

WPLYW MIKROSTRUKTURY NA ZMIANY TERMICZNE W BENTONICIE*

UKD 553.611.6.086:537.533.6:536.032.3

Dla inżynierskiej charakterystyki gruntów spoistych (zawierających minerały ilaste) oraz dla szacowania oddziaływań fizycznych dalekiego zasięgu między elementami mikrostruktury opracowano test sorpcyjny (6, 7) polegający na badaniu sorpcji lub retencji wody w różnych warunkach względnej prężności pary wodnej ($p/p_0 = 0,5; 0,95$ i $1,0$ w kolejności podanej lub odwrotnej) oraz na ogrzewaniu w różnych temperaturach ($110^\circ\text{C}, 220^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}$). Badania te wykonywano na próbkach monomineralnych i naturalnych gruntów spoistych. Badano próbki proszkowe oraz suszone bez rozdrabniania, jak również próbki poddane różnej obróbce mechanicznej (konsolidacja, ścinanie, przerobienie itp.; 10, 11).

Stwierdzono, że obróbka mechaniczna ma wpływ na sorpcję wody i zachowanie się termiczne ilów monomineralnych oraz naturalnych. Naprężenia przekraczające $0,2$ do $0,4$ MPa mogą spowodować wzrost temperatury dehydratacji i dehydroksylacji oraz wzrost całkowitej straty wagi przy ogrzewaniu. Stwierdzono również osobliwe zachowanie bentonitu Kuźmice ścinanego przy $\sigma_3 = 0,05$ MPa i $0,25$ MPa (co koreluje odpowiednio z ciśnieniem odpychania warstw dyfuzyjnych i ciśnieniem przyciągania Londona – van der Waalsa).

W próbkach różnych ilów zaobserwowano wzrost temperatury dehydratacji po poddaniu próbki suszeniu w 110°C i sorpcji wody przy względnych prężnościach pary wodnej kolejno $p/p_0 = 0,5, 0,95$ i $1,0$. Jeżeli próbki powietrze suche sorbowały i desorbowały wodę przy malejącej p/p_0 , to temperatura dehydratacji ulegała obniżeniu.

W artykule niniejszym opisane zostaną badania mikrostruktury zawiesin bentonitowych, obejmujące również ich zachowanie termiczne. Badania te opierały się na pewnych założeniach semi-teoretycznych, semi-empirycznych, a mianowicie: układ woda – il dąży do spełnienia warunków równowagi, gdy całkowita energia oddziaływania między elementami strukturalnymi osiąga minimum lub maksimum, bądź przeważa odpychanie. W obu przypadkach sumaryczne ciśnienie oddziaływania między elementami strukturalnymi (przyciąganie i odpychanie), czyli pochodna całkowitej energii oddziaływania względem odległości jest równa zeru lub przeważa odpychanie. (Obliczenia ciśnienia jako funkcji odległości przedstawione są w pracach Ottewill – 4, van Olphen – 3, Stępkowska – 5).

Warunek ten można osiągnąć przez zmianę następujących parametrów: 1) zmiana odległości między cząstkami (elementami strukturalnymi) przez zmianę a) wilgotności, b) zawartości wody makroporów, c) grubości cząstek, a więc ich powierzchni właściwej (delaminacja lub kolapsacja), 2) procesy agregacji, które zwiększając rozmiary elementów mikrostrukturalnych zwiększają przyciąganie między nimi, 3) rozdział układu na dwie lub trzy fazy mikrostrukturalne (struktura równoległa, klastrowa, kłaczkowa), odpowiadające albo minimum, albo maksimum na krzywej energii całkowitej względem odległości.

Równowaga musi istnieć również pomiędzy siłami wewnętrznymi a zewnętrznymi obciążeniami i ciśnieniem wody w porach. Jeżeli przeważa odpychanie przy braku obciążenia zewnętrznego, to musi ono być równoważone przez ujemne ciśnienie wody w porach (o charakterze ciśnienia osmotycznego). Wszystkie wymienione zjawiska zostały stwierdzone lub zmierzone zarówno w naturalnym układzie woda – il, jak i w zawiesinach bentonitowych (literatura cytowana).

W niektórych próbkach zawiesin bentonitowych stwierdzono różnorodność zabarwienia próbki suszonej w 45°C i ogrzewanej do 800°C , zależnie od sposobu przygotowania próbki i czasu przechowywania. Podjęto więc pewne badania w tym kierunku, których część zostanie przedstawione poniżej.

MATERIAŁY I METODY

Przygotowano kilkanaście zawiesin dwu handlowych bentonitów sodowych (Brebent, B/R, produkowany z ilu z Oxfordu oraz Berkbent, B/B, produkowany z ilu z Woburn). Przygotowano zawiesiny o różnym stężeniu przy różnych energiach mieszania i różnych czasach mieszania (stężenia w g powietrze suche proszku na 100 g wody).

Próbki oznaczano w sposób następujący:

B/R – 1 do 4 : 4%, 5%, 6% 2000 obr/min i 5%, 7000 obr/min, 5 min.

B/B – 5 do 8 : 4%, 5%, 6%, 2000 obr/min i 5%, 7000 obr/min, 5 min.

B/B – 9, 10, 12 : 6,6%, 7,5%, 8,7%, 5000 obr/min, 15 min.

