

EWA T. STĘPKOWSKA, S.A. JEFFERIS

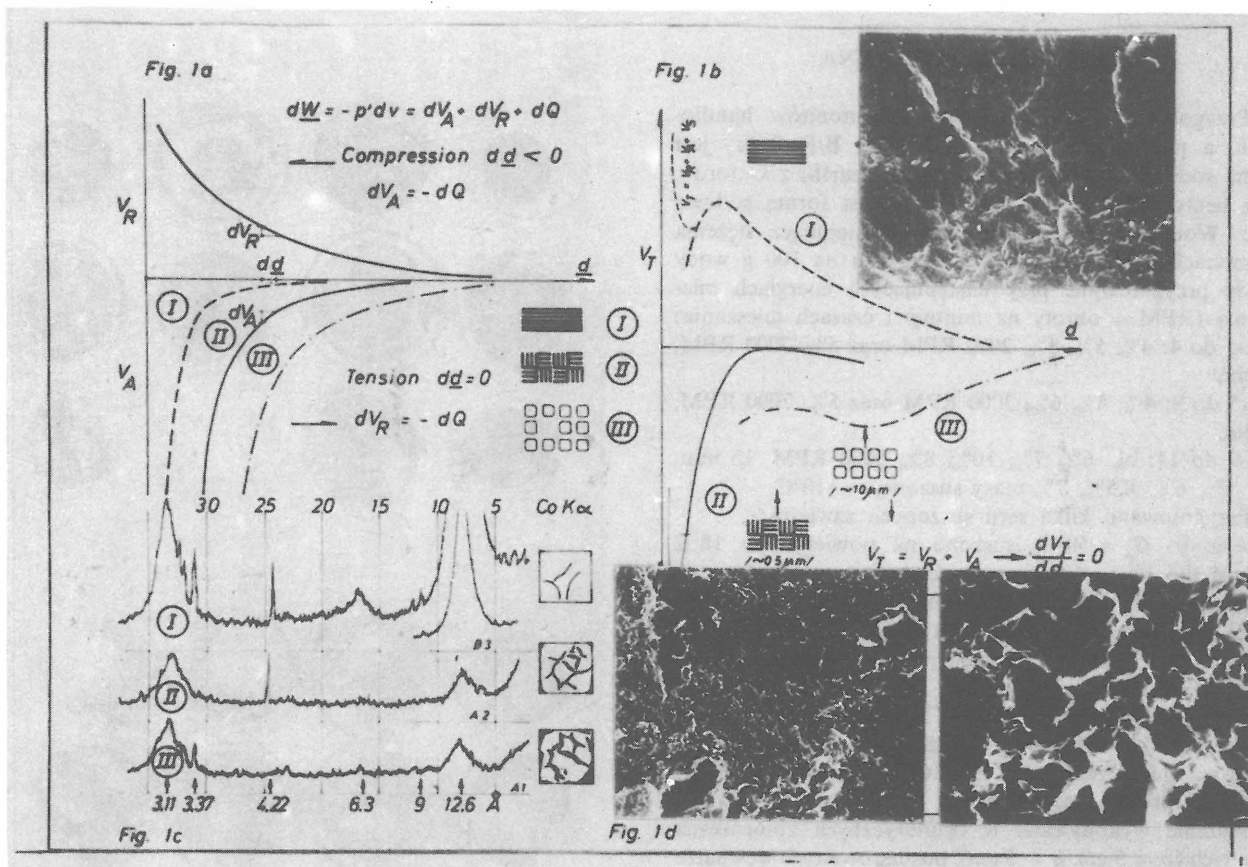
Instytut Budownictwa Wodnego PAN, Gdańsk; Jing's College London

RÓŻNE TYPY MIKROSTRUKTURY W ZAWIESINACH SMEKTYTÓW I ICH ZACHOWANIE SIĘ PRZY SUSZENIU

UKD 549.623:552.523smektyt.12/.15:625.731.2:541:183

Podczas badania zawiesin bentonitu (smektytu), używanych w budownictwie przy wykonywaniu wąskoprzestrzennych wykopów, stosowano test suszenia (DTest), test sorpcyjny (WSTest), termograwimetrię (TG), skanningowy mikroskop elektronowy (SEM) oraz dyfrakcję promieni X (XRD), a ich wyniki interpretowano na podstawie modelu

fizycznego zachowania się ilu. Stwierdzono trzy formy mikrostruktury (równoległą, klastrową i kłaczkową). Ich względne ilości zależą od delaminacji cząstek, którą można mierzyć za pomocą WSTest. Procesy agregacji wpływają na lepkość, szybkość suszenia, sorpcję wody oraz na kształt wysuszonej pozostałości.



Ryc. 1. Energia oddziaływania między elementami strukturalnymi w układzie woda – il jako funkcja odległości (a) oraz wpływ wielkości tych elementów i mikrostruktury na całkowitą energię oddziaływania (b) i na kształt dyfraktogramów (c)

- Schematyczne przedstawienie energii odpychania warstw dyfuzyjnych (V_R) oraz energii przyciągania London-van der Waalsa (V_A) jako funkcji odległości $2d$ dla struktury równoległej (I), klastrowej (II) i kłaczkowej (III). V_A rośnie ze wzrostem wielkości oddziaływujących ciał. Praca sił zewnętrznych $dW = p'dv$ zmienia energię wewnętrzną układu ($dV_A + dV_R$) oraz powoduje jej dysypację w postaci ciepła dQ lub innej formy energii (p' – ciśnienie efektywne powodujące zmianę objętości dv). W procesie ściskania ($dd < 0$) rośnie V_R zaś V_A maleje i może zamienić się w inną formę energii, np. ($dV_A = -dQ$). W procesie rozciągania V_A rośnie, zaś V_R maleje i może zamienić się w inną formę energii ($dV_R = -dQ$).
- Schematyczne przedstawienie całkowitej energii oddziaływania ($V_T = V_A + V_R$) jako funkcji odległości $2d$ dla trzech typów mikrostrukturalnych oraz przykłady ich zdjęć SEM (powiększenie 10000 \times , wielkość obrazu 10 \times 12 mikronów); I – struktura równoległa (widziana z góry) w zawieszynie bentonitu Brebent (B/R – 2V, 5%, 2000 obr/min, 5 min suszona w 18°C, powierzchnia pionowa) II i III – struktura klastrowa i kłaczkowa w powietrznie suchej próbce naturalnego iltu z Woburnu (oba zdjęcia z tej samej powierzchni kilku milimetrów kwadratowych)
- Dyfraktogramy zorientowanych próbek 6% zawieszyny bentonitu Berkbent o różnej mikrostrukturze: I – proszek mieszany ręcznie z wodą, II i III – proszek mieszany przez 15 min przy 5000 obr/min; 5 ml zawieszyny na płycie szklanej o powierzchni 14 cm². Słaby pik 9 Å w próbce I wskazuje na to, że tworzenie się przy suszeniu zoolitu jest możliwe. Możliwe jest również tworzenie się skalenia (trzy piki pomiędzy 3,30 a 3,18 Å, słaby refleks przy 6,4 do 6,5 Å oraz refleks pomiędzy 4,22 a 4,03 Å). Źródłem energii potrzebnej dla utworzenia tej nowej fazy może być zmiana energii przyciągania ($\Delta V_A < 0$)

