

Ocena jednorodności struktury zolu krzemionkowego

The assessment of the uniformity of the silica sol structure

Andrzej Baliński<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>1</sup>Foundry Research Institute, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Poland

E-mail: andrzej.balinski@iod.krakow.pl

Received: 23.02.2016. Accepted in revised form: 30.06.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.09

Streszczenie

Summary

Omówiono zagadnienia związane z charakterystyką i wytwarzaniem zoli krzemionkowych. Określono wpływ charakterystycznych parametrów struktury zoli krzemionkowych o różnej zawartości  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  oraz wartości modułu krzemionkowego na gęstość i lepkość dynamiczną ich wodnych roztworów. Przedstawiono wyniki badań rozkładu i wielkości rozkładu cząstek występujących w badanych zolach krzemionkowych. W badaniach tych zastosowano metodę spektroskopii z korelacją fotonową PCS (Photon Correlation Spectroscopy). Uzyskane w wyniku badań wartości charakterystycznych parametrów struktury badanych zoli krzemionkowych umożliwiły obliczenie wartości ich wskaźnika jednorodności struktury WB. Wskazano na wpływ charakterystycznych parametrów struktury badanych zoli krzemionkowych na ich jednorodność (homogeniczność).

Słowa kluczowe: zole krzemionkowe, struktura, spektroskopia z korelacją fotonową

Issues related to the characteristics and production of silica sols are discussed. The impact of characteristic parameters of the structure of silica sols with different participation of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and the values of silica modulus on density and dynamic viscosity of their aqueous solutions have been determined. In the paper are presented research results of the distribution and the size of particles distribution in particular silica sols. Photon Correlation Spectroscopy was applied for the research. Values of characteristic parameters of the structure of examined silica sols, achieved as a result of the research, enabled the calculation of the value of their WB structure uniformity index. This pointed to the influence of characteristic parameters of the structure of silica gels tested for their uniformity (homogeneity).

Keywords: silica sols, structure, photon correlation spectroscopy

1. Wstęp

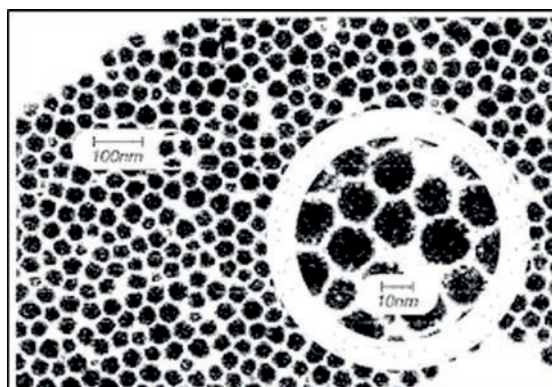
Zol tworzy układ koloidalny w postaci cząstek koloidalnych rozproszonych w cieczy, gazie, lub ciałach stałych. Faza rozproszona składa się z cząstek koloidalnych o wymiarach od 1 do 500 nm [1], a nawet do 1000 nm [2, 3]. Należy tu jednak zaznaczyć, że do układów koloidalnych zaliczamy nie tylko te, które mają wszystkie trzy wymiary „koloidalne”, lecz także i te, w których dwa a nawet tylko jeden wymiar jest koloidalny. W związku z tym układy koloidalne można podzielić na układy z cząstkami trójwymiarowymi, układy z cząstkami blaszkowatymi i układy z cząstkami nitkowatymi [1, 3]. Jeżeli

1. Introduction

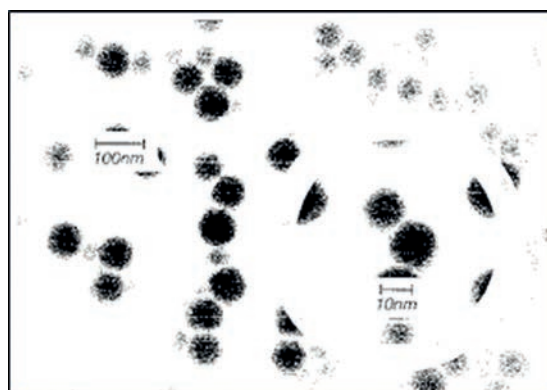
Sol creates a colloidal system in the form of colloidal particles dispersed in liquid, gas, or solids. The dispersed phase consists of colloidal particles ranging from 1 nm to 500 nm [1], and even to 1000 nm [2, 3]. However, it should be stressed that colloidal systems include not only these having all three “colloidal” dimensions, but also those, in which two, and even only one dimension is colloidal. Therefore, colloidal systems can be divided into systems with three dimensional particles, systems with lamellar particles and systems with filamentous particles [1, 3]. If particles of the dispersed phase are of

cząstki fazy rozproszonej mają jednakową wielkość, układ nazywamy monodispersyjnym (rys. 1) [4,5], jeżeli różną – polidispersyjnym (rys. 2) [4,5].

similar size, the system is called monodisperse (Fig. 1) [4,5], if the size is different – polydisperse (Fig. 2) [4,5].



