

Pseudo-niestabilność reologiczna zawiesin iłowo-cementowych

Pseudorheounstability of clay-cement suspensions

Słowa kluczowe: reologia, pseudoreoniestabilność, zawiesiny iłowo-cementowe

Keywords: rheology, pseudorheounstability, clay-cement suspensions

1. Wstęp

Wodne zawiesiny iłowo-cementowe wykazują nietypowe właściwości reologiczne, które nie dają się porównać z typowymi cieczami reostabilnymi, a nawet reoniestabilnymi. Jednak niektóre właściwości cieczy reostabilnych i reoniestabilnych można wykorzystywać do oceny zawiesin iłowo-cementowych (1-5).

Krzywe płynięcia i równania modeli typowych cieczy reostabilnych pokazano na rysunku 1 (6). Model Szulmana (6) stanowi uogólnienie wielu modeli reostabilnych cieczy, lecz wybór właściwego zależy od dopasowania punktów pomiarowych do warunków rzeczywistych.

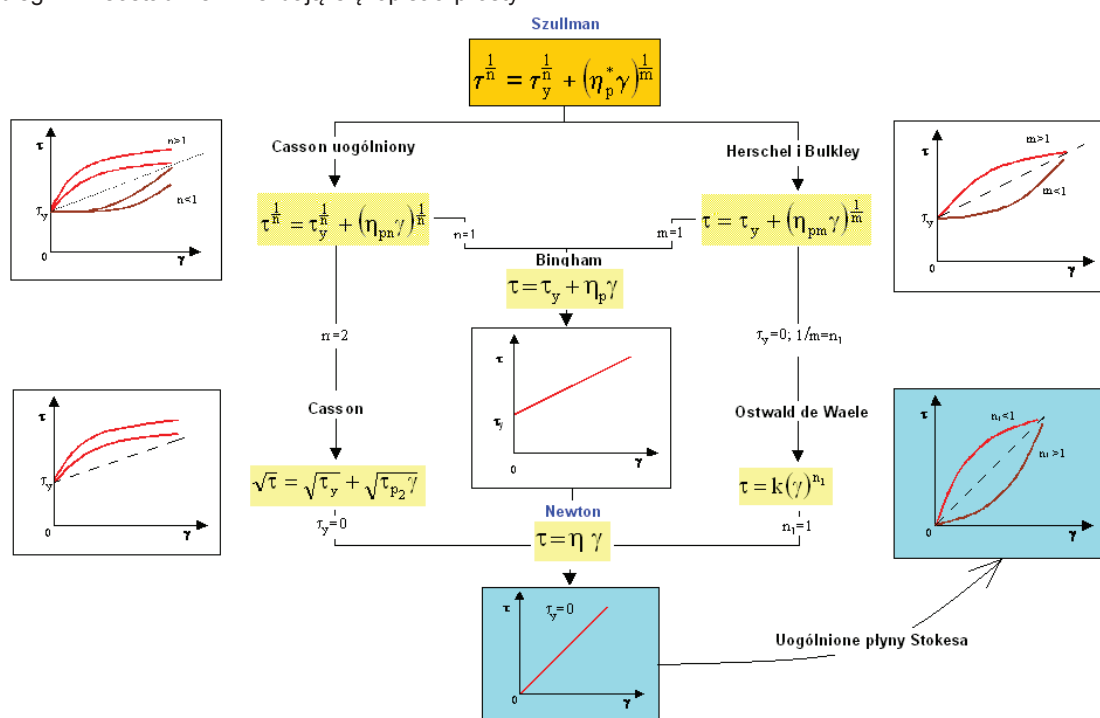
Krzywe płynięcia cieczy reoniestabilnych mają bardziej skomplikowany przebieg niż reostabilne i nie dają się opisać prostymi

1. Introduction

From the rheological point of view clay-cement suspensions in water exhibit specific properties that cannot be compared to the typical rheostable or even rheo-unstable fluids. However, some features of the rheostable and rheo-unstable fluids can be used to describe the clay-cement suspensions (1-5).