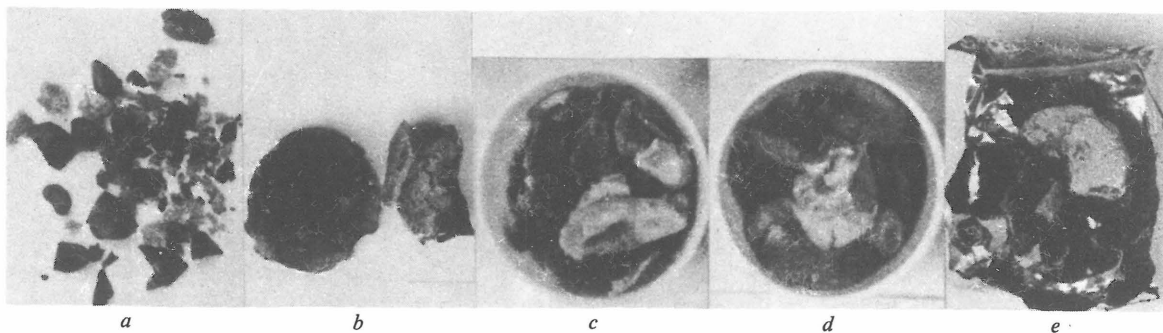
Zawiesiny te były badane po różnym okresie przechowywania, tzn. 0, 2, 3,5, 4,5 i 8 miesięcy odpowiednio w seriach 0, a, b, d, e oraz f; zawiesina 9 była przechowywana o 1 miesiąc dłużej, a 10 i 12 o ok. 2 miesiące krócej od czasu podanego wyżej. 80 g zawiesiny umieszczano w cylindrycznych zbiornikach ($\phi = 5$ cm, $h = 5$ cm, posmarowane wewnątrz smarem silikonowym w celu uniknięcia przywierania zawiesiny do ścian naczynia) i suszono w temperaturze 45°C przy cyrkulacji powietrza (z wyjątkiem serii 0, którą suszono przy 18°C i wadze początkowej 50 g). Podczas suszenia notowano zmiany wagi w czasie, przy czym wykryto wpływ sposobu przygotowania zawiesiny na szybkość suszenia – dG/dt (prawdopodobnie zależnie od przewagi przyciągania lub odpychania; 12).

Próbki poddano badaniu sorpcji wody oraz ogrzewaniu statycznemu (lub derywatograficznemu):

– seria 0 oraz a (czas przechowywania odpowiednio 0 i 2 miesiące): ze środka próbki zeskrobano nożem wiórki i umieszczono w pojemnikach aluminiowych. Przechowywano je kolejno przy $p/p_0 = 0,5$ i $0,95$, suszono w 110°C przez jeden dzień, przechowywano ponownie przy $p/p_0 = 0,5$ i $0,95$ i ogrzewano przy $110^\circ\text{C}, 220^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}$ i 800°C (4 godz.).

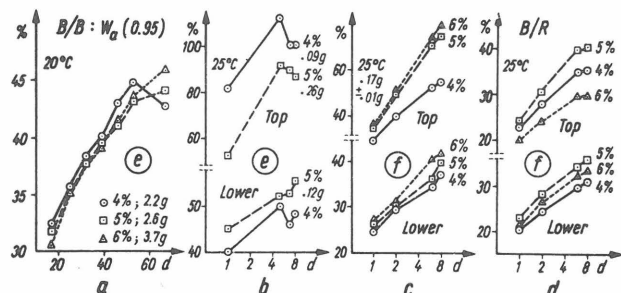
Stwierdzono wpływ wielkości próbki i czasu badania sorpcji na wyniki tego badania (ryc. 3), co wskazuje na delaminację: sam proces sorpcji kończy się po ok. 20 min (1). W próbkach suszonych w 45°C (seria a) i ogrzewanych do 800°C wystąpiła różnica koloru pomiędzy poszczegół-

* Artykuł przygotowany został na 7 Międzynarodową Konferencję Analizy Termicznej (ICTA) w Kingston (Ontario, Kanada), która odbyła się 22 – 28 sierpnia 1982 r.



Ryc. 1. Zmienność koloru spowodowana strukturą równoległą (jasna) oraz strukturą klastrową lub klaczkową (ciemna): a-d - próbki ogrzewane przy 800°C przez podany okres czasu, e - próbka po suszeniu w 45°C i po sorpcji wody

Fig. 1. Change in colour due to parallel structure (light) and cluster or flocculated structure (dark): a-d - heated at 800°C for the time indicated, e - after drying at 45°C and water sorption



Ryc. 2. Sorpcja wody przy $p/p_0 = 0,95$ zawieszin suszonych przy 45°C, seria e oraz f (a) całkowita pozostałość po suszeniu, (b-d) warstwa powierzchniowa górna (top) i warstwa niższa (lower). Należy zauważyć zmianę sorpcji z czasem przechowywania zawiesziny (e - 5 miesięcy, f - 8 miesięcy) oraz z wielkością próbki (e) 2000 obr./min., 5 min. Ryc. 3. Fig. 3

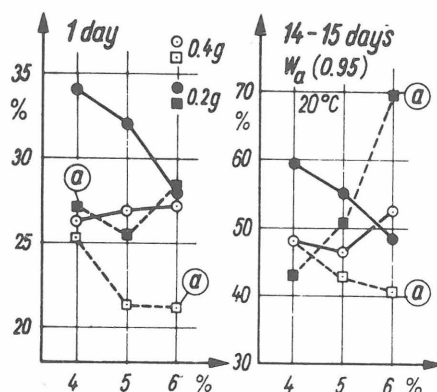


Fig. 3. Wpływ temperatury suszenia (\circ oraz \bullet 18°C; \square oraz \blacksquare 45°C) i wielkości próbki (\circ oraz \square 0,4 g i \bullet oraz \blacksquare 0,2 g); B/B, 2000 obr./min., 5 min