przy zmniejszaniu odległości między cząstkami w procesie suszenia (patrz ryc. 1a). W strukturze równoległej zawieszyny bentonitu Berkbent (6%, 5000 obr/min, 15 min) przechowywanych przez ok. 4 miesiące, suszonych w 45°C i ogrzewanych w 800°C przez 1 godz. (B/B – 9b) lub 18 godz. (B/B – 9d) stwierdzono za pomocą SEM obecność ziarn o morfologii skalenia (patrz Stępkowska i Jefferis, 1982, 1983)

Fig. 1. Interaction energy between structural elements in clay – water system as the function of distance (a) and influence of size of these elements and of microstructure on the total interaction energy (b) and on XRDiffraction (c)

- Schematic representation of diffuse layer repulsion, V_R , and London – van der Waals attraction, V_A , as the function of distance, $2d$, for parallel structure (I), cluster structure (II) and floc structure (III). V_A increases with size of interacting bodies
- Schematic representation of total interaction energy ($V_T = V_A + V_R$) as the function of distance $2d$ for three various types of microstructure and examples of SEMicrographs (10000 \times , picture size 10 \times 12 microns); I – top view of parallel structure (B/R – 2V, 5%, 2000 RPM, 5 min, dried at 18°C, vertical surface), II and III – cluster structure and floc structure in air dry sample of natural clay from Woburn (both taken from the same surface of several millimeters square)
- XRDiffractograms of oriented samples of 6% Berkbent bentonite slurry of various microstructures: 1 – unstirred, mainly parallel structure, II and III – stirred at 5000 RPM for 15 min; 5 ml per cm². Small peak at 9 Å indicates the possibility of zeolite formation; three peaks at 3.30 to 3.18 Å, a weak reflection at 6.4 to 6.5 Å and a peak between 4.22 and 4.03 Å may belong to feldspar. The necessary energy may be supplied by decrease in V_A in drying (see Fig. 1a). In stored, stirred B/B slurries heated at 800°C grains of feldspar morphology were found by SEM (Stępkowska and Jefferis, 1982, 1983, B/B – 9b – 800°C – 1h, B/B – 9d – 800°C – 18h)

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowano zawiesiny dwóch bentonitów handlowych, a mianowicie bentonitu Brebent, B/R, który jest formą sodową iłu foluszowego (fuller's earth) z Oxfordu, oraz bentonitu Berkent, B/B, który jest formą sodową iłu z Woburn. Zawiesiny te miały następujące stężenia w gramach powietrznie suchego proszku na 100 g wody i były przygotowane przy następujących energiach mieszania (RPM = obroty na minutę) i czasach mieszania: B/R-1 do 4: 4%, 5%, 6%, 2000 RPM oraz 5%, 7000 RPM, 5 min,

B/B-5 do 8: 4%, 5%, 6%, 2000 RPM oraz 5%, 7000 RPM, 5 min,

B/B-9 do 12: ok. 6%, 7%, 10%, 8%, 5000 RPM, 15 min, tzn. 5%, 6%, 8,5%, 7% masy suszonej w 110°C.

Przygotowano kilka serii suszonych zawiesin:

seria 0: $G_0 = 50$ g, suszono na powietrzu w 18°C w 3–4 dni po przygotowaniu zawiesiny,

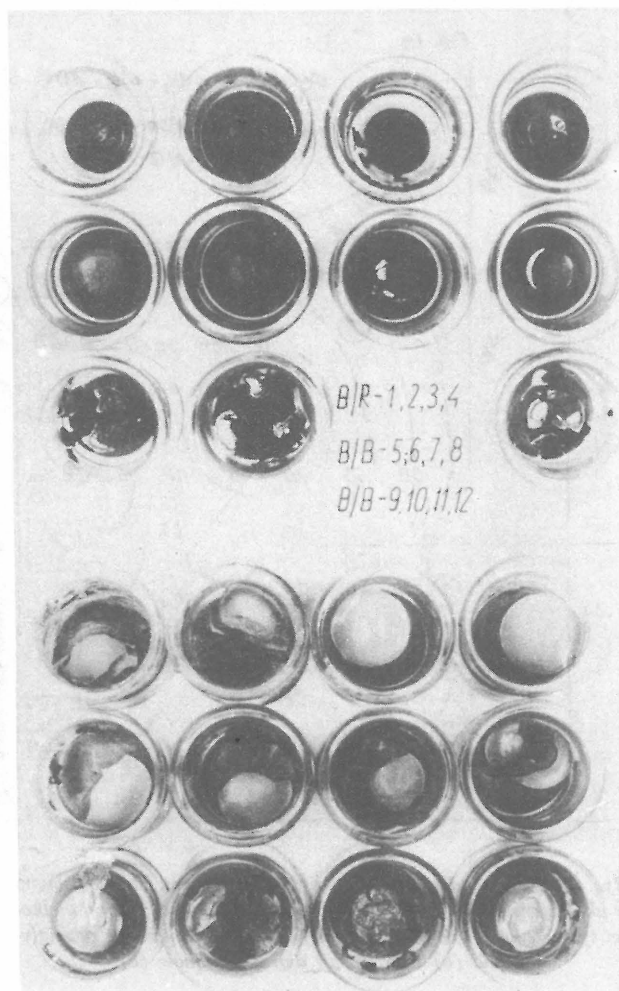
serie a do f: $G_0 = 80$ g, suszono w suszarce przy 45°C z cyrkulacją powietrza przy wilgotności względnej $p/p_0 = 0,15$ po następujących czasach przechowywania (próbki 1 do 8): seria a – 2 miesiące, seria b – 3,5 miesiąca, seria d – 4 miesiące, seria e – 5 miesięcy, seria f – 8 miesięcy. Próbkę B/B-9 były w każdej serii przechowywane o miesiąc dłużej, zaś próbki B/B-10 do 12 o ok. 2 miesiące krócej od próbek pozostałych.