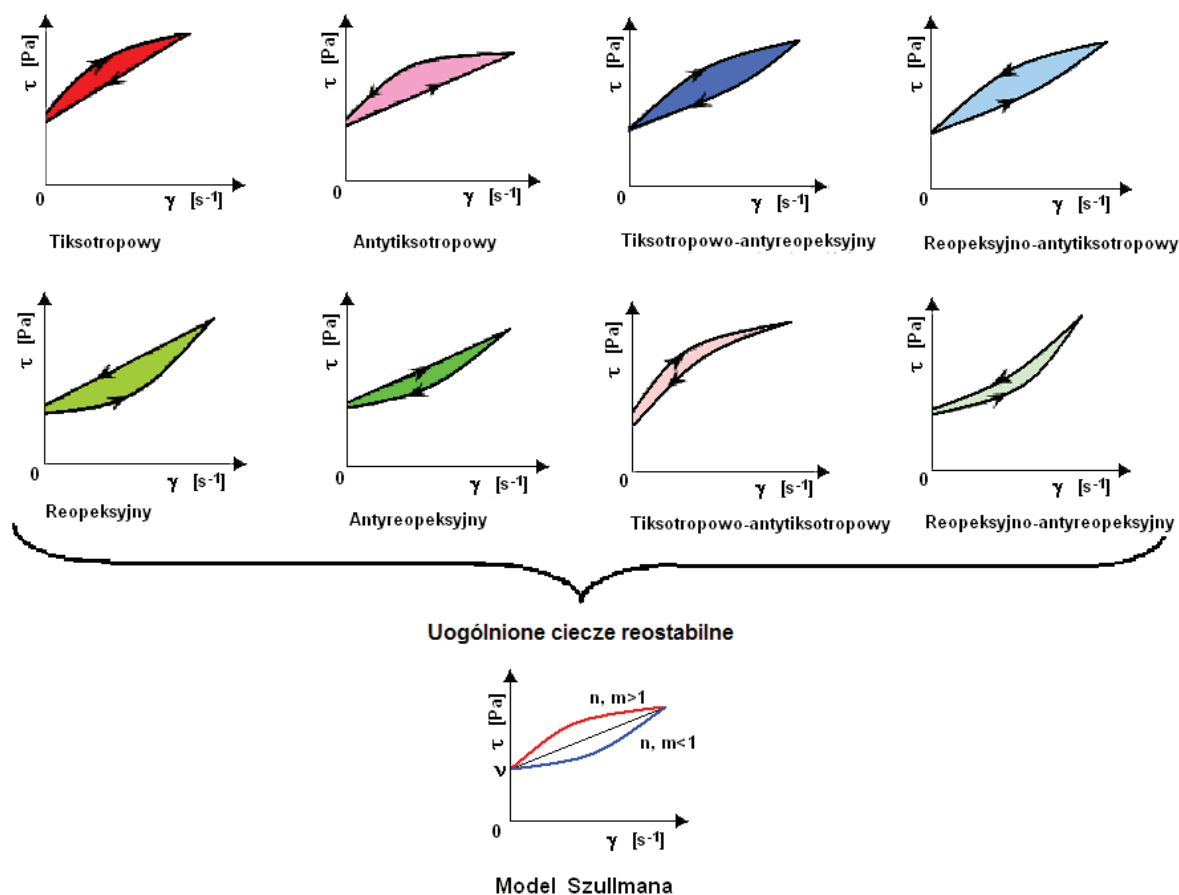
Flow curves and model equations of the typical rheostable fluids are shown in Fig. 1 [6]. Szulman's model (6) is a generalization of many rheostable fluids models, but the choice depends on the match of the measurement points of real condition.

The flow curves of the rheo-unstable fluids are more complicated than of the rheostable fluids and cannot be described by the simple mathematical formulas. Such flow curves are usually presented as



Rys. 1. Model Szulmana (6) jako uogólnienie wielu modeli cieczy reostabilnych.

Fig. 1. Szulman's (6) model as the generalization model of rheostable fluids.



Rys. 2. Krzywe płynięcia cieczy reoniestabilnych.

Fig. 2. Flow curves of rheo-unstable fluids.

wzorami matematycznymi. Krzywe płynięcia takich cieczy zwykle przedstawia się, jako zmianę naprężeń ścinania lub zmianę lepkości pozornej w funkcji gradientu szybkości ścinania. Krzywe płynięcia cieczy reoniestabilnych [tak zwane ciecze Boltzmana] uzyskane za pomocą reometrów, zazwyczaj wykazują pętlę histerezy, która związana jest z powstawaniem i niszczeniem struktury tiksotropowej.

Klasyfikacja pokazana na rysunku 2 opiera się na liniowości krzywych płynięcia przy wzrastającej lub zmniejszającej się szybkości ścinania (9, 10).

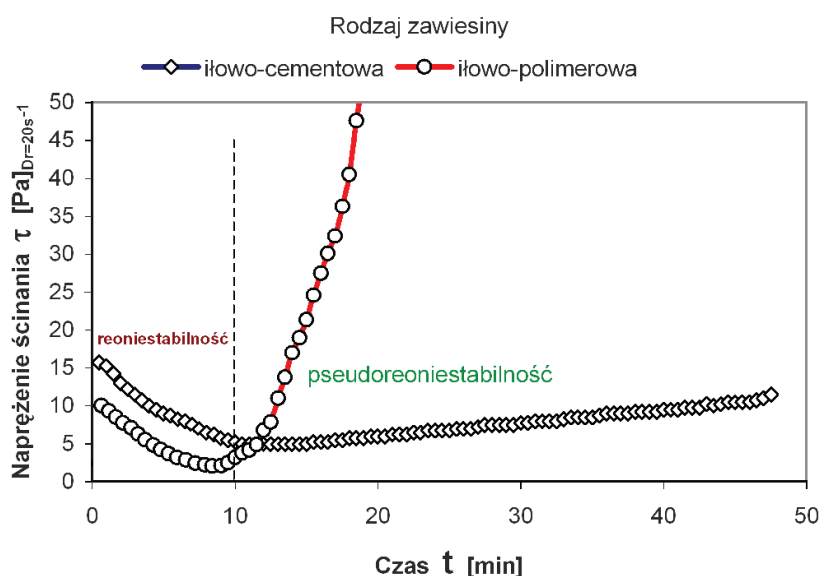
Krzywe płynięcia cieczy reoniestabilnych można przedstawić w postaci uogólnionego modelu cieczy reostabilnych, poprzez uśrednienie wartości punktów pomiarowych dla danej szybkości ścinania wykorzystując podane wcześniej modele matematyczne takich cieczy [rysunek 1] lub też w postaci krzywych równowagowych. Wówczas unika się typowego przebiegu krzywych zawiesin reoniestabilnych to znaczy wykazując tiksotropowość, reopeksyjność i można wówczas interpretować zmiany związane ze zmniejszeniem lub wzrostem lepkości plastycznej podczas ścinania, a przede wszystkim wyznaczyć granicę płynięcia lub dylatacji. Równocześnie właściwości reoniestabilne zawiesin ilowo-cementowych są bardzo ważne w przypadku ich stosowania, na przykład do poprawy właściwości gruntów metodą wtryskiwania.

a change in shear stress or a change of apparent viscosity as a function of the shear rate gradient. Rheometer flow curves of the rheo-unstable fluids [i.e. the Boltzmann's fluids] usually exhibit the hysteresis loops, which is linked with the formation and destruction of the thixotropic structure.