Fig. 2. Water sorption at $p/p_0 = 0,95$ of slurries dried at 45°C, series e and f (a) total residual, (b-d) top layer and lower layer. Note the change in sorption with storing time (e: 5 months, f: 8 months) and sample size (e) 2000 RPM, 5 min

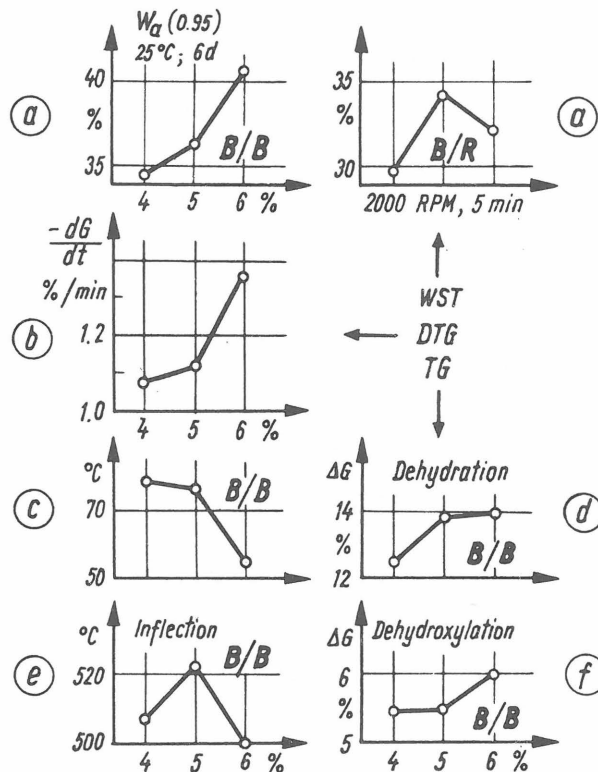
Fig. 3. Influence of drying temperature (\circ and \bullet 18°C; \square and \blacksquare 45°C) and of sample size (\circ and \square 0,4 g; \bullet and \blacksquare 0,2 g) B/B; 2000 RPM, 5 min.

nymi wiórkami (brązowe i żółte, ryc. 1a). Wiórki w próbkach, suszone powietrznie wkrótce po przygotowaniu zawiesziny (przy 18°C), seria 0, nie wykazywały różnic koloru (ryc. 8a).

- seria b (czas przechowywania ok. 3,5 miesiąca): całą pozostałość wysuszoną w 45°C poddano ogrzewaniu statycznemu przy 110°C, 220°C, 400°C pozostawiono na 14 dni przy $p/p_0 = 0,5$ i ogrzano ponownie przy 110°C, 220°C, 400°C i 800°C (1 godz.); tab., ryc. 1c, ryc. 8.

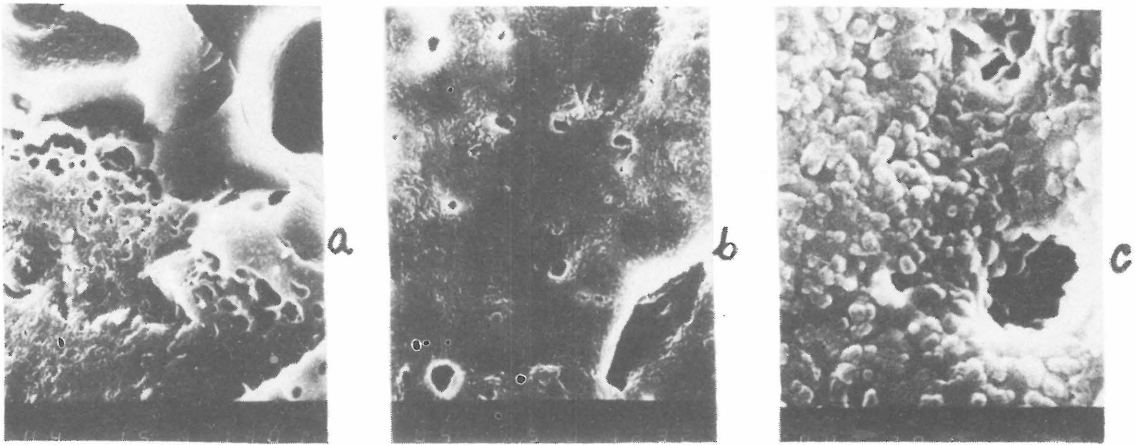
- seria d (czas przechowywania ok. 4 miesiące): całą pozostałość wysuszoną w 45°C poddano ogrzewaniu statycznemu przy 110°C, 220°C, 400°C i 800°C (18 godz.); tab., ryc. 1b, d, ryc. 8. Próbki zawieszin B/B ogrzewane przy 800°C zarówno przez 1 godz. (seria b), jak i przez 18 godz. (seria d) wykazywały dwa różne kolory, tzn. żółtokremową powłokę zewnętrzną i brązowe wewnętrzne jądro (nie zaobserwowano tego w próbkach B/R). Obie części próbek B/B - 9b i B/B - 9d ogrzewane do 800°C zbadano na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) oraz zbadano ich skład chemiczny w próbce B/B - 9b (na Wydziale Anatomii i na Wydziale Geologii King's College London), patrz ryc. 7-9.

- seria e (czas przechowywania ok. 5 miesięcy): całą pozostałość po suszeniu w 45°C poddano badaniu sorpcji wody przy $p/p_0 = 0,5$ i $0,95$ przy 25°C (na niektórych próbkach zaobserwowano biały nalot, ryc. 1e) wysuszone je w 110°C i zmierzono ponownie sorpcję wody: 1) całej wysuszonej pozostałości, 2) górnej warstwy powierzchniowej 0,1 do 0,3 g oraz niższej warstwy 0,12 g w próbkach B/B - 5 i B/B - 6, patrz ryc. 2.