Suszenie wykonywano w cylindrycznych zbiornikach szklanych ($\phi = 5$ cm, $h = 5$ cm), posmarowanych wewnątrz smarem silikonowym, aby zapobiec przywieraniu zawiesiny do ścianek naczyń. Mierzono szybkość suszenia $-dG/dt$ i interpretowano jej zmienność na podstawie modelu fizycznego (schematyczne oddziaływanie pomiędzy elementami strukturalnymi oraz ich wzajemny układ geometryczny, ryc. 1; 5–6): szybkość suszenia powinna wzrastać w przypadku obecności makroporów oraz w przypadku wzrostu przyciągania między elementami strukturalnymi (struktura kłaczkowa i klastrowa), które to oddziaływanie wypiera wodę z układu. Wzrost odpychania powinien zmniejszać szybkość suszenia, ponieważ jest ono związane z ciśnieniem osmotycznym (ujemnym ciśnieniem wody w porach, patrz ryc. 4 i 5). Kształt wysuszonej pozostałości (ryc. 2, 3 i 7) odzwierciedla wewnętrzną mikrostrukturę (ryc. 7, SEM powierzchni pionowej V i poziomej H). Pomiar sorpcji wody (WSTest, 4), która jest proporcjonalna do powierzchni właściwej S , patrz np. Keeling, Kirby i Robertson (3) i odwrotnie proporcjonalna do grubości cząstki δ wykazuje stopniową delaminację cząstek (ryc. 6).

DYSKUSJA

Za pomocą skanningowego mikroskopu elektronowego zaobserwowano rozdział zawiesiny na różne fazy mikrostrukturalne oraz tworzenie się makroporów (ryc. 1b). Fazy te nazwano strukturą równoległą (I: B/R-2), klastrową (II: W/B) oraz kłaczkową (III: W/B, ił powietrznie suchy, powiększenie pierwotne wszystkich trzech zdjęć SEM 10000 \times , zaś ich wymiary 10×12 mikronów). Strukturę klastrową (II) i kłaczkową (III) przedstawiono na przykładzie jednej próbki iłu z Woburn, której powierzchnia obserwacji wynosiła kilka milimetrów kwadratowych; obie te struktury były w tej próbce najlepiej ukształtowane.

Makropory na zdjęciu ryc. 1b-II mają kształt nieregularny, zniekształcony podczas suszenia. W układzie woda –

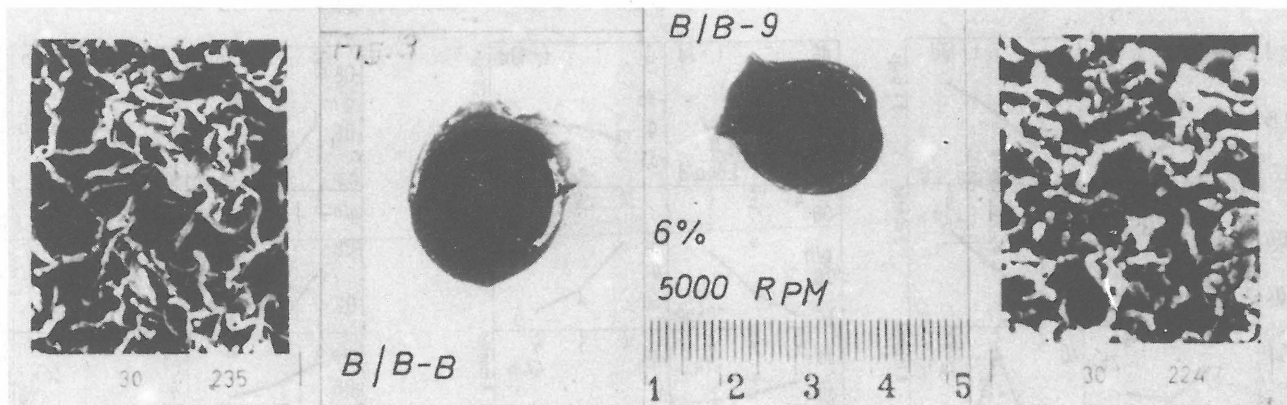


Ryc. 2. Test suszenia (DTest): Próbkę zawiesin (seria a przechowywana 2 miesiące i seria f przechowywana 8 miesięcy) po trzech dniach suszenia w temperaturze 45°C. Próbkę serii 0 suszonej w 18°C oraz serii a (ryc. 2) wykazywały na ogół kształt nieregularny i były pękane. Szybkość suszenia zwykle malała przed utworzeniem się szczeliny. Próbkę B/R – 3 i B/B – 7 (6%, 2000 obr/min, 5 min) wykazywały równomierną zmianę kształtu przy suszeniu i małą szybkość suszenia (patrz ryc. 4 i ryc. 5) a wysuszona pozostałość przybierała postać zagłębionego pośrodku walca (ryc. 7). Również próbki B/R – 3a, B/R 4a, B/B – 9a i B/B – 12a oraz próbki 1–8 serii f wykazywały równomierne zmniejszanie objętości przy suszeniu (kształt ściętego stożka) a ich szybkość była na ogół mała (ryc. 4 i 5). Natomiast próbki B/B – 9f do 12f ulegały podziałowi na 2–3 równe części; po wysuszeniu inne próbki tej serii ulegały analogicznemu podziałowi (patrz ryc. 7). Ilość białego nalotu na powierzchni wzrastała ze wzrostem stężenia, energii mieszania i czasu przechowywania zawiesiny przed suszeniem

Fig. 2. Drying test (DTest): Samples of slurries (series a and f) after three days of drying at 45°C. Slurries stored for a short time (series 0 and a) indicated an irregular shape and were cracked. Drying rate usually decreased before crack formation

ił są one większe i mają bardziej regularne kształty (przypuszczalnie sześciennie lub heksagonalne).