The classification shown in Fig. 2 is based on the linearity of curves with an increasing or decreasing shear rate (9,10).

Flow curves of rheo-unstable fluids can be generalized to the flow curves of rheostable fluids by averaging the measurement points at a given shear rate, applying the pre-defined mathematical models [Fig. 1]. Then, the typical properties of rheo-unstable fluids, such as thixotropy and rheopexy, are lost. Thus the decrease of plastic viscosity during shearing and, above all, the yield stress value or dilatancy can be determined. Meanwhile, the rheo-unstable properties are extremely important for the application of clay-cement suspensions, especially during injection for increasing the ground properties by this process.

The clay suspensions present frequently the thixotropy behaviour consisting in suspension thickening, which then behaves as semi-rigid material "a jelly", which is caused by the skeleton formed of submicroscopic plates of clay minerals. Intensive mixing of such suspension recovers its fluidity, due to the destruction of the skeleton. On the flow curve of a such suspension the yield stress



Rys. 3. Krzywe płynięcia cieczy pseudoreoniestabilnych.

Fig. 3. Flow curves of pseudo-rheo-unstable fluids.

Zawiesiny ilaste wykazują często zjawisko tiksotropii polegające na tężeniu zawiesiny, która nabiera właściwości ciała półsztywnego, „galarety”, co jest wynikiem powstawania szkieletu z submikroskopowych blaszek minerałów ilastych. Intensywne mieszanie takiej zawiesiny powoduje odzyskanie przez nią płynności, w wyniku zniszczenia tego szkieletu. Na krzywej płynięcia takiej zawiesiny występuje granica płynięcia, której przekroczenie wymaga pewnego naprężenia stycznego, powodujące zniszczenie tej struktury. Zjawisko to jest odwracalne, to znaczy pozostawienie takiej zawiesiny w stanie spoczynku powoduje odbudowanie tiksotropowej struktury, po pewnym czasie. Jeśli krzywa przy malejących szybkościach ścinania leży powyżej krzywej przy wzrastających szybkościach ścinania wówczas taką ciecz zalicza się do antytiksotropowych i może być często wynikiem znacznego zmniejszenia potencjału elektrokinetycznego cząstek, co prowadzi do ich odwracalnej w czasie koagulacji. Wzrost lepkości zawiesiny przy malejących szybkościach nazywamy reopeksją; jeśli z upływem czasu związany jest z rozpadem i wzajemnym zderzaniem się cząstek. W typowych zawiesinach ceramicznych takie zjawisko występuje rzadko i często mylone jest z antytiksotropią.

Szczególnie złożone właściwości mają zawiesiny cementu portlandzkiego, w których z upływem czasu postępują procesy hydratacji, a ich produkty wiążą ze sobą cząstki cementu i zwiększają lepkość zawiesiny. Może ona wykazywać właściwości tiksotropowe lub antytiksotropowe i nigdy nie powracać do stanu wyjściowego. Między innymi takie właściwości wykazują zawiesiny ilowo-cementowe, a ich ocena powinna uwzględniać postępujący w czasie proces hydratacji cementu oraz wpływ minerałów ilastych. Wynika stąd trudność w określaniu właściwości reologicznych takich zawiesin. Ciecze o nieodwracalnych właściwościach reoniestabilnych proponuje się klasyfikować jako pseudoreoniestabilne [rysunek 3].

is present, which needs some tangent stress for this structure destruction. This phenomenon is reversible, it means that remaining this suspension resting is causing the rebuilding of this thixotropic structure, after some time.

If the curve at decreasing shear rates lies above the curve with increasing shear rates, this fluid is rated to antithixotropic. The increase of suspension viscosity during mixing is called rheopexy; it is the result of high electrokinetic potential decrease, which is causing coagulation.

Particularly complex properties have the suspensions of Portland cement, in which the hydration is advancing with time and the products formed are bounding cement particles, increasing the viscosity of suspension. It can present the thixotropic or antithixotropic properties but never does not return to its initial conditions. Clay-cement suspensions are presenting such properties among others and their evaluation the development of hydration process and the influence of clay minerals should take into account. Thus evaluation of rheological properties of such suspension is complex. It is a proposal to classify the fluid with rheo-unstable irreversible properties as pseudorheo-unstable [Fig. 3].