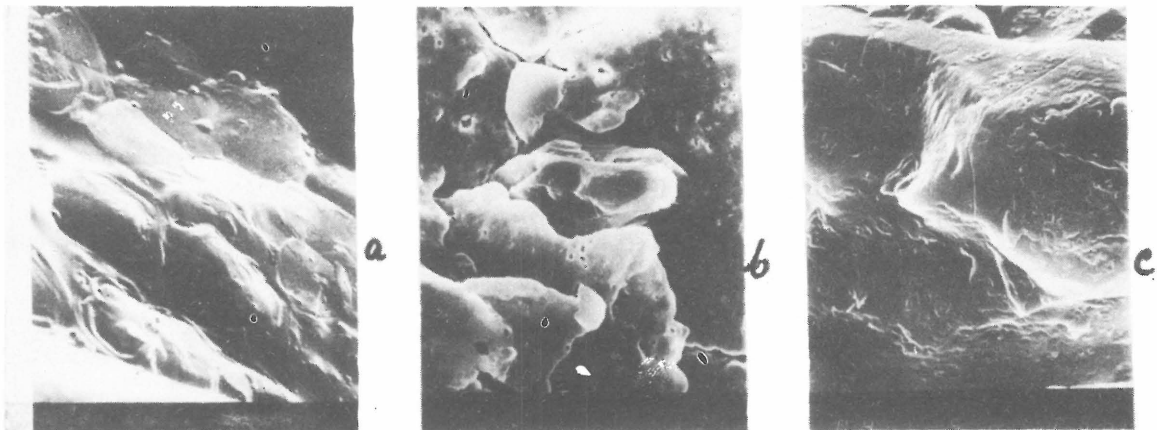
Ryc. 4. Sorpcja wody oraz właściwości termogravimetryczne (Du Pont 1090) zawieszin suszonych przy 45°C seria f

Fig. 4. Sorption and TG properties (Du Pont 1090) of slurries dried at 45°C; series f)



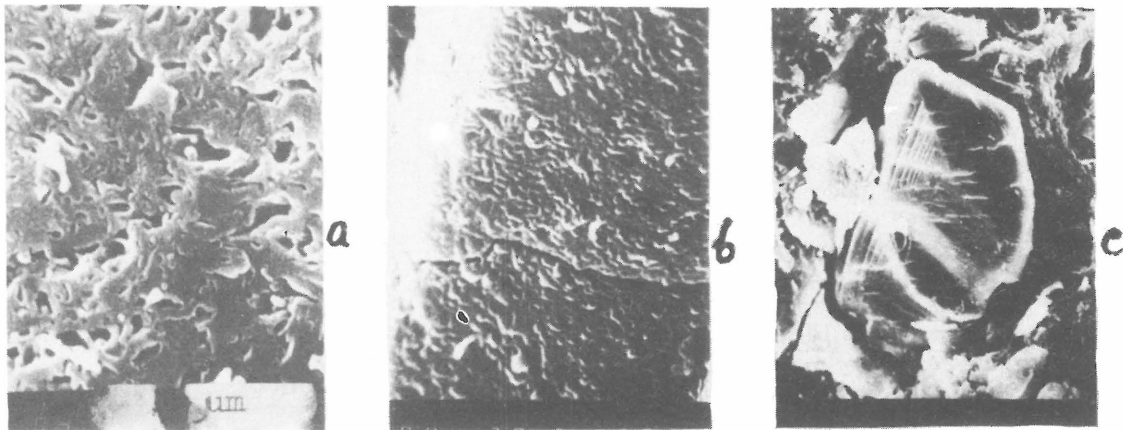
Ryc. 5. (a) obszar graniczny między skorupą a rdzeniem (B/B – 9b – 800°C – 1 h), (b) struktura równoległa w zewnętrznej żółtej skorupie oraz (c) jej fragment (B/B – 9d – 800°C – 18 h). Szerokość zdjęcia (a) 67 μm , (b) 20 μm , (c) 3,3 μm

Fig. 5. (a) Boundary between crust and core (B/B – 9b – 800°C – 1 h), (b) parallel structure within the external yellow crust and (c) its detail (B/B – 9d – 800°C – 18 h). Picture breadth (a) 67 μm , (b) 20 μm , (c) 3,3 μm



Ryc. 6. Możliwość powstawania skalenia wewnątrz struktury równoległej zewnętrznej żółtej skorupy (a) B/B – 9b – 800°C – 1 h, (b) B/B – 9d – 800°C – 18 h oraz fragment jej powierzchni (c). Szerokość zdjęcia (a) 20 μm , (b) 100 μm , (c) 10 μm

Fig. 6. Possible formation of feldspar within parallel structure of external yellow crust (a) B/B – 9b – 800°C – 1 h), (b) B/B – 9d – 800°C – 18 h, and detail of its structure (c). Picture breadth (a) 20 μm , (b) 100 μm , (c) 10 μm