W stanie równowagi w określonej fazie mikrostrukturalnej powinien obowiązywać bilans sił i tak np. na krzywej energii całkowitej $V_T = V_R + V_A$ jako funkcji odległości $2d$ wypadkowa siła (ciśnienie $p_T + p_A$) jest równa zeru w obszarze minimum lub maksimum, gdzie $p_T = -dV_T/dd = 0$ (ryc. 1b). W przypadku zerowego efektywnego naprężenia zewnętrznego układ dąży do spełnienia tego warunku, zmieniając następujące parametry: 1) odległość $2d$ między



Ryc. 3. Test suszenia: powietrznie suche próbki 6% zawiesiny bentonitu Berkbent, mieszanej ręcznie (B/B-B) i mieszanej 15 min przy 5000 obr/min (B/B-A), suszonej po paru dniach przechowywania oraz ich zdjęcia SEM. Wzrost energii mieszania wpłynął na bardziej regularny, walcowy (choć zagłębiony pośrodku), kształt wysuszonej pozostałości oraz zwiększył jednorodność mikrostruktury (powiększenie 30 000 ×, wielkość obrazu 3,3×4 mikrony)

Fig. 3. DTest: air dry samples of 6% B/B slurry unstirred (B/B-B) and stirred at 5000 RPM for 15 min (B/B-A; both unstored) and their SEM. Stirring increased the regularity of shape and homogeneity of microstructure (30 000 ×, picture size 3.3×4 microns)

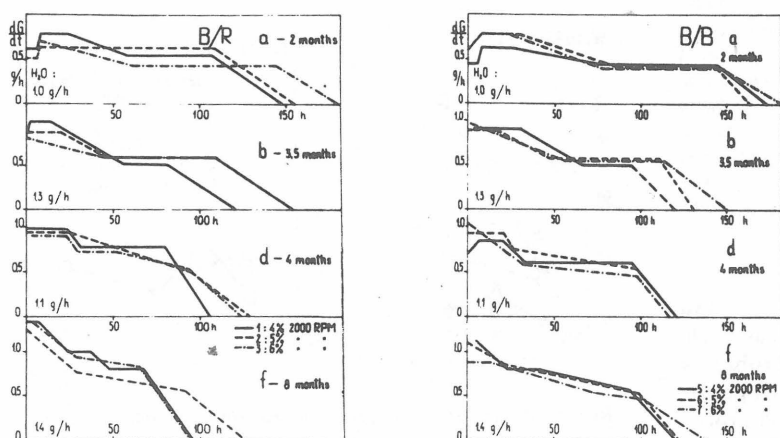


Fig. 4. DTest: Schematic change in drying rate $-dG/dt$ with drying time and storing time of the suspension of various concentrations (series a and f)

Three drying phases may be observed: (1) high variable $-dG/dt$ (evaporates mainly macropore water), (2) almost constant dG/dt (evaporates diffuse layer water), (3) $-dG/dt$ decreases linearly (collapse and evaporation of sorbed water)

Ryc. 4. Test suszenia: zmiana szybkości suszenia $-dG/dt$ z czasem suszenia i czasem przechowywania zawiesin (seria a do f) o różnym stężeniu. Przedstawiono wyniki badań zawiesin bentonitu Brebent (a), bentonitu Berkbent (b) wymieszanych przez 5 min przy 2000 obr/min, oraz bentonitu Brebent (c) mieszanych 15 min przy 5000 obr/min. Następnie przedstawiono wpływ energii mieszania na szybkość suszenia zawiesin bentonitu Brebent (d) i Berkbent (e). Obserwujemy trzy fazy suszenia: 1) o dużej i zmiennej $-dG/dt$ (odparowuje głównie woda makroporów), 2) o prawie stałej $-dG/dt$ (odparowuje woda warstwy dyfuzyjnej), 3) o malejącej liniowo z czasem $-dG/dt$ (następuje kolapsacja i odparowuje woda sorbowana). Stopnie na krzywej suszenia bentonitu Brebent (a) seria f wskazują na możliwość występowania makroporów o dwóch różnych wymiarach.

Uwaga: Seria d była suszona w 2 tygodnie po serii b, a więc 2 tygodnie po ręcznym wymieszaniu zawiesiny; po 100 godz suszenia nastąpiła 3-dniowa przerwa. Zmieniło to ostatni odcinek krzywej, wskazując na zmiany mikrostrukturalne

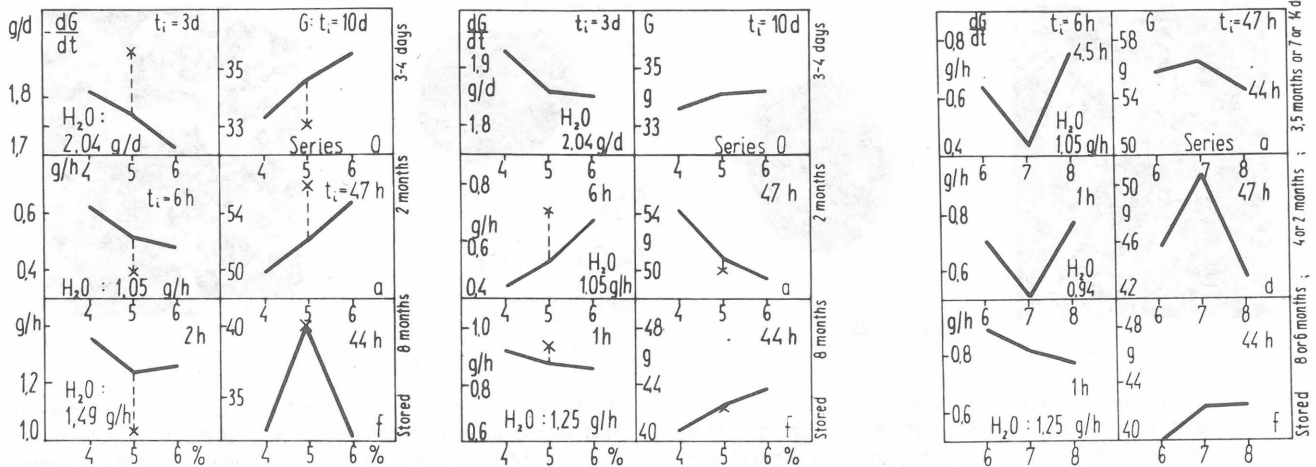
cząstkami lub elementami strukturalnymi dzięki zmianie: a) wilgotności całkowitej, b) zawartości wody makroporów, c) grubości i liczby cząstek, a więc ich powierzchni właściwej; 2) wielkość elementów strukturalnych dzięki procesom agregacji lub desagregacji co odpowiednio zwiększa lub zmniejsza siłę (ciśnienie) przyciągania p_A ; 3) rozdział układu na dwie lub trzy fazy mikrostrukturalne.