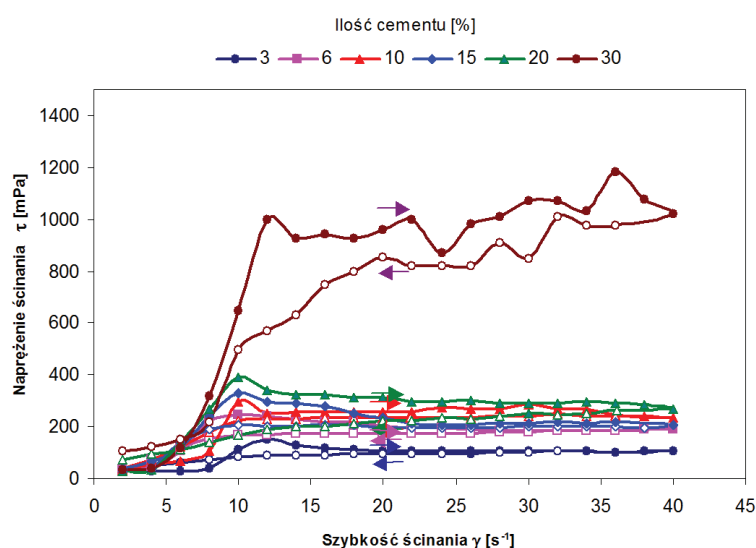
2. Properties of clay - cement suspensions

Typical flow curves of clay-cement suspensions taken with coaxial cylinders rheometer are shown in Fig. 4. Blank points define curves at decreasing shear rate. These curves are different from the curves given by Banfill and Sanders (10), Banfill (11, 12), Grzeszczyk (13) and others(14,15), because were concerning cement pastes without clay. Firstly, the higher cement content in suspension, the more diffused are the results of measured share stress as the function of shear rate. Secondly, the flow curves can be divided into three ranges.

In the first range the suspensions exhibit the reversible pseudoplasticity which is principally associated with the content of clay minerals. In the second range, i.e. at shear rate from 5 to 15 s^{-1} , the rapid increase in shear stress is appearing, exhibited probably by progressive coagulation of the suspension as a result of cement hydration. In the third range the suspension is further stiffening, which is caused simultaneously by the destruction of the structure formed and the further gelation and crystallization of cement hydration products.

The generalization of the flow curves by averaging allows to specify some important performance parameters of the sealing clay-cement suspensions (Fig.5).

On the generalized flow curves, in the second range the stability of conglomerates (τ_{max}) can be determined and the remaining parameters (n , k) from the formulas of corresponding rheologi-



Rys. 4. Krzywe płynięcia pseudoniestabilnych zawiesin ilowo-cementowych

Fig. 4. Flow curves of pseudo-rheo-unstable clay-cement suspensions

Tablica 1 / Table 1

PARAMETRY RÓWNAŃ UOGÓLNIONYCH KRZYWYCH PŁYNIĘCIA WEDŁUG MODELU OSTWALDA DE WAELE

PARAMETERS OF THE EQUATIONS OF GENERALIZED FLOW CURVES ACCORDING TO THE OSTWALD DE WAELE'S POWER MODEL.

Zawartość cementu Content of cement, %	Sztywność struktury zawiesiny Stiffness of the structure, τ_{max} , mPa	Współczynnik konsystencji Consistency coefficient, k	Współczynnik płynięcia Flow coefficient, n
3	115	25,5	0,42
6	215	43,8	0,46
10	230	32,2	0,70
15	250	49,6	0,43
20	280	28,6	0,68
30	710	22,3	1,11

2. Właściwości zawiesin ilowo-cementowych

Typowe krzywe płynięcia zawiesin ilowo-cementowych uzyskane za pomocą reometrów o cylindrach współosiowych przedstawiono na rysunku 4. Punkty puste określają krzywe przy zmniejszającej się szybkości ścinania.

Różnią się one od krzywych podanych przez Banfilla i Sander-sa (10) oraz Banfilla (11, 12), a także Grzeszczyk (13) i innych (14,15), które dotyczyły zaczynów cementowych, bez dodatku minerałów ilastych. Po pierwsze, im większa jest zawartość cementu w zawieszynie tym wyniki pomiarów naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania są bardziej rozproszone. Po drugie, krzywe płynięcia można podzielić na trzy zakresy. W pierwszym zakresie zawieszyny wykazują pseudoplastyczność odwracalną, co powoduje głównie zawartość minerałów ilastych. W drugim

cal models of the rheostable fluids (Fig.1). For example in Table 1 the parameters of the equations of generalized flow curves according to the Ostwald de Waele's power model, are presented.

The studies have shown that the viscosity of clay-cement suspensions are decreasing with the share rate ($n < 1$), except of those with 30% of cement, and consistency coefficient k is determined by the size and content of conglomerates. Stiffness of the suspension structure is increasing with the increase of cement content. However, this regularity can be disturbed by gelation processes and later by cement hydration and hydrates formation, particularly if cement content is higher than 30% [Fig.6].

Changes in the microstructure of sealing suspensions in the period between their preparation and application are shown in Fig. 7.

Changes of the suspension microstructure can be divided into three stages:

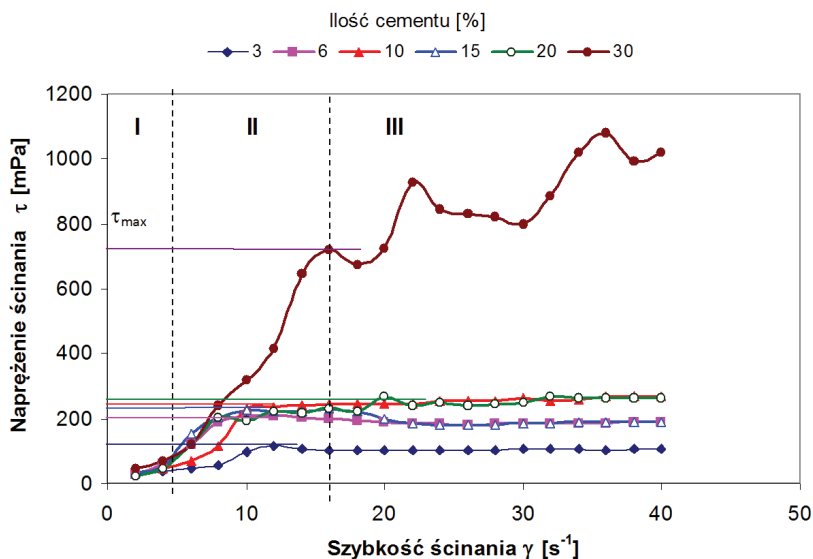
Stage A - determines time t_1 in which a slight change of the microstructure of the suspension is occurring, as a result of coagulation. In the micrograph taken after 15 minutes from the suspension preparation no hydration products have been observed. However, the beginning of the particles agglomeration, resulting from the opposite charges on their surfaces. A grout sample is uniform throughout its volume. At this stage, the actual value of structure stiffness should determine the condition of grout pumping and time t_1 should correspond to the period from the preparation and transportation of the grout to the end of spraying.