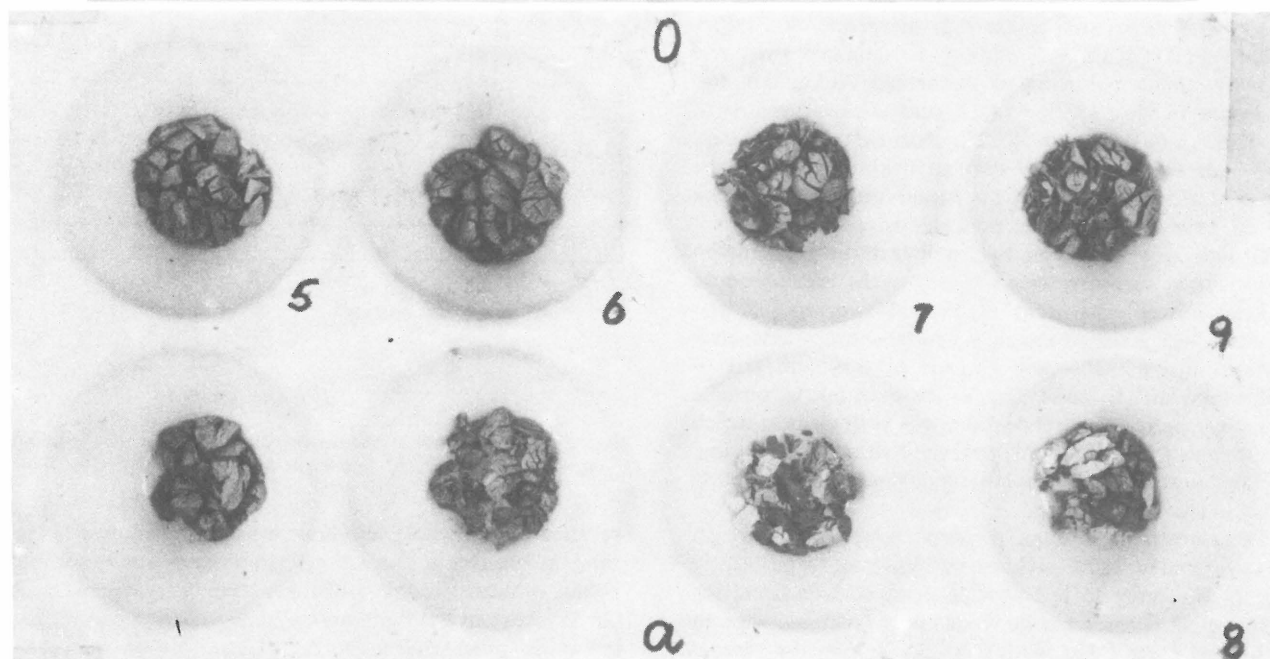
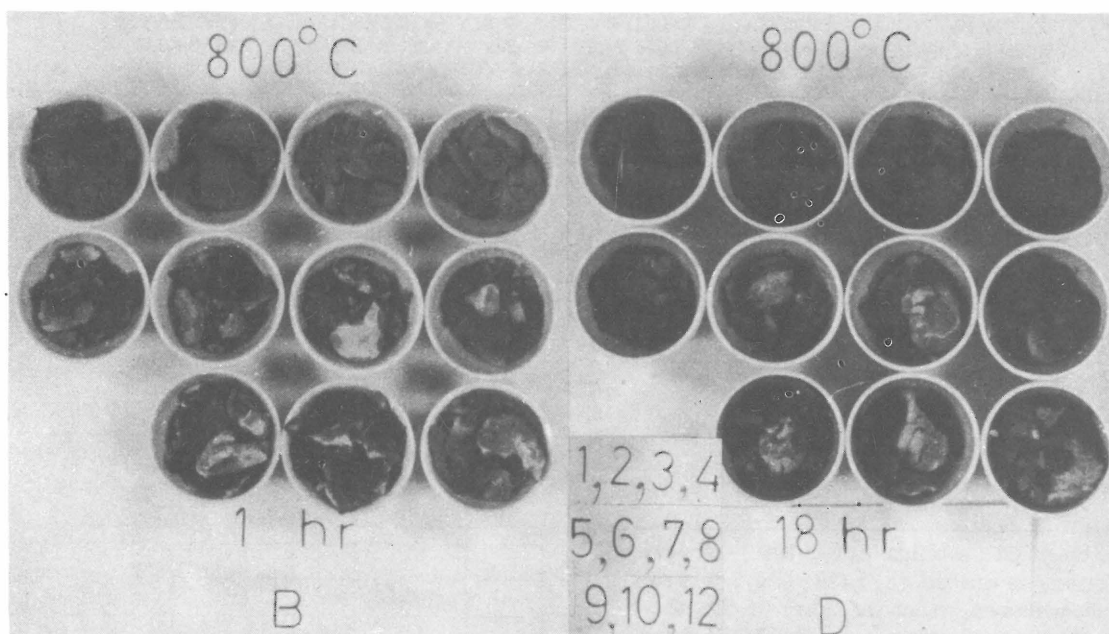


Ryc. 7. Przykład częściowo stopionej struktury klastrowej w brązowym rdzeniu próbki B/B – 9b – 800°C – 1 h (a) oraz powierzchnia (b) ziarna skalenia (c) o charakterystycznym zbliżeniu, B/B – 9d – 800°C – 18 h). Szerokość zdjęcia (a) 3,3 μm , (b) 3,3 μm , (c) 200 μm

Fig. 7. Example of partly molten clusters structure in brown core of B/B – 9b – 800°C – 1 h (a) and surface (b) of the feldspar grain (c) formed within the cluster structure B/B – 9d – 800°C – 18 h, (a) 3.3 μm , (b) 3.3 μm , (c) 200 μm

– seria f (czas przechowywania ok. 8 miesięcy): górna warstwa powierzchniowa i niższa warstwa wszystkich próbek (0,16 do 0,18 g po wysuszeniu w 110°C) zostały poddane badaniu sorpcji wody przy $p/p_0 = 0,95$ i 25°C.

Wykonano analizę termogravimetryczną próbek B/B – 5f, B/B – 6f i B/B – 7f na derywatografie firmy Du Pont 1090 (P. Breuer z uniwersytetu w Heidelbergu, dzięki uprzejmości prof. W. Eysel); ryc. 2 i 4.