W tych różnych fazach mikrostrukturalnych przeważa albo odpychanie V_R i wtedy tworzy się struktura równoległa (I), a ciśnienie odpychania może być równoważone

przez ciśnienie kapilarne, czyli ujemne ciśnienie wody w porach, albo układ znajduje się w stanie maksimum (struktura klastrowa, II) lub wtórnego minimum (struktura kłaczkowa, III) na krzywej energii całkowitej (ryc. 1b).

Różnice między mikrostrukturami nie ograniczają się do obrazu mikroskopowego; mogą one wykazywać różną intensywność refleksów dyfrakcyjnych promieni X (XRD, ryc. 1c). Tą metodą stwierdzono możliwość tworzenia się przy suszeniu nowych faz krystalicznych (skażeń w przypadku I). Próbkę do XRD zostały przygotowane przez suszenie 5 ml świeżo przygotowanej, 6% zawiesiny bentonitu Berkbent na płytce szklanej o powierzchni 14 cm²: I, B3 – proszek bentonitowy wymieszany ręcznie z wodą, II i III, A1 i A2 – proszek mieszany z wodą przez 15 min przy 5000 obr/min.

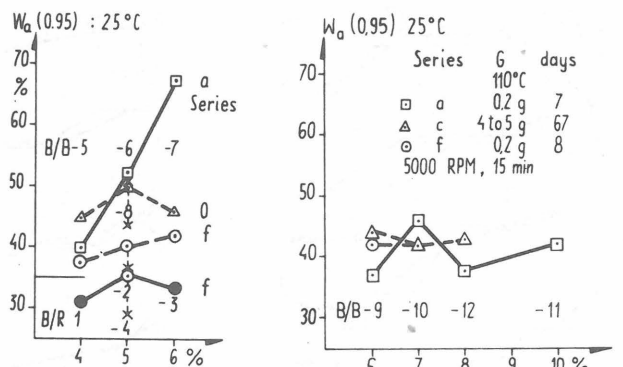
Próbki suszone w cylindrach szklanych dla pozostałych badań (WST, SEM) w początkowym okresie, gdy odparowuje woda makroporów, wykazywały znaczny wzrost szybkości suszenia $-dG/dt$ z czasem przechowywania zawiesiny (ryc. 4). Istotnie makroskopowo zaobserwować można liczne makropory wewnątrz próbek serii f (przechowywanej przez 8 miesięcy), które wykazują również najwyższą początkową szybkość suszenia. Znacznie mniej makroporów obserwowano w próbkach przechowywanych przez krótszy okres czasu (patrz ryc. 7).



Ryc. 5. Wpływ stężenia zawiesiny na początkową szybkość suszenia oraz na ciężar próbki po określonym czasie suszenia dla zawiesziny bentonitu (a) Brebent i Berkbent (b) mieszanych 5 min przy 2000 obr/min lub 7000 obr/min oraz (c) Berkbent mieszanych 15 min przy 5000 obr/min. Zawiesiny bentonitu Brebent wykazują spadek szybkości suszenia ze wzrostem stężenia i energii mieszania (z wyjątkiem serii f). Szczególnie zachowuje się zawieszina 5% serii f o najmniejszej szybkości suszenia, niezależnej od energii mieszania. Podobnie zachowywała się 7% próbka zawiesiny bentonitu Berkbent (c). Natomiast $-dG/dt$ zawiesziny bentonitu Berkbent (b) systematycznie malała (seria a i f) lub rosła (seria 0) ze wzrostem stężenia. Należy zauważyć, że 5% i 7% zawieszina bentonitu Berkbent wykazywała szczególne zachowanie się przy badaniu sorpcji wody, (patrz Ryc. 6)

Fig. 5. Influence of concentration on the initial drying rate and on sample weight after the definite time of drying. (a) Brebent, (b) Berkbent both stirred at 2000 RPM (o) or 7000 RPM (x) for 5 min; (c) Berkbent stirred at 5000 RPM for 15 min.

Z kształtu krzywej suszenia próbki B/R-1f, 4% (dwa stopnie na krzywej) można przypuszczać, że zawierała ona dwa typy makroporów o różnej wielkości. Próbka ta zawiera znacznie więcej makroskopowo widocznych porów od próbki B/R-3f, 6% (patrz ryc. 7) jak również od próbki B/R-1a i 3a.



Ryc. 6. Wpływ stężenia zawiesiny na sorpcję wody przez suchą pozostałość (po 7–8 dniach przy $p/p_0 = 0,95$) seria 0, a: po 7 dniach od wilgotności $W_a(p/p_0 = 0,5)$ seria f: po 8 dniach od stanu wysuszonego w 105°C