Stage B - represents time t_2 at which the rapid increase of the suspension structure stiffness, as a result of coagulation and volume gelation, occurring. Conglomerates start to grow and hinder the flow. Apparent viscosity of the clay-cement suspension is increasing rapidly. This property is used, for example, to stop the flow of groundwater.

Stage C - stiffness of the suspension structure is reaching the level at which not only the flow is blocked (dilatancy) but also the ground, to which the suspension was injected is strengthened. An irreversible solid is formed from the liquid suspension and this property is used, for example, for ground strengthening.

The process of the coagulation- gel- crystalline crosslinking of the clay-cement suspension at the second stage and the highest mechanical strength required at the third stage can be adjusted by changing the share of clay and cement, as well as by an appropriate selection of other modifiers (17-21).

From the theoretical point of view, the methods of rheological properties measurement of clay-cement suspensions are known, but in practice there is no general industrial methodology, adopted especially for the so-called sealing suspensions (13,20,22). Therefore, the properties of such suspensions, determined by means of various devices, cannot be compared among them.



Rys. 5. Uogólnione krzywe płynięcia zawiesin ilowo-cementowych
 Fig. 5. The generalized flow curves of the clay-cement suspensions

zakresie odpowiadającym szybkości ścinania w przedziale od 5 do 15 s⁻¹ występuje nagły wzrost naprężenia ścinającego, związany prawdopodobnie ze stopniową koagulacją – żelowaniem zawiesiny, w wyniku hydratacji cementu. W trzecim zakresie następuje dalsze tężenie zawiesiny spowodowane zarówno niszczeniem powstającej struktury jak i postępem żelowania oraz krystalizacją produktów hydratacji cementu.

Uogólnienie krzywych płynięcia poprzez uśrednianie pozwala określić niektóre ważne parametry użytkowe ilowo-cementowych zawiesin uszczelniających [rysunek 5].

W oparciu o uogólnione krzywe płynięcia w drugim zakresie można określić trwałość konglomeratów (τ_{max}), zaś pozostałe parametry (n , k) wyznaczyć z równań odpowiednich modeli reologicznych cieczy reostabilnych [rysunek 1]. Przykładowo w tabelicy 1 przedstawiono parametry równań uogólnionych krzywych płynięcia według modelu potęgowego Ostwalda de Waele.

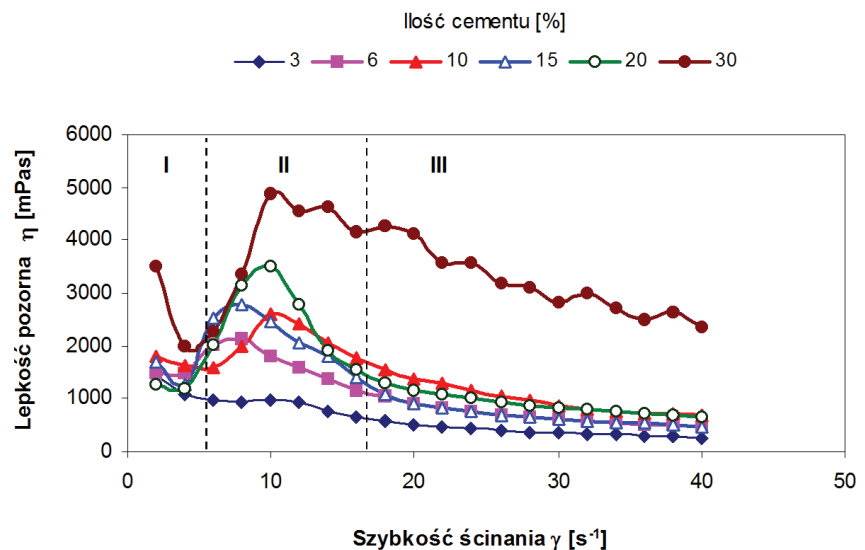
Badania wykazały, że lepkość zawiesin ilowo-cementowych maleje z szybkością ścinania ($n < 1$) z wyjątkiem tych zawierających 30% cementu, a współczynnik konsystencji k jest uzależniony od wielkości i zawartości agregatów, występujących w zawieszynie. Sztywność struktury zawiesiny zwiększa się ze wzrostem zawartości cementu. Ta prawidłowość może być jednak zakłócona procesami żelowania, a później krystalizacją faz powstających w wyniku hydratacji cementu, zwłaszcza przy jego zawartości większej od 30% [rysunek 6].

Zmiany struktury zawiesin uszczelniających w okresie od sporządzenia zawiesiny do czasu zastosowania przedstawiono na rysunku 7.