Rys. 1. Monodispersyjna krzemionka koloidalna LUDOX (mikroskopia TEM) [4]  
 Fig. 1. Monodisperse structure of the colloidal silica LUDOX (TEM microscopy) [4]



Rys. 2. Polidispersyjna struktura krzemionki koloidalnej LUDOX (mikroskopia TEM) [4]  
 Fig. 2. Polydisperse structure of the colloidal silica LUDOX (TEM microscopy) [4]

Zole, których cząstki koloidalne są rozproszone w gazie, nazywane są gazozolami lub aerozolami, natomiast gdy są rozproszone w cieczy, nazywane są czasami liozolami. Liozole tworzą układ koloidalny, w którym ośrodkiem rozpraszającym – nazywanym także ośrodkiem dyspersyjnym – jest ciecz, natomiast cząstkami koloidalnymi są substancje ciekłe, stałe lub gazowe. Zole z ośrodkiem rozpraszającym w postaci cieczy, których cząstki koloidalne są tak blisko siebie, że układ zachowuje stabilność kształtu, nazywane są żelami (stałe lub półstałe układy koloidalne). W przypadku tworzenia zoli, w których fazą rozpraszającą i rozproszoną jest ciecz, mamy do czynienia z emulsjami. Cząstki stałe rozproszone w ciałach stałych tworzą zole stałe (stopy), ciecze rozproszone w gazach tworzą mgły, natomiast gaz rozproszony w substancji stałej tworzy układ nazywany pianą stałą. W zależności od rodzaju fazy rozpraszającej, można dokonać podziału zoli na organozole (rozpuszczalnikiem jest dowolna ciecz organiczna) oraz hydrozole, w których rozpuszczalnikiem jest woda.

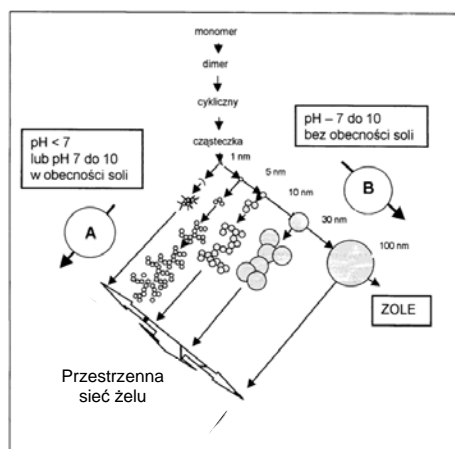
Sols, whose colloidal particles are dispersed in gas, are called sogsoids or aerosols, whereas when they are dispersed in liquid, they are sometimes called lysols. Lysols create a colloidal system, in which the dispersion medium is liquid, whereas colloidal particles are liquid, solid or gaseous substances. Sols with a dispersion medium in the form of liquid, whose colloidal particles are so close to each other that the system maintains a stable shape are called gels (solid or semi-solid colloidal systems). In the case of creating sols, in which the dispersing and dispersed phase is liquid, we deal with emulsions. Solid particles dispersed in solids create solid sols (alloys), liquids dispersed in gases create mists, whereas gas dispersed in solid substance creates a system called solid foam. Depending on the type of dispersing phase, we can divide sols into organosols (the solvent is any organic liquid) and hydrosols, in which the solvent is water.

Koloidy w zależności od powinowactwa do fazy rozpraszającej (rozpuszczalnika) noszą nazwę kolooidów liofilowych lub liofobowych. Koloidy liofilowe są trwałe w porównaniu do kolooidów liofobowych z powodu ich większego powinowactwa do rozpuszczalnika. W przypadku kolooidów liofilowych występuje zjawisko solwatacji, a w przypadku rozpuszczalnika w postaci wody – hydratacji, czyli łączenia się cząstek fazy rozproszonej z fazą rozpraszającą. W wyniku tego zjawiska cząstki fazy rozproszonej ulegają stabilizacji. Warstwa zaadsorbowanych cząsteczek fazy rozpraszającej chroni skutecznie cząstki koloidalne przed ich koagulacją. Czynnikiem stabilizującym cząstki fazy rozproszonej kolooidów liofobowych jest jednoimienny ładunek elektryczny rozmieszczony na ich powierzchni.

Koloidy liofobowe tworzą struktury w postaci zespołu cząstek, w odróżnieniu od kolooidów liofilowych, w których występują cząstki o bardzo dużych rozmiarach. W kolooidach liofobowych występują wyraźnie ruchy Browna oraz efekt Tyndalla, natomiast zjawiska te są najczęściej bardzo niewyraźne w kolooidach liofilowych. Bardzo istotny jest wpływ elektrolitu na nieodwracalną koagulację kolooidów liofobowych, w odróżnieniu od kolooidów liofilowych, w których wpływ elektrolitu na koagulację odwracalną jest bardzo mały.

Colloids, depending on affinity to the dispersing phase (solvent), are called lyophilic colloids or lyophobic colloids. Lyophilic colloids are more permanent when compared to lyophobic colloids due to their higher affinity to the solvent. In the case of lyophilic colloids there exists a phenomenon of solvation, and in the case of solvent in the form of water – hydration, that is joining particles of the dispersed phase with the dispersing phase. As a result of this phenomenon the particles of the dispersed phase become stable. A layer of adsorbed particles of the dispersing phase efficiently protects colloidal particles against their coagulation. The stabilising agent of the dispersed phase particles of lyophobic colloids is a single charge located on their surface.

Lyophobic colloids create structures in the form of a particle set, unlike lyophilic colloids, in which particles are present of very large sizes. Lyophobic colloids clearly show the Brownian motion and the Tyndall effect, whereas these phenomena are most often very visible in lyophilic colloids. The impact of electrolyte on irreversible coagulation of lyophobic colloids is essential, unlike in lyophilic colloids, in which the impact of electrolyte on reversible coagulation is very small.