Ryc. 8. Próbkki ogrzewane przy 800°C, seria 0, seria a, seria b i d

Fig. 8. Samples heated at 800°C, series 0, a, b and d.

DYSKUSJA

Porównanie wyglądu zewnętrznego próbek ogrzewanych przy 800°C (ryc. 8) wskazuje, że ilość skorupy zewnętrznej o niezmiennym, kremowo-żółtym kolorze rośnie ze wzrostem stężenia zawiesiny (porównaj B/B – 5, B/B – 6, B/B – 7), ze wzrostem energii mieszania (porównaj B/B – 5 i B/B – 7), ze wzrostem czasu przechowywania lub temperatury suszenia. Te same parametry powodują delaminację cząstek włókowych w zawieszynie, co można badać przez pomiar sorpcji wody (12, ryc. 2 i 3), oraz wzrost ilości białego nalotu na powierzchni próbki suszonej w temperaturze 45°C, co można było nawet lepiej obserwować po sorpcji wody i suszeniu w temperaturze 110°C (ryc. 1e).

Proces mieszania przy określonym stężeniu może więc powodować zmniejszenie energii aktywacji, potrzebnej dla delaminacji cząstek, co wiąże się ze wzrostem sorpcji wody (B/R – 2, 5%, B/B – 7, 6%). Również temperatury dehydratacji i dehydroksylacji próbki B/B – 7, 6% są

obniżone w porównaniu z pozostałymi próbkami (ryc. 4), zaś strata wagi przy ogrzewaniu jest zwiększona, co jest zgodne ze wzrostem sorpcji tej próbki przy $p/p_0 = 0,95$ (ryc. 4).

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) zaobserwowano w obrębie zewnętrznej skorupy równoległe ułożenie cząstek prostopadle do powierzchni próbki (ryc. 5a i 6a), a więc zjawisko to nie jest spowodowane napięciem powierzchniowym zawiesiny w czasie suszenia, gdyż wtedy cząstki byłyby równoległe do powierzchni próbki. W obrębie brązowego wewnętrznego jądra badanych próbek zaobserwowano również małe żółte ziarna. Zawiesiny B/R nie wykazywały tendencji do tworzenia żółtej skorupy na zewnętrznej powierzchni. Za pomocą SEM stwierdzono jednak w próbce B/R – 2 (5%) duże wtrącenia o strukturze równoległej i o średnicy ok. 100 mikronów. Górna warstwa próbki B/R – 2f (5%) wykazała zwiększone właściwości sorpcyjne w porównaniu z pozostałymi próbkami (ryc. 2 i 4).

ZACHOWANIE SIĘ TERMOGRAWIMETRYCZNE PRZY OGRZEWANIU STATYCZNYM
PRÓBEK ZAWIESIN BENTONITOWYCH PRZECHOWYWANYCH PRZEZ 3,5 MIESIĄCA (b)
LUB 4 MIESIĄCE (d), SUSZONYCH PRZY 45°C

Próbka	Seria b				Seria d			Przygotowanie próbki		
	110°C – 110°C		220°C – 400°C – 800°C		110°C – 220°C – 400°C – 800°C					
B/R-P	–	0,85	0,48	4,65						
B/R-1	0,80	0,45	0,18	6,27	0,75	0,33	6,65	4%,	RPM	min
2	0,80	0,58	0,18	6,12	0,67	0,15	?	5%,	2000,	5
3	0,93	0,46	0,20	5,61	0,62	0,32	6,80	6%,	”	”
4	–0,25	0,69	0,48	6,28	0,58	0,26	7,72(?)	5%,	7000,	”
B/B-P	–	1,72	2,68	4,58						
B/B-5	1,46	0,45	0,31	6,82	0,85	1,00	7,86(?)	4%,	2000,	5
6	1,65	0,49	0,17	7,16	0,75	2,13	7,22	5%,	”	”
7	2,35	0,37	0,32	6,36	0,74	1,46	7,54	6%,	”	”
8	1,68	0,39	0,31	7,31	0,79	0,82	7,59	5%,	7000,	”
B/B-9	1,56	0,39	0,40	6,18	0,77	3,92	6,83	6,6%,	5000,	15
10	2,13	0,31	0,11	5,49	0,76	4,56	6,96	7,5%,	”	”
12	2,52	0,29	0,10	?	0,64	0,33	7,51	8,7%,	”	”

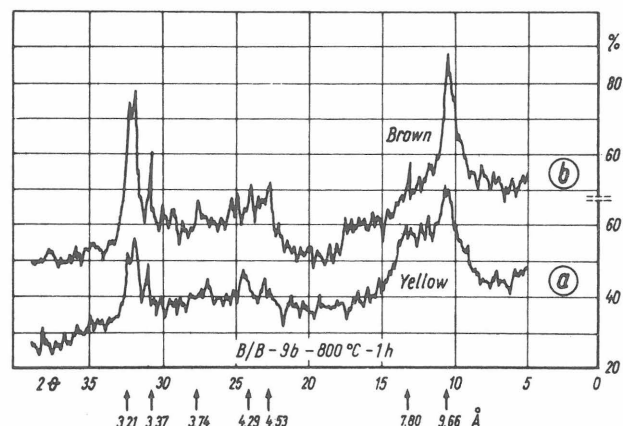
W zewnętrznej żółtej skorupie próbki B/B – 9b stwierdzono zwiększoną zawartość Na₂O (7,64% w porównaniu z 4,45% w wewnętrznym brązowym jądrze i 5,62% w wyjściowej próbce proszkowej ogrzewanej do 800°C). Różnice w całkowitej zawartości żelaza były niewielkie, tzn. odpowiednio Fe₂O₃ = 10,29%, 11,09% i 10,62% i były one porównywalne z różnicami w zawartości Al₂O₃, tzn. odpowiednio 14,64%, 15,2% i 14,3% oraz w zawartości SiO₂, tzn. 57,65%; 60,04% oraz 58,12%. Różnice te można przypisać bądź tworzeniu się w obrębie struktury równoległej fazy o strukturze podobnej do paragonitu, albo migracji soli do powierzchni próbki podczas suszenia.