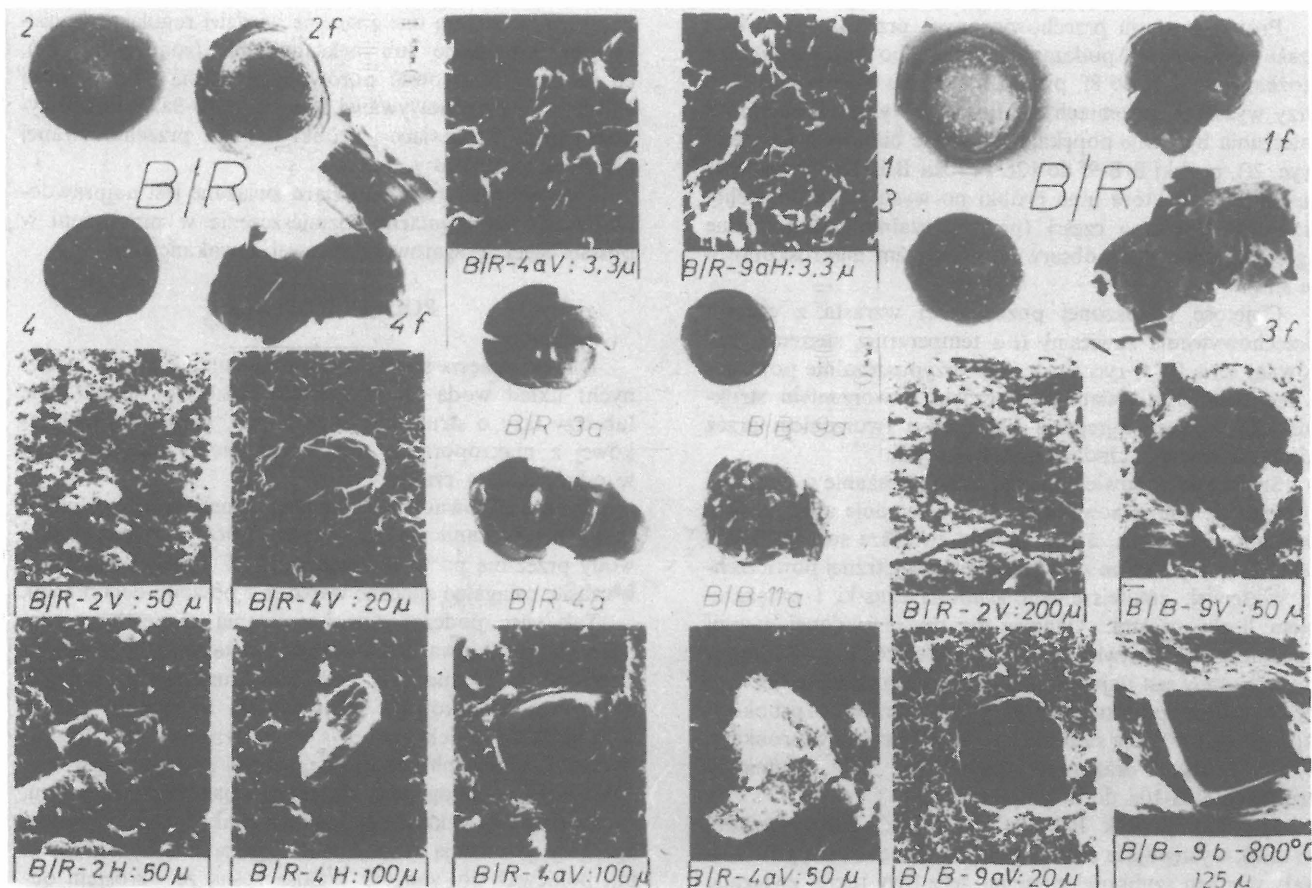
Fig. 6. Influence of concentration on water sorption of dried residual, series 0 and a: oven dried, stored at $p/p_0 = 0,5$ and stored 7 days at $p/p_0 = 0,95$, series f: oven dried, stored 8 days at $p/p_0 = 0,95$

Na ogół w danej serii szybkość suszenia maleje ze stężeniem, a więc powinno przeważać odpychanie (struktura równoległa). W bentonicie Berkbent, seria a, szybkość suszenia rośnie ze stężeniem, a więc przypuszczalnie przeważa przyciąganie, a to wskazuje na możliwość procesów agregacji. W serii a szybkość suszenia próbek 6%, 2000 obr/min (B/R-2 i B/B-7) jest podobna do szybkości suszenia próbek 5%, 7000 obr/min (odpowiednio B/R-4 i B/B-8, patrz ryc. 5). W serii 0 natomiast analogiczne porównanie jest słuszne dla próbki 4%, 2000 obr/min (B/R-1) i 5%, 7000 obr/min (B/R-4). A więc w niektórych przypadkach próbki o niższym stężeniu i wyższej energii mieszania mogą zachowywać się podobnie jak próbki o wyższym stężeniu i niższej energii mieszania (lub na odwrót).

i związana z małą szybkością suszenia; 2) duża ilość struktury kłaczkowej, w której przeważa przyciąganie, obserwowana w próbce B/R-4, 7000 obr/min i związana z dużą szybkością suszenia; 3) duża ilość struktury równoległej w dużych regularnych ziarnach w próbce B/R-4a, co zmniejsza szybkość suszenia w porównaniu z próbką B/R-2a (patrz odpowiednie zdjęcia SEM na ryc. 7).

Z czasem przechowywania zawiesiny mogą zachodzić procesy agregacji i tworzenia makroporów. Jest przy tym możliwe, że wielkość i kształt agregatów i makroporów są podobne i że elementy te tworzą „sieć agregatową z wakancjami”, podobną do sieci krystalicznej i analogiczną do ciekłych kryształów. Całkowanie odpowiednich pól pod krzywą suszenia może umożliwić określenie zawartości różnych form wody w układzie poddanym suszeniu.

Energia mieszania zawiesiny bentonitu Brebent zwiększa jej szybkość suszenia przy krótkim czasie przechowywania i 18°C , zmniejsza ona natomiast szybkość suszenia przy dłuższych czasach przechowywania i 45°C (patrz ryc. 5). Jest to zgodne z następującymi obserwacjami: 1) duża ilość struktury równoległej, w której przeważa odpychanie, obserwowana w próbce B/R-2, 2000 obr/min



Ryc. 7. Kształt zawiesin po wysuszeniu oraz ich mikrostruktura (na zdjęciach SEM podano szerokość obrazu w mikronach). Wzrost energii mieszania (por. B/R - 2 i B/R - 4), stężenia (por. B/R - 1 i B/R - 3) i czasu przechowywania (por. B/R - 4 i B/R - 4f) powodują wzrost objętości i bardziej regularny walcowy kształt wysuszonej próbki oraz bardziej luźną i jednorodną mikrostrukturę (por. B/R - 4aV, i B/B - 9aH ze zdjęciami SEM na ryc. 3). Próbkę B/R - 3, B/R - 3a, B/R - 4a wykazywały kształt romboedryczny („jednoskośny”), korespondujący z kształtem ziarn zaobserwowanych na SEM, B/R - 4H, B/R - 4aV. Natomiast próbka B/B - 9a miała kształt regularnego walca, a w jej mikrostrukturze występowały ziarna o kształcie sześciennym (B/B - 9aV). Ziarna o strukturze równoległej wykazywały wzrost regularności kształtu z czasem przechowywania, porównaj nieregularne ziarna B/R - 2V, B/B - 9V z sześcianami na zdjęciach B/B - 9aV, B/B - 9b