Rys. 3. Schemat wzrostu elementów struktury zolu krzemionkowego [3, 5]

Fig. 3. The diagram of growth of the structure elements of the silica sol [3, 5]

Fazę rozproszoną kolooidów liofobowych otrzymuje się metodą dyspersji lub kondensacji. Metody dyspersyjne polegają na rozdrabnianiu substancji za pomocą młynów kulowych, młynów koloidalnych (np. młyn Plausona), za pomocą drgań ultradźwiękowych, czy też zjawisk elektrycznych (metoda Brediga opracowana w 1898 roku) [2]. W przypadku zastosowania metod kondensacyjnych, rozdrobnienie koloidalne fazy rozproszonej uzyskuje się przez agregację cząsteczek chemicznych, powodującą uzyskanie cząstek o rozmiarach koloidalnych w wyniku zjawiska polimeryzacji, zmniejszania rozpuszczalności, procesów redukcji i utleniania oraz hydrolizy i wymiany jonowej [1, 3]. Na rysunku 3 przed-

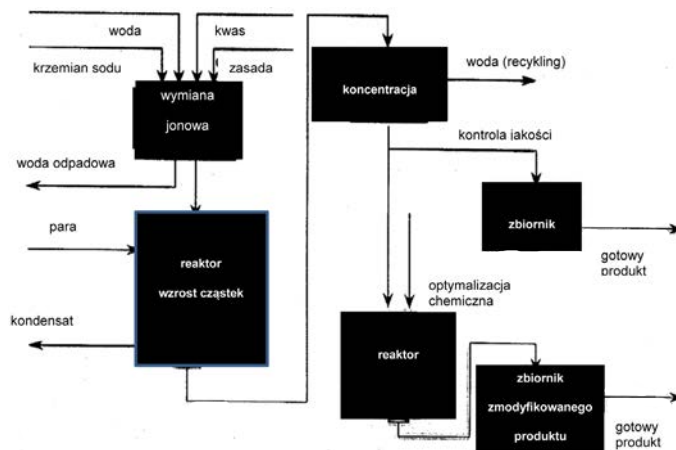
The dispersed phase of lyophobic colloids is achieved thanks to the dispersion or condensation method. Dispersion methods consist in fragmentising the substance with the use of ball mills, colloidal mills (e.g. Plauson's mill), with the use of ultrasound vibrations or electric phenomena (the Bredig method developed in 1898) [2]. In the case of applying condensation methods, colloidal fragmentation of the dispersed phase is achieved by aggregation of chemical particles, giving rise to particles of colloidal sizes as a result of polymerisation, decreasing solubility, reducing processes, as well as oxidation and hydrolysis, and ion exchange [1, 3]. In Figure 3 is presented a diagram of the increase of elements of

stawiono schemat wzrostu elementów struktury zolu krzemionkowego [3,5]. W roztworze podstawowym B następuje wzrost cząstek zolu, przy równoczesnym zmniejszeniu ich liczby. W roztworze kwaśnym lub w obecności soli powodujących koagulację (roztwór A), cząstki łączą się w trójwymiarowe sieci, tworząc żel.

Ze względu na zakres zastosowania zoli krzemionkowych, jednorodność ich struktury odgrywa duże znaczenie. Zole te stosowane są w procesach tworzenia powłok ochronnych (w tym ognioodpornych), poprawy struktury wyrobów (np. papieru, w tym papieru do drukarek), polerowania, jako spoiwa (np. w odlewnictwie precyzyjnym), stabilizatorów napojów, katalizatorów, dodatku do cementów czy w obróbce uszlachetniającej wodę. Stosowane są do wytwarzania powłok hydrofobowych na bazie krzemionki. Powłoki te mogą zapewnić nie tylko dużą odporność na działanie cząsteczek wody, lecz także lepszą odporność na ścieranie i twardość oraz zachowują wysoki stopień przejrzystości. Do osadzenia tych powłok wykorzystuje się nieskomplikowane metody zol-żel. Powłoki te nadają się jako przezroczyste i łatwe do utrzymania czystości powierzchni dla wielu dziedzin zastosowań, w tym m.in. sporcie, motoryzacji, przemyśle budowlanym, optyce czy w gospodarstwie domowym [6]. Uporządkowane, mezoporowate materiały oparte na krzemionce stanowią niezwykle interesującą grupę materiałów porowatych z uwagi na możliwość ich zastosowania w adsorpcji i katalizie. Do zalet tych należą m.in. rozwinięta powierzchnia właściwa, obecność uporządkowanych mezoporów o rozmiarach do 30 nm i dużą stabilność hydrotermalną. W połączeniu z możliwością wprowadzenia nanocząstek metali daje to możliwość precyzyjnej regulacji ich właściwości użytkowych. Liczne przykłady zastosowania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych jako adsorbentów i nośników katalizatorów podano w pracy [7]. Wskazują one na bardzo duże zainteresowanie na skalę światową, tego rodzaju materiałami. W pracy [8] wykazano, że metody wykorzystujące proces zol-żel pozwalają otrzymywać powłoki wieloskładnikowe o korzystnych właściwościach fizycznych i chemicznych o różnorodnym zastosowaniu w medycynie (jako powłoki implantów) i stomatologii w celu zwiększenia przyczepności porcelany dentystycznej do metalowego podłoża, a także optoelektronice. Kompozytowa struktura powłok  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  posiadająca także znaczną chropowatość ( $R_a \approx 0,82 \mu\text{m}$ ) może stymulować lepszy wzrost struktur kostnych na implantach oraz może powodować wzrost przyczepności dentystycznej porcelany do tytanowych koron protetycznych. Wytwarzanie tego rodzaju powłok metodą zol-żel na tytanie i stopie Ti6Al4V umożliwia utworzenie nowej generacji biomateriałów o ściśle określonej mikrostrukturze, składzie chemicznym i fazowym oraz topografii powierzchni. Na rysunku 4 przedstawiono schemat produkcji zoli krzemionkowych z zastosowaniem jednej z metod kondensacyjnych [9].

the silica sol structure [3,5]. In the basic solution or in the presence of salts causing coagulation (solution A) particles join together creating a three-dimensional network creating gel.

