifier in the form of a colloidal solution of MgO and Al₂O₃ nanoparticles in propyl alcohol.

Podziękowania

Praca została częściowo wykonana w ramach: projektu badawczego NCN nr NN 508 47 5538 oraz pracy własnej AGH nr 15.11.170.419.

Acknowledgements

The work was partially carried out within the framework of NCN research project No. NN 508 47 5538 and own research AGH No. 15.11.170.419.

Literatura/References

1. Lewandowski, J.L. (2007). *Tworzywa na formy odlewnicze*. Kraków: Wydawnictwo AKAPIT.
2. Jelínek, P. (2004). *Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí*. *Chemie slévárenských pojiv*. Ostrava: OFTIS.
3. Baliński, A. (2009). *O strukturze uwodnionego krzemianu sodu jako spoiwa mas formierskich*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
4. Baliński, A. (2000). *Wybrane zagadnienia technologii mas formierskich ze spoiwami nieorganicznymi. Struktura uwodnionego krzemianu sodu i jej wpływ na wiązanie mas formierskich*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
5. Bobrowski, A., Stypuła, B., Hutera, B., Kmita, A., Drożyński, D., Starowicz, M. (2012). FTIR spectroscopy of water glass – the binder moulding modified by Zn nanoparticles. *Metalurgija*, 51(4), 477–480.
6. Hutera, B., Lewandowski, J.L., Drożyński, D. (2004). Znaczenie lepkości spoiwa i zwilżalności kwarcu przez spoiwo dla wytrzymałości masy. *Przegląd Odlewnictwa*, 54(7–8), 582–590.
7. Hutera, B. (2008). *Znaczenie rozcieńczalnika w spoiwie dla przebiegu zjawisk powierzchniowych w układzie: osnowa piaskowa – materiał wiążący*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.
8. Kmita, A. (2014). *Modyfikacja szkła wodnego, jako spoiwa mas formierskich, nanocząstkami tlenków metali w rozpuszczalnikach organicznych*. Rozprawa doktorska, promotor: Barbara Hutera, Kraków: Wydział Odlewnictwa AGH.
9. Bobrowski, A., Kmita, A., Starowicz, M., Stypuła, B., Hutera B. (2012). Effect of magnesium oxide nanoparticles on water glass structure. *Arch. Foundry Eng.*, 12(3), 9–12.
10. Hutera, B., Stypuła, B., Kmita, A., Bobrowski, A., Drożyński, D., Hajos, M. (2012). Effect of metal oxides nanoparticles on the tensile strength properties of foundry moulding sands with water glass. *Int. Foundry Res.*, (3), 14–18.
11. Kmita, A., Hutera, B. (2012). Effect of water glass modification on its viscosity and wettability of quartz grains. *Arch. Foundry Eng.*, 12(3), 59–62.
12. Hutera, B., Stypuła, B., Kmita, A., Drożyński, D. (2012). The influence of metal oxide nanoparticles on properties of water glass. *Compos. Theory Practice*, 12(2), 142–145.
13. Hutera, B., Smyksy, K., Lewandowski, J.L., Drożyński, D. (2003). Wybrane aspekty oznaczania zwilżalności osnowy przez materiały wiążące stosowane w masach formierskich. *Arch. Technologii Maszyn i Automatykacji*, 23(1), 63–70.
14. Wallenhorst, C. (2010). Chemical Background of Inorganic Binder System – Focus on Core Production at the Molecular Level. *Giesserei-Rundschau*, 57(3–4), 50–52.
15. Kukui, D. (1990). Nowe kierunki rozwoju mas ze szkłem wodnym oraz elektrolitycznych metod mokrej regeneracji. *Przegląd Odlewnictwa*, 40(6), 195–200.
16. Hutera, B., Lewandowski, J.L., Para, G. (2001). Wpływ sposobu przygotowania powierzchni kwarcu na wartość kąta zwilżania tego materiału przez składniki ciekłego spoiwa. *Arch. Technologii Maszyn i Automatykacji*, 21(nr spec.), 79–86.
17. Patent „Sposób otrzymywania mikro- i nanocząstek tlenków metali”. Stypuła, B., Banaś, J., Habdank-Wojewódzki, T., Krawiec, H., Starowicz, M., Polska, 2004, No. P-369 320.
18. Starowicz, M. (2013). *Anodowe roztwarzanie metali jako metoda otrzymywania nanocząstek metali i tlenków*. Kraków: Wydawnictwo AKAPIT.

19. Stypuła, B., Kmita, A., Hajos, M. (2014). Morphology and Structure of ZnO Nanoparticles Produced by Electrochemical Method. *Mater. Sci.*, 20(1), 3–9.
20. Huttera, B. (2003). Wpływ temperatury na lepkość wybranego spoiwa odlewniczego. *Arch. Odlewnictwa*, 3(9), 203–208.