Fig. 7. Shape of the dried residuals and their microstructure (picture breadth in microns is indicated). Increase in stirring energy (compare B/R - 2 and B/R - 4) in concentration (compare B/R - 1 and B/R - 3) and in storing time (compare B/R - 4 and B/R - 4f) results in increase of sample volume, in a more regular cylindrical shape and in a more open and homogeneous microstructure (compare B/R - 4a - V and B/B - 9a - H with SEM, Fig. 3)

Samples B/R - 3, B/R - 3a, B/R - 4a indicate a rhombohedral (“monoclinic”) shape, corresponding with the shape of the grains observed in SEM, B/R - 4H, B/R - 4a - V

Sample B/B - 9a indicated the shape of a regular cylinder and it contained cubic grains (B/B - 9a - V). The shape regularity of grains of parallel structure increased with storing time: compare the irregular grain B/R - 2V, B/B - 9V with the cubic grains, B/B - 9aV, B/B - 9b

Większość próbek 4% do 6%, suszonych wkrótce po przygotowaniu (seria 0, 18°C) oraz próbek po 2-miesięcznym przechowywaniu (seria a, 45°C) ma kształt nieregularny, zaś w serii a wysuszone pozostałości mają kształt romboedryczny („jednoskośny” lub najgęstsze upakowanie agregatów, próbki 1a do 8a, ryc. 2). Można to najlepiej zaobserwować w próbkach B/R-3a i B/R-4a. Próbkę o większym stężeniu, seria a, mieszane przez 15 min przy 5000 obr/min i przechowywane przez różne okresy czasu (próbka B/B-9a przechowywana przez 3 miesiące, próbki B/B-10a do 12a przechowywane ok. 1 tygodnia) wykazują bardziej regularne kształty zarówno podczas suszenia (ryc. 2a), jak i w stanie wysuszonym (ryc. 7). Obserwacja ta jest zgodna z regularnym sześciennym ziarnem (lub wnąką po nim), wykrytym za pomocą SEM w próbce B/B-9a oraz w próbce B/B-9b (800°C), patrz ryc. 7. Te różne kształty suchych pozostałości mogą odzwierciedlać mikrostrukturę, a mianowicie: albo a) układ heksagonalny agregatów o najgęstszym upakowaniu, albo b) sieć sześcienną centrowaną na powierzchni.

Pozostałości po suszeniu zawiesin nie przechowywanych (seria 0), a przygotowywanych przez mieszanie 5 min przy 2000 obr/min, tzn. próbki B/R-1 do 3 i próbki B/B-5 do 7, miały kształt płaskich wafelków o podwyższonych ściankach i o grubości oraz regularności cylindrycznego kształtu wzrastającej ze stężeniem. Przy niskim stężeniu i niskiej energii mieszania cząstki nie ulegają delaminacji, są one grube i sztywne i wykazują małą zdolność do tworzenia kłaczków (patrz SEM próbki B/R-2, ryc. 7). Podczas suszenia cząstki tworzyły agregaty o dużej gęstości oraz skompromowane ziarna nowych faz krystalicznych, przypuszczalnie zeolitu w obrębie struktury kłaczkowej. Przy wyższej energii mieszania (7000 obr/min. próbka B/R-4) z cienkich delaminowanych cząstek tworzyła się struktura kłaczkowa z makroporami oraz obserwowano tworzenie się i występowanie ziarn zeolitów o luźnej strukturze. Kształt tych ziarn i kształt agregatów był podobny do kształtu wysuszonej pozostałości („jednoskośny”, patrz ryc. 7).

Próbki zawieszin przechowywanych przez dłuższy okres czasu wykazywały podczas suszenia albo kształt ściętego stożka, (ryc. 2, 1f do 8f, próbki o stężeniu 4% do 6%), albo przy wyższych stężeniach 6% do 8% i wyższych energiach mieszania były one popękane i pokryte białawym nalotem, (ryc. 2f), próbki B/B-9f do 12f. Próbka B/B-10f już podczas suszenia, a niektóre inne próbki po wysuszeniu podzieliły się na trzy równe części (przypuszczalnie heksagonalne agregaty, takie jak obserwuje się czasem makroskopowo *in situ*).

Objętość wysuszonej pozostałości wzrasta z czasem przechowywania zawiesiny (i z temperaturą suszenia, porównaj serię 0 i f, ryc. 7). Jest to przypuszczalnie powodowane stopniową delaminacją cząstek, tworzeniem struktury kłaczkowej, agregacją kłaczków i tworzeniem przez nie regularnych układów symetrycznych.

Stwierdzono bowiem, że zarówno mieszanie o wysokiej energii, jak i przechowywanie albo powoduje albo ułatwia delaminację cząstek, a tym samym zwiększa sorpcję wody, ponieważ wiąże się ze zwiększeniem zewnętrznej powierzchni właściwej, zmniejszeniem grubości cząstki i zwiększeniem liczby cząstek. Okazuje się, że przy danej energii mieszania można stwierdzić krytyczne stężenie, przy którym sorpcja wody jest najwyższa, a szybkość suszenia najniższa. Ma to miejsce przy stężeniu 5% i 2000 obr/min w próbkach B/R-2f i B/B-6, przy stężeniu 6%, 2000 obr/min w próbkach B/B-7a i B/B-7f oraz przy stężeniu 7%, 5000 obr/min w próbkach B/B-10a do d, patrz ryc. 6.

Spękanie próbek B/B-10a do d (7%, 5000 obr/min, 15 min), występujące zawsze podczas suszenia, nie powodowały wzrostu szybkości suszenia, lecz były raczej związane z jej zmniejszeniem, a może nawet przez to spowodowane. A więc zarówno spękania, jak i zmniejszenie szybkości suszenia mogą być wywołane tą samą przyczyną, a mianowicie znacznymi siłami odpychania. Te siły odpychania wiążą się przypuszczalnie z dużą ilością struktury równoległej, sprzyjającej delaminacji cząstek (którą można było mierzyć testem sorpcyjnym, WSTest). Taka delaminacja w zawieszinie jest związana ze zmniejszeniem odległości między cząstkami, ponieważ ich liczba i ich powierzchnia właściwa rośnie, zaś szybkość suszenia maleje. Istotnie we wszystkich tych próbkach B/B-10a do d o stężeniu 7% oznaczono zwiększoną sorpcję (ryc. 6), natomiast nie stwierdzono tego w próbce B/B-10f: w tej próbce, przechowywanej przez 8 miesięcy, miały przypuszczalnie miejsce jakieś procesy porządkujące strukturę (agregacja cząstek, klastrowanie, kłaczkowanie, tworzenie struktury o charakterze paragonitu i dużych wymiarach lub interkalacja krzemionki w przestrzeniach międzypakietowych). Procesy te zapobiegały delaminacji struktury równoległej przy badaniu sorpcji, zwiększając energię aktywacji tego procesu.