Due to the scope of silica gels, homogeneity of the structure plays an important role. Sols are used in processes of creating protective coatings (including fire resistant coatings), the improvement of the structure of products (e.g. paper, including printing paper), polishing, as binders (e.g. in precision casting), stabilisers for beverages, catalysts, additives to cement or in water purification. They are used to produce hydrophobic coatings based on silica. These coatings can not only provide high resistance to the action of water particles, but also better resistance to wear and hardness as well as maintaining a high degree of transparency. To apply these coatings, uncomplicated methods of sol-gel are used. The coatings serve well as transparent and easy to maintain surfaces for many applications, among others, in sports, automotive industry, construction, optics or household [6]. Ordered, mesoporous materials based on silica constitute a very interesting group of porous materials due to the possibility of their use in adsorption and catalysis. These advantages include, among other things, developed specific surface area, the presence of ordered mesopores from 30 nm, and high hydrothermal stability. In connection with the possibility to introduce nanoparticles of metals it gives an opportunity for precise regulation of their utility properties. Numerous examples of the application of ordered mesoporous silica materials as adsorbents and carriers of catalysts can be found in paper [7]. They indicate a very high interest in this type of material, on a global scale. In paper [8] it was proved that methods which use the sol-gel process allow to achieve multi-ingredient coatings with favourable physical and chemical properties used for different applications in medicine (as coatings for implants) and stomatology in order to increase adhesion of dental porcelain to a metal foundation as well as in optoelectronics. The composite structure of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  coatings, which is also characteristic of high roughness ( $R_a \approx 0,82 \mu\text{m}$ ), can stimulate better growth of bone structures on implants and can cause an increase in dental adhesion of porcelain to titan prosthetic crowns. Producing this type of coating with the use of the sol-gel method on titan and Ti6Al4V alloy enables the creation of a new generation of biomaterials with a highly defined microstructure, chemical and phase composition, and surface topography. In Figure 4 is presented a diagram of silica sols production with the use of one of the condensation methods [9].



Rys. 4. Schemat procesu produkcji zolu krzemionkowego [9]

Fig. 4. Silica sol process overview [9]

## 2. Charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach

Badania przeprowadzono z zastosowaniem 9 różnych rodzajów zoli krzemionkowych zawierających  $\text{SiO}_2$  od 20,2% do 51,0% oraz  $\text{Na}_2\text{O}$  od 0,15% do 0,37%. Wartość modułu krzemionkowego zoli wynosiła od 23,0 do 300,9. Współczynniki refrakcji  $n$ , gęstość  $\rho$ , lepkość kinetyczną  $\lambda_k$  oraz lepkość dynamiczną  $\lambda_d$  określono w temperaturze  $25^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$  (termostat Peltiera, mikroprocesorowe regulatory temperatury oraz czujniki termistorowe) dla wodnych roztworów zoli zawierających 0,05% sumy tlenków (tabela 1).

## 2. The characteristics of materials used in investigations

Investigations were conducted with the use of 9 different types of silica sols which contained  $\text{SiO}_2$  from 20.2% to 51.0% and  $\text{Na}_2\text{O}$  from 0.15% to 0.37%. The value of silica modulus of sols ranged from 23.0 to 300.9. The refractive index  $n$ , density  $\rho$ , kinematic viscosity  $\lambda_k$  and dynamic viscosity  $\lambda_d$  were determined at  $25^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$  (Peltier Thermostat, microprocessor temperature regulators and thermistor sensors) for aqueous sol solutions containing 0.05% sum of oxides (Table 1).

Tabela 1. Lepkość kinetyczna, gęstość oraz lepkość dynamiczna badanych próbek, określone w  $25^\circ\text{C}$   
Table 1. Kinetic viscosity, density and dynamic viscosity of the investigated samples, determined at  $25^\circ\text{C}$

Nr próbki / Sample No.	Lepkość kinetyczna, $10^{-6} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ (cSt) / Kinetic viscosity, $10^{-6} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ (cSt)	Gęstość, $\text{g}/\text{cm}^3$ / Density, $\text{g}/\text{cm}^3$	Lepkość dynamiczna, $10^{-3} \cdot \text{Pa}\cdot\text{s}$ (cP) / Dynamic viscosity, $10^{-3} \cdot \text{Pa}\cdot\text{s}$ (cP)
1	0,8955	0,99709	0,89289
2	0,8956	0,99711	0,89301
3	0,8954	0,99710	0,89280
4	0,8959	0,99712	0,89331
5	0,9566	0,99753	0,95423
6	0,9401	0,98597	0,92691
7	0,8954	0,99710	0,89280
8	0,8953	0,99707	0,89267
9	0,8954	0,99709	0,89279

W tej samej temperaturze prowadzono badania struktury zoli z wykorzystaniem metody spektroskopii z korelacją fotonową – PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*) [3, 8, 10]. W tabeli 2 i 3 przedstawiono przykładowe

At the same temperature, testing was conducted on the sols structure using the method of Photon Correlation Spectroscopy [3, 8, 10]. In Table 2 and 3 are presented exemplary research results of the structure

wyniki badań struktury metodą PCS dwóch różnych zoli krzemionkowych.

with the use of Photon Correlation Spectroscopy of two different silica sols.