Our studies conducted with the co-axials rheometer (Brookfield – DV⁺) have shown that a relatively weak coagulation-gel structure of the slurry is formed at 6.5 minutes [after 5 minutes from the preparation and 1.5 minute of the measurements], which is exhibited by an increase in shear stress at shear rate in the range from 5 to 15 s⁻¹. Higher shear rate destroy the structure, especially in the case of a large content of clay minerals and shear-thinning appears, although with a higher level of shear stress.

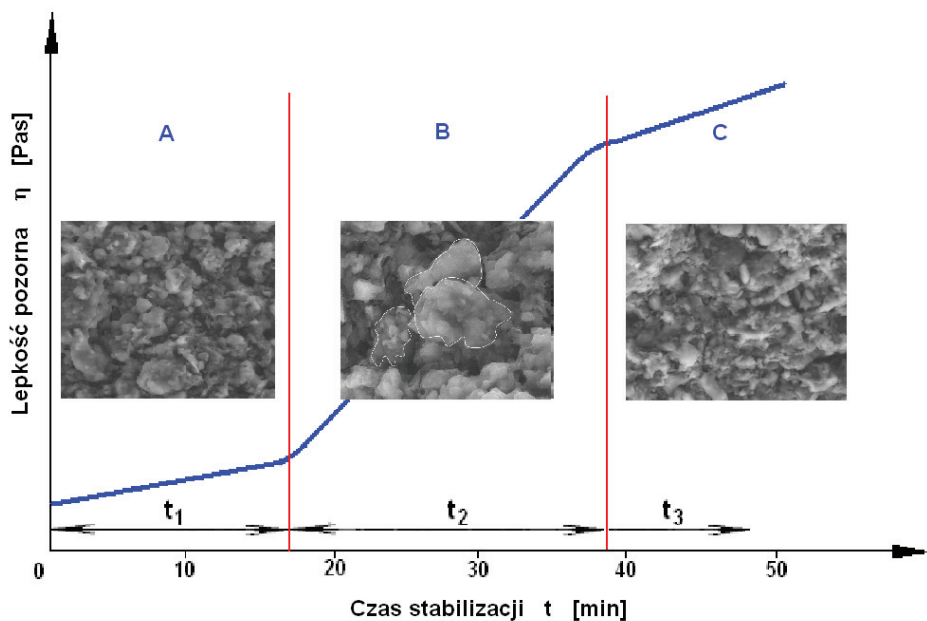
However, if the content of cement in the suspension exceeds 20%, its structure is so stable that during the measurement there is a slip between the walls of the measuring system or between agglomerates and shear stress does not define the resistance during the laminar flow. The dispersion of the measurement points to the flow curves, that simultaneously occurs, is probably linked with the slip: or of different structures formed by cement hydration, or of the measuring system elements themselves, principally between cylinders. Particularly, the gradient of the shear rate in such flow conditions is not linear, as it is required for the measurements with the rheometers (15-19). Nevertheless, this irregularity delivers information about the progress of the crosslinking in the suspension and of the conglomerates strength. It is also possible to show that the dispersion of measurement points is linked with the shear rate (Fig. 8).

In the considered example it means that the conglomerates are formed faster at a shear rate of about 10 s⁻¹. The measurements have shown that the formation of the coagulation structures occurs gradually and if they are not destroyed during shearing, the stiffening of the hydration products and the hardening of the suspension is occurring. At last the clay-cement composite is formed, which was also confirmed by microscopic examination. Relatively large



Rys. 6. Zmiany lepkości pozornej uogólnionych krzywych płynięcia zawiesin ilowo-cementowych.

Fig. 6. Changes in the apparent viscosity of generalized flow curves of the clay-cement suspensions.



Rys. 7. Zmiany mikrostruktury zawiesin uszczelniających

Fig. 7. The formation of microstructure of sealing suspensions

Zmiany mikrostruktury zawiesiny również można podzielić na następujące etapy:

ETAP A – określa okres t_1 , w którym zachodzi nieznaczna zmiana mikrostruktury zawiesiny, w wyniku koagulacji. Po 15 minutach od sporządzenia zawiesiny nie można jeszcze wykryć produktów hydratacji cementu. Można jednak zauważyć początki aglomeracji ziaren wynikającej z różnoimiennych ładunków na ich powierzchni. Próbkę tężejącej zawiesiny jest jednolita w całej objętości. W tym etapie sztywność struktury powinna określać warunek pompowania zawiesiny, a czas t_1 odpowiadać okresowi od sporządzenia zawiesiny i czasu transportu do ukończenia jej iniekcji.

ETAP B – przedstawia czas t_2 , w którym następuje szybki wzrost sztywności struktury w wyniku koagulacji i objętościowego żelowania zawiesiny. Konglomeraty rozrastają się i utrudniają przepływ. Lepkość pozorna zawiesiny ilowo-cementowej gwałtownie wzrasta. Tę właściwość wykorzystuje się na przykład do zatrzymania przepływu wód gruntowych.

ETAP C – sztywność struktury zawiesiny dochodzi do poziomu, w którym następuje nie tylko blokada przepływu (dylatacja), ale i utwardzanie gruntu, do którego zawiesina była podawana. Z płynnej zawiesiny tworzy się nieodwracalnie ciało stałe. Tę właściwość wykorzystuje się na przykład do utwardzania gruntu.

Na proces koagulacyjno-krystalicznego sieciowania ilowo-cementowej zawiesiny w drugim etapie oraz największą żądaną

conglomerates are formed at the second stage, at which the 3D structure of clay-cement suspension can be formed very fast (Fig.7).