Oba te zjawiska mogą być współzależne – zarówno migracja (tzn. wzrost stężenia soli sodowych), jak i obecność struktury równoległej mogą preferować tworzenie się paragonitu. Natomiast tworzenie się żółtej skorupy zewnętrznej musi być powodowane głównie przyczynami mikrostrukturalnymi: 1) żółte ziarna stwierdzono w obrębie brązowego jądra, 2) odrębne żółte wiórki obok brązowych stwierdzono w rozdrobnionej próbce wysuszonej zawiesiny, poddanej testowi sorpcyjnemu i podgrzewanej do 800°C (seria a, ryc. 1a).

Ta zewnętrzna skorupa w stanie powietrznie suchym lub wysuszona w 110°C wykazuje zwiększoną sorpcję wody (ryc. 2). Nie może to być wywołane tylko zwiększoną zawartością Na₂O (nawet szkło wodne po wysuszeniu w piecu nie sorbuje dużej ilości wody). Należy to przypisać raczej strukturze równoległej, przypuszczalnie utworzonej z małych cząstek, rozdrobnionych podczas mieszania i migrujących w czasie suszenia wraz z wodą porów do powierzchni próbki.

Badania SEM wskazują co następuje – w zewnętrznej żółtej skorupie utworzyły się zagęszczone bloki o powierzchni stopionej (może z powodu obecności rozpuszczalnych soli sodowych) i o strukturze równoległej. Struktura ta może przekształcać się w fazę paragonitową lub fazę podobną do paragonitu (ryc. 5 i 6), która może przekształcać się następnie podczas długotrwałego podgrzewania w skałen (prawdopodobnie sodowy, ryc. 6). Potrzebna energia może być dostarczana jako: 1) energia termiczna, 2) zmniejszenie energii oddziaływań międzycząstkowych (wzrost przyciągania) ze zmniejszeniem odległości między elementami mikrostruktury przy suszeniu. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że ziarna nowych faz głównie obserwowano na granicy dwu różnych mikrostruktur (np. pomiędzy strukturą klastrową a kłaczkową), gdzie można się spodziewać gradientu energetycznego.

W próbce nie ogrzewanej (suszonej w 45°C) stwierdzono za pomocą SEM przykłady ziarn zeolitu (związane głównie ze strukturą kłaczkową), płytek paragonitu (utworzonego



Ryc. 9. Dyfraktogramy zewnętrznej żółtej skorupy (a) oraz wewnętrznej brązowego rdzenia (b) próbki B/B – 9b – 800°C – 1 h

Fig. 9. XRD patterns of the external yellow crust (a) and the internal brown core (b) of sample B/B – 9b – 800°C – 1 h

ze struktury równoległej) oraz utwory skaleniowe (związane ze strukturą klastrową). Zaobserwowano również ziarna, przypuszczalnie złożone z tych wszystkich trzech faz krystalicznych. Podczas ogrzewania wszystkie te fazy mogą się przekształcać w skałen, co jest energetycznie możliwe nawet w temperaturze pokojowej przy wysokim pH i odpowiednim stężeniu krzemionki (2). Dyfrakcja promieni X (XRD) wskazuje na możliwość tworzenia się skalenia w czasie wysychania w temperaturze pokojowej zorientowanych próbek zawiesiny bentonitowej (B/B). Pewne dane wskazują na możliwość interkalacji krzemionki.

Struktura równoległa o gęstym upakowaniu oraz struktura paragonitu są nieprzepuszczalne dla atomów (cząstek) tlenu, co może być spotęgowane w przypadku topnienia powierzchniowego tych struktur i dlatego kolor nie może ulec zmianie z powodu utleniania żelaza. Białozółty kolor może być również wywołany przez równoległy układ cząstek (biały nalot na powierzchni zewnętrznej próbki suszonej w piecu, seria e, ryc. 1e). W bentonicie ze Zręcza Małego i w innych ilach stwierdzono różnice w kolorze po ogrzewaniu do 800°C, zależnie od rodzaju jonu wymiennego (dane nie publikowane): próbki ilu K wykazywały najjaśniejszy kolor (kollapsacja sieci), próbki ilu Mg wykazywały ciemniejszy kolor, zaś najciemniejsze (brązowe) były próbki ilu Na (przypuszczalnie największa delaminacja i tworzenie struktury kłaczkowej).

Wewnętrzny brązowy rdzeń próbek suszonych i ogrzewanych przy 800°C składał się głównie albo ze stopionej

(częściowo stopionej) struktury klastrowej lub ze struktury kłaczkowej: luźnej, serowatej o dużych okrągłych otworach. Można było również znaleźć ziarna o strukturze równoległej identycznej do struktury zewnętrznej żółtej skorupy.