Tabela 2. Charakterystyczne parametry analizy PCS oraz struktury zolu krzemionkowego A<sup>1)</sup>  
Table 2. Characteristic parameters of the PCS analysis and the structure of the silica sol A<sup>1)</sup>

cfG			cfR		
U <sub>g</sub> , %	dG, nm	dsG, nm	U <sub>r</sub> , %	dR, nm	dsR, nm
98,6	45,0	26,9	1,4	128,2	112,7

Tabela 3. Charakterystyczne parametry analizy PCS oraz struktury zolu krzemionkowego B<sup>1)</sup>  
Table 3. Characteristic parameters of the PCS analysis and the structure of the silica sol B<sup>1)</sup>

cfG			cfR		
U <sub>g</sub> , %	dG, nm	dsG, nm	U <sub>r</sub> , %	dR, nm	dsR, nm
97,9	121,0	64,0	2,1	212,4	56,4

<sup>1)</sup>Symbole zamieszczone w tabelach 2 i 3 oznaczają:

cfG – cząstki frakcji głównej,

cfR – cząstki frakcji rozproszonej,

U<sub>g</sub> – udział cząstek frakcji głównej,

U<sub>r</sub> – udział cząstek frakcji rozproszonej,

dG – średnia średnica cząstek frakcji głównej,

dsG – szerokość rozkładu połówkowego cząstek frakcji głównej,

dR – średnia średnica cząstek frakcji rozproszonej,

dsR – szerokość rozkładu cząstek frakcji rozproszonej.

<sup>1)</sup>Symbols placed in Tables 2 and 3 means:

cfG – particles of main fraction,

cfR – particles of disperse fraction,

U<sub>g</sub> – participation of particles of main fraction,

U<sub>r</sub> – participation of particles of disperse fraction,

dG – average diameter of particles of main fraction,

dsG – half-width of the distribution of the particles of main fraction,

dR – average diameter of particle of disperse fraction,

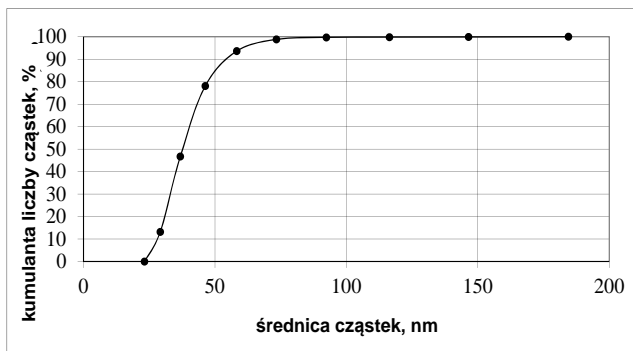
dsR – width of decay of particles of disperse fraction.

### 3. Zależność pomiędzy charakterystycznymi parametrami struktury zolu krzemionkowego, a gęstością i lepkością dynamiczną jego wodnych roztworów

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono przykładowe kumulanty liczby cząstek zolu, których charakterystyczne parametry analizy PCS oraz struktury przedstawiono w tabelach 2 i 3. Rysunki 7–10 ilustrują wpływ charakterystycznych parametrów struktury wszystkich rodzajów badanych zoli krzemionkowych, na ich gęstość i lepkość dynamiczną określoną w temperaturze 25°C ± 0,01°C. Opis symboli dG, dsG jest analogiczny do opisu podanego w tabelach 2 i 3. Nie przedstawiono wpływu cząstek frakcji rozproszonej dR i dsR na gęstość i lepkość dynamiczną badanych zoli, ponieważ mediana procentowego udziału tych cząstek w badanych zolach wynosi 1,25% wszystkich cząstek.

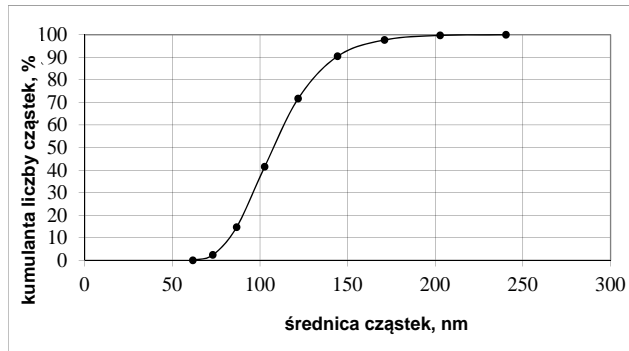
### 3. The relation between characteristic parameters of the silica sol structure and density and dynamic viscosity of its aqueous solutions

In Figures 5 and 6 are presented cumulants of the number of sol particles, whose characteristic parameters of the PCS analysis and the structure are presented in Tables 2 and 3. Figures 7–10 illustrate the impact of characteristic parameters of the structure of all types of investigated silica sols on their density and dynamic viscosity determined at 25°C ± 0.01°C. The description of symbols dG, dsG is analogical to the description given in Tables 2 and 3. The impact of the particles of the dispersed fraction dR and dsR on dynamic density and viscosity of the investigated sols has not been presented as the median of the percentage participation of these particles in investigated sols equals 1.25% of all particles.