In the range of the reversible phenomena the pseudo-thixotropic properties (T) of the clay-cement suspensions can be determined on the basis of the hysteresis field at increasing and decreasing shear rates (Fig.4). However, the proper adjusting of functions to the flow curves at both increasing and decreasing shear rates is complicated. For example, in Table 2 the correlation coefficient (R^2) for different functions to measured curves is given.

The analysis has shown that the Newton's trinomial function gives the best adjustment of the measurement points and the correlation coefficient R^2 is in the range: 0.87 to 0.93. This also means

that the known flow models may not always represent sufficiently correctly the tested sample. Using this polynomial, the magnitude of pseudothixotropy can be evaluated basing on the size of the hysteresis fields (Fig.9). For comparison, the hysteresis fields calculated as the sum of the loop fields, of single trapezes are also shown. Negative values of the fields result from the intersection of the flow curves showing pseudoantithixotropy.

Some rheometers can automatically determine the value of thixotropy fields. The difficulty in their interpretation occurs when the field of thixotropy coincides with the field of antithixotropy. Then the hysteresis loop may not occur, despite the existence of thixotropic properties of the slurry. A similar situation was observed in a slurry containing 15% of cement.

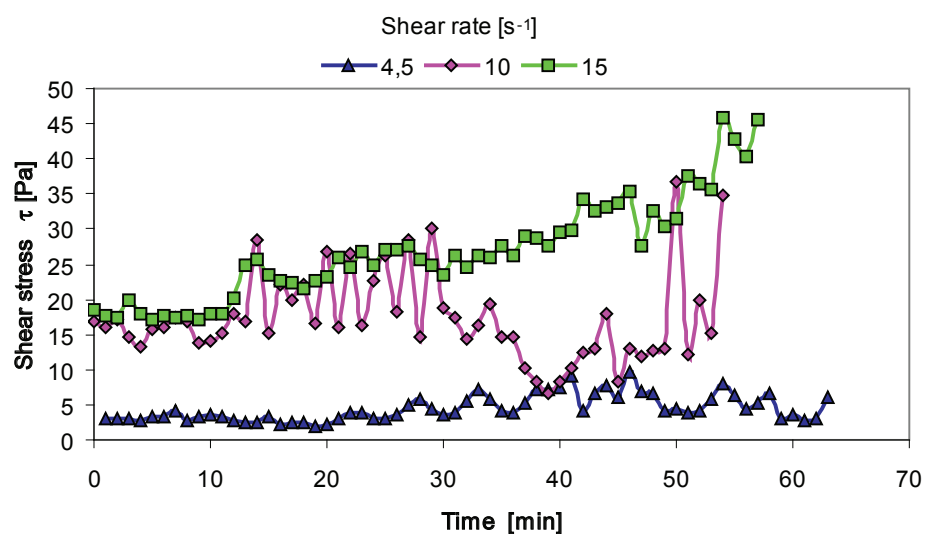
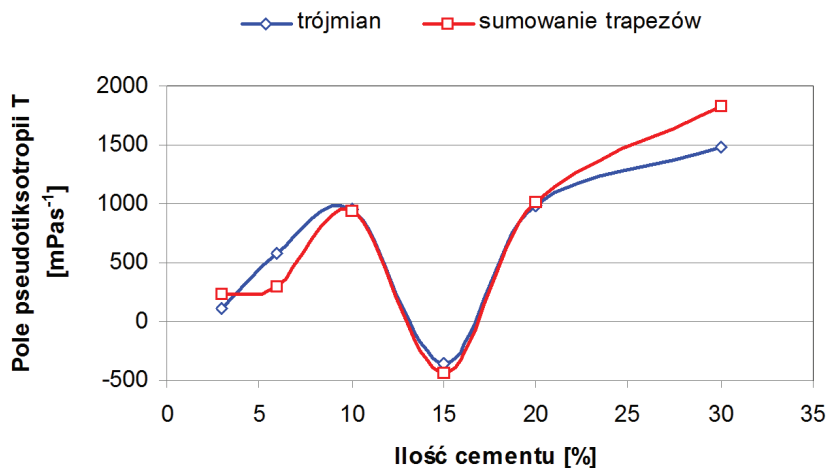


Fig.8. The dispersion of measurements points at different shear rates

Rys. 8. Rozproszenie punktów pomiarowych przy różnych szybkościach ścinania



Rys. 9. Pseudotiksotropia uszczelniających zawiesin ilowo-cementowych

Fig. 9. Pseudothixotropy of the sealing clay-cement suspensions

wytrzymałość mechaniczną w trzecim etapie, można wpływać poprzez zmianę zawartości ilitu i cementu, a także przez odpowiedni dobór innych modyfikatorów (17-21).

Metody pomiarowe właściwości reologicznych zawiesin ilowo-cementowych są znane, ale w praktyce przemysłowej brak jest ogólnie przyjętych zasad przeprowadzania pomiarów, zwłaszcza w przypadku tak zwanych zawiesin uszczelniających (13, 20, 22). Dlatego często podawane właściwości reologiczne takich zawiesin wyznaczone za pomocą różnych metod, są między sobą nieporównywalne.