Struktura równoległa może być obecna w postaci oddzielnych ziarn, co stwierdzono zarówno w zawieszinie bentonitu Brebent, jak i Berkent, lecz może ona również akumulować na powierzchni suszonej zawiesiny Berkent, tworząc w stanie wysuszonym białawy nalot, obserwowany w seriach e oraz f, przy czym jego ilość wzrastała ze wzrostem stężenia zawiesiny i z czasem jej przechowywania. Może to być związane ze stopniowym wzrostem delaminacji. Ta struktura równoległa na powierzchni wykazuje wysoką sorpcję wody, sięgającą 90% przy $p/p_0 = 0,95$ i zawiera ona więcej Na_2O (7,64%) niż wewnętrzny rdzeń (4,45%, próbka prażona w 800°C). Nie zmienia ona barwy przy ogrzewaniu do 800°C, gdy wewnętrzny rdzeń wykazuje barwę ciemnobrunatną.

W próbce suszonej wkrótce po przygotowaniu (B/R-2V, SEM, ryc. 7) ziarna struktury równoległej są nieregularne.

Z czasem wykazują one znaczne bardziej regularne kształty, np. sześciennie lub heksagonalne (romboedryczne), co można obserwować porównując zdjęcia SEM próbki B/B-9, nie przechowywanej, próbki B/B-9a, przechowywanej przez 3 miesiące i próbki B/B-9b, przechowywanej przez ok. 5 miesięcy.

Z regularnym kształtem ziarn związane jest najprawdopodobniej ich regularne rozmieszczenie w przestrzeni w postaci sieci agregatowo-ziarnowej z wakancjami.

PODSUMOWANIE

Dla osiągnięcia stanu równowagi (bilansu sił wewnętrznych) układ woda–ił (zawiesina) rozdziela się na dwie lub trzy fazy o strukturze równoległej, klastrowej i kłaczkowej z makroporami, przy czym proces ten przebiega w odpowiednim czasie.

Struktura równoległa wykazuje zmniejszoną szybkość suszenia, a w stanie nie ograniczonym przestrzennie sorpcja wody przez nią po wysuszeniu w 110°C również przebiega w czasie, osiągając znaczne wartości z powodu delaminacji.

Tak więc podczas przechowywania zawiesiny występuje: 1) stopniowa delaminacja cząstek; 2) rozdział na makropory i różne fazy mikrostrukturalne (równoległa, klastrowa, kłaczkowa); 3) tworzenie agregatów (ziarn) o stopniowo zwiększającej się regularności kształtu; 4) tworzenie mniej lub bardziej regularnej „sieci agregatowo-ziarnowej”, analogicznej do trójwymiarowego kryształu, a zawierającej wakancje w postaci makroporów. Procesy agregacji powodują wzrost przyciągania między agregatami, ponieważ siły van der Waalsa rosną ze wzrostem oddziałujących ciał. To powoduje wzrost lepkości (2) i szybkości suszenia z czasem przechowywania. Takie procesy agregacji mogą występować również w układach koloidalnych żywych organizmów i powodować ich starzenie się.

Różne formy mikrostruktury sprzyjają tworzeniu się różnych nowych faz krystalicznych (skaleń, paragonit, zeolity); Čičel i Kranz (1) stwierdzili na podstawie krzywych DTA tworzenie się wysokotemperaturowych faz w bentonicie, poddanym długotrwałemu mieleniu wibracyjnemu. Zawiesziny o niższym stężeniu i wyższej energii mieszania mogą zachowywać się podobnie do zawieszin o wyższym stężeniu i niższej energii mieszania.

LITERATURA

1. Čičel B., Kranz G. – Mechanism of Montmorillonite Structure Degradation by Percussive Grinding. *Clay Minerals* 1981 Vol. 16.
2. Jefferis S.A. – Effects of Mixing on Bentonite Slurries and Grouts. ASCE Conference, Grouting in Geotechnical Engineering, February 1982.
3. Keeling P.S., Kirby E.C., Robertson R.H. S. – Moisture Adsorption and Specific Surface Area. *Trans. a. J. Brit. Cer. Soc.* 1980 Vol. 79 No. 2.
4. Stępkowska E.T. – Sorption Properties of Consolidated and Compressed Clays. *Proc. 6th Intern. Clay Conf., Oxford 1978. Developments in Sedimentology* 1978, Vol. 27. Elsevier.
5. Stępkowska E.T. – Study in Physics of Clay Behavior. *Arch. Hydrotechniki* 1982 nr 4.
6. Stępkowska E.T. – The Influence of Microstructure on Thermal Behaviour of Bentonite. *7th Intern. Conf. on Thermal Analysis (7th ICTA)* Kingston, Ontario, Canada, August 1982.

SUMMARY

In the study of microstructure of bentonite (smectite) slurries used in Civil Engineering for excavation of narrow trenches, the drying test (DTest), water sorption test (WSTest), TG, SEM and XRD were applied and interpreted by a physical model of clay behaviour. Three forms of microstructure were found (parallel, cluster and flocculated). Their relative quantities depend on particle delamination (measured by WSTest). Aggregation processes influence the viscosity, the drying rate of the slurry, the water sorption and the shape of the dried residual.

РЕЗЮМЕ

При исследовании взвесей бентонита (смектита) применяемых в строительстве при изготовлении узко-пространственных выемок применялись: тест сушки (ДТест), сорбционный тест (ВСТест), термогравиметрия (ТГ) сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), а также дифракция лучей X (ХРД). Результаты этих исследований были интерпретированы на основании физической модели поведения глин. Выделены три формы микроструктуры (параллельная, кластеровая и клочковая). Их относительное количество зависит от деланации частиц, которая измеряется методом ВТест. Процессы агрегирования оказывают влияние на вязкость, скорость сушки, сорбцию воды и на форму сухого остатка.