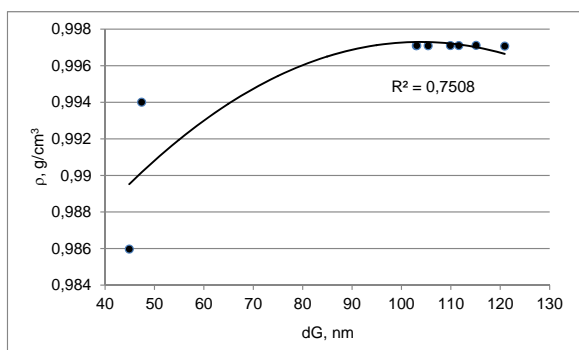
Rys. 5. Kumulanta procentowa liczby cząstek w zolu A charakteryzującym się mniejszą jednorodnością struktury, w porównaniu do zolu B (rys. 6)

Fig. 5. The percentage cumulant of the number of particles in the sol A characterised by a low uniformity of the structure, compared to sol B (Fig. 6)



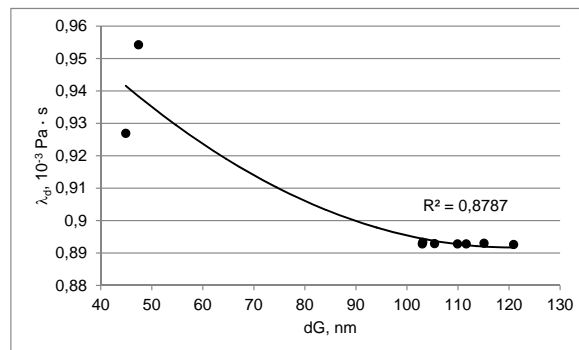
Rys. 6. Kumulanta procentowa liczby cząstek w zolu B charakteryzującym się większą jednorodnością struktury, w porównaniu do zolu A (rys. 5)

Fig. 6. The percentage cumulant of the number of particles in the sol B characterised by a greater uniformity of the structure, compared to sol A (Fig. 5)



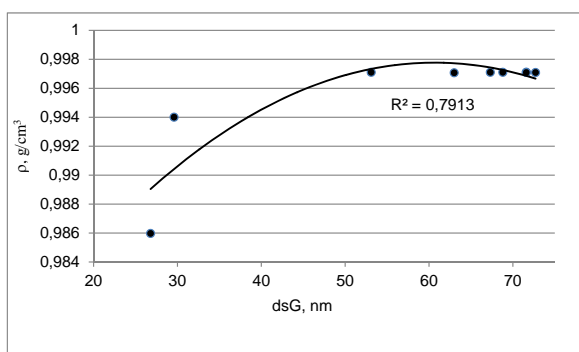
Rys. 7. Wpływ wartości średniej średnicy dG cząstek frakcji głównej na gęstość  $\rho$  zolu krzemionkowego

Fig. 7. The impact of the average dG diameter of particles of the main fraction on the density  $\rho$  of the silica sol



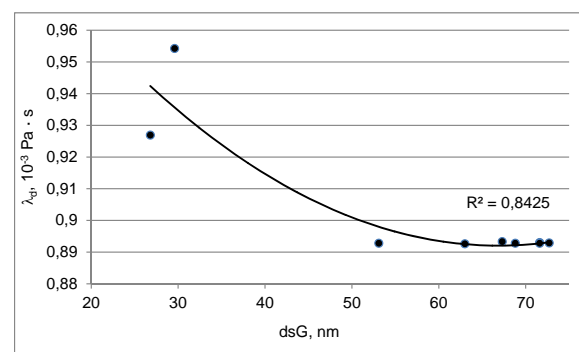
Rys. 8. Wpływ wartości średniej średnicy dG cząstek frakcji głównej na lepkość dynamiczną  $\lambda_d$  zolu krzemionkowego

Fig. 8. The impact of the average dG diameter of particles of the main fraction on the dynamic viscosity  $\lambda_d$  of the silica sol



Rys. 9. Wpływ wartości połówkowej szerokości rozkładu cząstek frakcji głównej dsG na gęstość  $\rho$  zolu krzemionkowego

Fig. 9. The impact of the half-width value of the distribution of the particles of the main dsG fraction on the density  $\rho$  of the silica sol



Rys. 10. Wpływ wartości połówkowej szerokości rozkładu cząstek frakcji głównej dsG na lepkość dynamiczną  $\lambda_d$  zolu krzemionkowego

Fig. 10. The impact of the half-width value of the distribution of the particles of the main dsG fraction on the dynamic viscosity  $\lambda_d$  of the silica sol

#### 4. Wpływ parametrów struktury zolu krzemionkowego na jednorodność jego struktury

Dla badanych rodzajów zoli krzemionkowych zaproponowano wskaźnikową analizę jednorodności rozkładu wielkości cząstek. Wskaźnik jednorodności WB ma postać [3]:

$$WB = \frac{dG}{dsG + dsR} \quad (1)$$

Opis symboli dG, dsG oraz dsR jest analogiczny do opisu podanego w tabelach 2 i 3.

Graficzną interpretację pojęcia wskaźnika jednorodności WB przedstawiono na rysunku 11.