Dyfraktogramy wskazują na możliwość występowania wyżej wymienionych minerałów w próbkach ogrzewanych (ryc. 9). próbka proszkowa wyjściowego bentonitu podgrzana do 800°C i rozrta w moździerz agatowym nie wykazała żadnej struktury krystalicznej w postaci pików na dyfraktogramach. Podczas ogrzewania statycznego przy 800°C dużych (kilkogramowych) próbek różnych ilów czasami stwierdzono niezwykle niską stratę wagi przy ogrzewaniu. Może to być związane z tworzeniem się nowych faz (np. skaień), stwierdzonych w tym opracowaniu. W próbce iłu londyńskiego w obszarze wrażliwym na osuwiska stwierdzono po ogrzewaniu do 800°C i 1200°C jaśniejsze pasma. Wskazywać to może na obecność obszarów o strukturze równoległej i zmniejszonej wytrzymałości na ścinanie (szczególnie w przypadku zmian wilgotności, tzn. podczas cykli suszenia i nawilżania).

Mikrostrukturalne przyczyny zmienności koloru ogrzewanej próbki mogą mieć praktyczne znaczenie, np. przy produkcji cegły lub przy badaniu właściwości osuwiskowych ilów.

LITERATURA

1. Keeling P.S., Kirby E.C., Robertson R. H. S. — Moisture Adsorption and Specific Surface Area. *J. Brit. Ceram. Soc.* 1980 79 (2).
2. Lippmann F. — Stabilitäts-beziehungen der Tonminerale. *N. Jb. Miner. Abh.* 1979 136 nr 3.
3. van Olphen H. — Clay Colloid Chemistry. Wyd. J. Wiley. 1977.
4. Ottewill R. H. — Particulate Dispersion. W: D.H. Everett, *Colloid Science*, V. I. Chemical Society, London 1973.
5. Stępkowska E. T. — Physics of shearing process in remolded bentonite with various exchangeable cations. *Arch. Hydrot.* 1977 z. 2.
6. Stępkowska E. T. — Test sorpcyjny i możliwość jego stosowania w badaniach naukowych i usługowych. *Ibidem* 1977 z. 3.
7. Stępkowska E. T. — Test sorpcyjny dla szacowania oddziaływań między cząstkami w mechanicznych gruntów. I Konferencja Krajowa „Minerały i Surowce Ilaste”, Bolesławiec, 1978, PAN Komisja Nauk Geologicznych, Warszawa 1979.
8. Stępkowska E. T. — Influence of Mechanical Processing on Thermogravimetric Behaviour of Natural Clays; *Thermal Analysis*, 6th ICTA, Bayreuth, Birkhäuser Verlag, 1980 v. 2.
9. Stępkowska E. T. — Study in Physical Theory of Expansiveness in Clays, 4th International Conference on Expansive Soils, ASCE, Denver Colorado, 1980 V. I.
10. Stępkowska E. T., Kaczyński R. — Właściwości sorpcyjne naturalnego iłu bentonitowego z Chmielnika, poddanego wysokim obciążeniom. *Arch. Hydrot.* 1980 z. 3.
11. Stępkowska E. T., Schalek D. — Vyskum pevnosti a struktury bentonitu. *Stavebnicky časopis SAV*, Bratislava 1981.
12. Stępkowska E. T., Jefferis S. A. — Study in Microstructures of Clay Slurries. 7th International Clay Conference, Italy, 1981.

Indications were obtained by SEM and other methods that in a bentonite slurry (sodium smectite) either flocs or clusters or parallel structure may form, depending on the stirring energy and storing time of the slurry, thus depending on particle interactions.

Thermal behaviour and water sorption depend as well on preparation of the slurry, thus they are related to microstructural features (Stępkowska and Jefferis, 1983).

On the external surface of samples of bentonite slurries dried at 45°C there was formed a crust of parallel structure. Its quantity was dependent on preparation of the slurry (concentration, stirring storing time energy). This structure indicated increased sorption properties. When heated at 800°C (1 hr or 18 hrs) this external crust did not change colour and indicated an increased Na₂O content (7.64% as compared to 5.62% in powder sample). By SEM of heated samples either parallel particle arrangement was shown or their fusion into a solid block. The internal core of the dried sample (4.45% Na₂O) assumed brown colour at 800°C and SEM indicated a much more open structure. This structure was formed either of partly fused clusters or of molten flocs which resulted in cheese-like structure with big circular holes.

SEM study of samples stirred at various stirring energy indicated that various types of microstructure result in formation of various minerals in heating: feldspar may form from cluster or parallel structure, zeolites may form from flocs and paragonite develops from parallel structure.

РЕЗЮМЕ

При помощи электровяжущей силы и других методов было установлено, что в взвеси бентонита (натриевый смектит) могут образоваться структуры: клочковая, кластеровая и параллельная, а их относительное количество зависит от энергии смешивания и времени хранения взвеси, то есть вероятно от междучастичных воздействий.

Поведение образцов при исследовании сорбции воды и при нагревании зависит также от способа приготовления взвеси и оно связано с микроструктурными формами (Стęпковска, Джефферис, 1983).

На внешней поверхности образцов бентонитных взвесей (Беркбент) высушенных в температуре 45°C образовалась внешняя корка с параллельной структурой. Её количество зависит от способа приготовления взвеси (концентрация, энергия смешивания, время хранения). Эта параллельная структура выказывала в поверхностном слое увеличенную сорбцию воды. При нагревании в температуре 800° (1 час или 18 часов) эта корка не изменяла своего цвета и выказывала увеличенное содержание Na₂O (7,64%) в сравнении с 5,62% в порошковом образце). Электродвижущая сила образцов нагреваемых до температуры 800°C выказала в них параллельную систему частиц или же они расплавились в однородный блок. Внутренний стержень высушенного образца (4,45% Na₂O) в температуре 800°C приобретал коричневый цвет, а электродвижущая сила выказывала обычно структуры с гораздо меньшим сгущением. Стержень был сформирован частично расплавленной кластеровой структурой или же расплавленной клочковой структурой с морфологией похожей на швейцарский сыр с большими круглыми отверстиями.