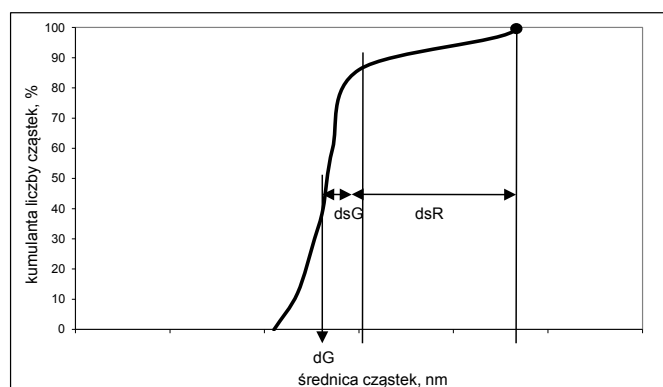
#### 4. The impact of silica sol structure parameters on the uniformity of its structure

For the tested types of silica gels, an indicator analysis of the homogeneity of particle size distribution was proposed. The uniformity WB index has the following formula [3]:

$$WB = \frac{dG}{dsG + dsR} \quad (1)$$

The description of symbols dG, dsG and dsR is analogical to the description provided in Tables 2 and 3.

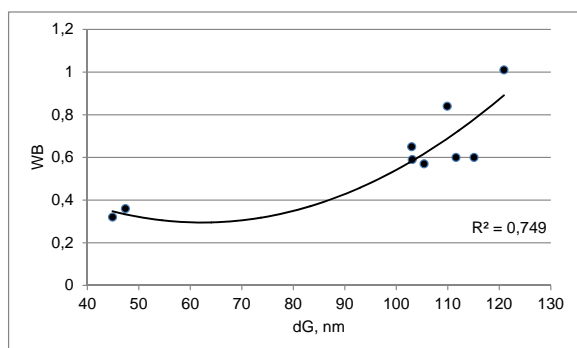
The graphical interpretation of the notion of the uniformity WB index is presented in Figure 11.



Rys. 11. Schemat obliczania wartości dG, dsG oraz dsR jako charakterystycznych parametrów rozkładu cząstek występujących w uwodnionym krzemianie sodu

Fig. 11. The diagram of calculation of the value of dG, dsG and dsR as characteristic parameters of the distribution of particles present in soluble sodium silicate

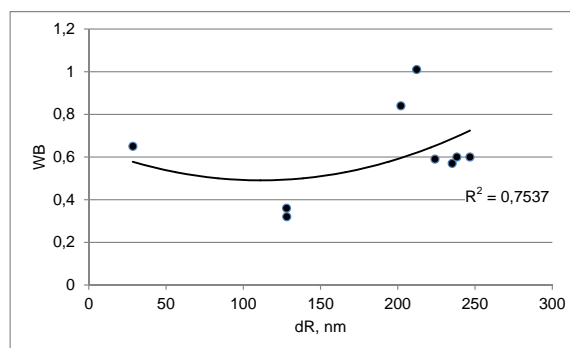
Rysunki 12–15 przedstawiają wpływ charakterystycznych parametrów struktury dG, dsG, dR oraz dsR na wartość wskaźnika WB jednorodności struktury badanych zoli.



Rys. 12. Wpływ wartości średniej średnicy dG cząstek frakcji głównej na wskaźnik WB jednorodności struktury zolu krzemionkowego

Fig. 12. The impact of the average dG diameter of particles of the main fraction on the WB index of uniformity of the structure of the silica sol

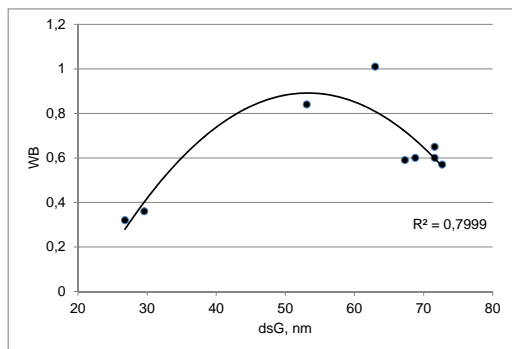
Figures 12–15 present the impact of characteristic parameters of dG, dsG, dR and dsR structure on the value of the WB index of uniformity of the structure of investigated sols.



Rys. 13. Wpływ wartości średniej średnicy dR cząstek frakcji rozproszonej na wskaźnik WB jednorodności struktury zolu krzemionkowego

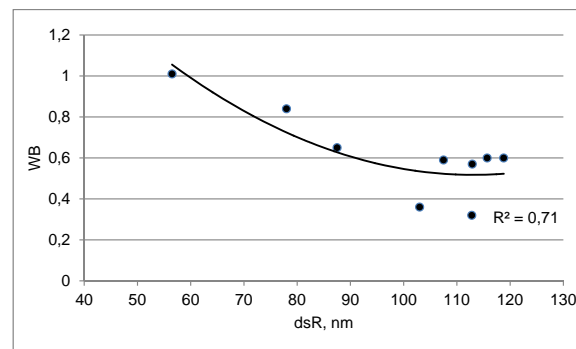
Fig. 13. The impact of the average dR diameter of particles of the dispersed fraction on the WB index of uniformity of the structure of the silica sol





Rys. 14. Wpływ wartości połowkowej szerokości rozkładu  $dsG$  cząstek frakcji głównej na wskaźnik jednorodności WB struktury zolu krzemionkowego

Fig. 14. The impact of the half-width  $dsG$  distribution of the particles of the main fraction on the WB index of uniformity of the structure of the silica sol



Rys. 15. Wpływ wartości szerokości rozkładu cząstek frakcji rozproszonej  $dsR$  na wskaźnik jednorodności WB struktury zolu krzemionkowego

Fig. 15. The impact of the width of the distribution of the particles of the  $dsR$  dispersed fraction on the WB index of uniformity of the structure of the silica sol

## 5. Wnioski

1. Analiza PCS wykazała, że parametr „Polydispersity”, wskazujący na jednorodność rozkładu cząstek koloidalnych, posiada w przypadku zdecydowanej większości badanych rodzajów zoli wartość znacznie mniejszą od 0,5 (mediana 0,141). W przypadku dwóch zoli wartość tego parametru wynosiła 0,593 oraz 0,625. Badane zole można zatem zaliczyć do typowych układów koloidalnych.
2. Wzrost wartości średniej średnicy cząstek frakcji głównej  $dG$  i wartości połowkowego rozkładu  $dsG$  cząstek frakcji głównej wpływa na wzrost wartości gęstości  $\rho$  oraz zmniejszenie wartości lepkości dynamicznej  $\lambda_d$  badanych roztworów zolu krzemionkowego.
3. Wzrost wartości średniej średnicy  $dG$  cząstek frakcji głównej w całym badanym zakresie wpływa na wzrost wartości wskaźnika struktury WB, a tym samym na wzrost jednorodności rozkładu cząstek badanego zolu krzemionkowego.
4. W przypadku rozkładu połowkowego  $dsG$ , obecność cząstek w zakresie od wartości  $dG$  powiększonej o około 50 nm wpływa korzystnie na jednorodność układu. Obecność cząstek o wartości średnicy powyżej tego zakresu powoduje zmniejszenie jednorodności rozkładu cząstek badanego zolu krzemionkowego.
5. Wzrost wartości średnic cząstek występujących w zakresie szerokości frakcji rozproszonej  $dsR$  powoduje zmniejszenie jednorodności rozkładu cząstek badanego zolu krzemionkowego.

## 5. Conclusions

1. The PCS analysis proved that the “polydispersity” parameter, indicating the uniformity of the distribution of colloidal particles in a majority of cases of investigated sols has a value significantly lower than 0.5 (median 0.141). In the case of two sols the value of this parameter was 0.593 and 0.625. Therefore, the investigated sols can be included in typical colloidal systems.
2. The increase of the value of an average diameter of the particles of the main fraction  $dG$  and half-width distribution values  $dsG$  of the particles of the main fraction influence an increase in the value of density  $\rho$  and a decrease in the value of dynamic viscosity  $\lambda_d$  of investigated solutions of silica sol.
3. An increase in the value of average diameter  $dG$  of particles of the main fraction in the entire investigated scope influences an increase in the value of the WB index, and thereby an increase in the uniformity of the distribution of particles of the investigated silica sol.
4. In the case of half-width distribution  $dsG$  the presence of particles in the range from the value  $dG$  increased by approx. 50 nm which favorably influences the uniformity of the system. The presence of particles with diameter values above this range causes a decrease in the uniformity of the distribution of particles of silica sol.
5. An increase in the values of diameters of particles present in the range of the width of the dispersed fraction  $dsR$  causes a decrease in the uniformity of the distribution of particles of the investigated silica sol.

## Podziękowanie

Rezultaty badań zaprezentowane w tej publikacji są częściowo wynikiem prac prowadzonych w projekcie nr 7 T08B 001 13 „Badania wpływu struktury uwodnionego krzemianu sodu na wytrzymałość kohezyjną wieloskładnikowego układu mas formierskich utwardzanych chemicznie”.

## Acknowledgement

The results of investigations presented in this publication are partially based on research conducted under Project No. 7 T08B 001 13 “The research of the impact of the structure of soluble sodium silicate on the cohesive strength of the chemically cured multi-component moulding sands”.

## Literatura/References

1. Wróbel B. *Stan koloidalny materii*. Pobrane z: [www.minproc.pwr.wroc.pl](http://www.minproc.pwr.wroc.pl) [dostęp: 22.02.2016].
2. Scheludko A. 1969. *Chemia koloidów*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
3. 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.
4. *Ludox Brochure. Materiały firmy Grace & Co, Conn. USA*. Pobrane z: <https://grace.com> [dostęp: 20.02.2016].
5. Iller R.K. 1968. *The Chemistry of Silica*. New York – Chichester – Brisbane – Toronto: John Wiley.
6. Porębska K. 2013. „Powłoki hydrofobowe na bazie SiO<sub>2</sub> wykonane metodą zol-żel”. *Budownictwo i Architektura* 12 (4) : 257–267.
7. Oszust M., M. Barczak, A. Dąbrowski. 2012. Mezoporowate materiały krzemionkowe – charakterystyka i zastosowanie. W *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, red. J. Ryczkowski, 53–67. Uniwersytet Rzeszowski.
8. Walczak M. 2011. „Charakterystyka powłok ceramicznych SiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> otrzymywanych metodą zol-żel”. *Postępy Nauki i Techniki* 9 : 80–90.
9. Według katalogu *Colloidal Silica Group – Akzo Nobel*, Szwecja.
10. Allen T. 1992. *Particle Size Measurement*. London: Chapman and Hall.