Przeprowadzone badania za pomocą reometru o cylindrach współosiowych (Brookfield – DV⁺) wykazały, że stosunkowo słaba struktura koagulacyjno-żelowa zawiesiny powstaje już po 6,5 minutach od jej sporządzenia, o czym świadczy wzrost naprężeń ścinających przy szybkościach 5-15 s⁻¹, to jest po 5 minutach i po 1,5 minutach pomiarów. Większe szybkości ścinania niszczą strukturę zwłaszcza przy dużej zawartości minerałów ilastych i w dalszym ciągu występuje spadek lepkości w skutek ścinania, aczkolwiek z większego poziomu naprężeń. Jeśli jednak zawartość cementu w zawieszynie przekracza 20 % wówczas struktura zawiesiny jest na tyle wytrzymała, że w czasie pomiaru następuje poślizg pomiędzy ścianami układu pomiarowego lub aglomeratami ziarnowymi, a naprężenie ścinania nie określa oporu w czasie przepływu laminarnego. Rozproszenie punktów pomiarowych względem krzywych płynięcia, jakie przy tym występuje, jest prawdopodobnie związane z poślizgiem różnych struktur spowodowanych hydratacją cementu lub z poślizgiem elementów samego układu pomiarowego, głównie pomiędzy cylindrami. W szczególności gradient szybkości ścinania w takich warunkach przepływu nie jest liniowy,

In the cases of pseudoantithixotropy it is convenient to define the structure of thixotropy, i.e. the velocity of work spent on the structure destroying during shearing, at a given gradient shear rate [23-25]. Fig. 10 shows the changes of structure during shearing, depending on the gradient shear rate.

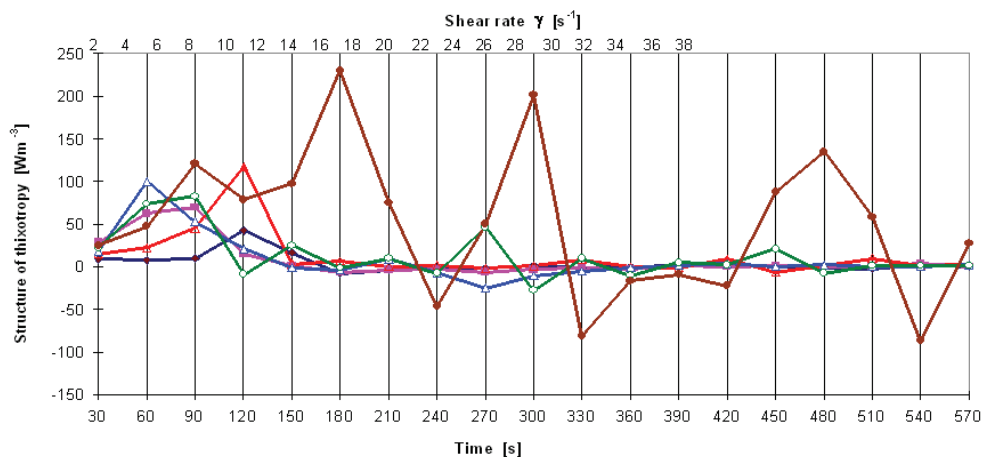
It should be noted that in this case there is a functional equivalence between a shear rate and shearing time because the increase and decrease of the shear rate are the same (decrement), i.e. 2 s⁻¹ and they change every 30 seconds.

The research has shown that antithixotropy occurs at a higher content of the cement in the suspension (>10%) and probably may be linked with the change of the particle surface charges. In this case coagulation is faster than the reconstruction of the thixotropic structure. Therefore, the values of hysteresis loops shown in Fig. 9, are the averaging of the flow curves and cannot determine the work done at different shear rates. Antithixotropy is disadvantageous for the transport of clay-cement sealing suspensions. Thus, 10% of cement content in tested suspensions is assumed as a maximum quantity.

3. Summary

Clay - cement suspensions have pseudorheunstable properties which can be measured with rotational rheometers. Rheunstableness results from the irreversible hydration of the cement in water. At a cement content in the suspension higher than 15% the stiffness of the conglomerates is high and during the measurement an uncontrolled slip between them occurs. Under such conditions the shear gradient is not linear, but it may characterize the irreversible formation of the suspension structure.

Such properties as degree of viscosity decrease, limiting stiffness of conglomerates and other properties of rheostable fluids can be assessed on the basis of generalized flow curves.



Rys. 10. Zmiana struktury w czasie ścinania zawiesin wykazujących pseudotiksotropię i pseudoantytiksotropię

Fig. 10. Changes of pseudothixotropy and pseudoantithixotropy power during shearing

Tabela 2 / Table 2

MOC DOPASOWANIA RÓŻNYCH FUNKCJI DO DOŚWIADCZALNYCH KRZYWYCH PŁYNIĘCIA

THE CORRELATION COEFFICIENTS (R^2) OF VARIOUS FUNCTIONS TO FLOW CURVES

Zawartość cementu Content of cement, %	Funkcje / Functions					
	potęgowa power	trójmianu trinomial	dwumianu binomial	wykładnicza exponential	logarytmiczna logarithmic	liniowa linear
3	0,7695	0,8666	0,7813	0,4962	0,7466	0,5139
6	0,6130	0,8793	0,6217	0,2931	0,5856	0,3020
10	0,8186	0,9190	0,8494	0,5226	0,8321	0,6030
15	0,5001	0,8582	0,4693	0,2041	0,3859	0,1353
20	0,7750	0,9072	0,8282	0,4620	0,8456	0,6071
30	0,9112	0,9307	0,9273	0,6907	0,6908	0,8562

jak jest to wymagane przy pomiarach za pomocą reometrów (15-19). Jednak występowanie tej nieprawidłowości stanowi informację o przebiegu sieciowania w zawieszynie oraz o wytrzymałości konglomeratów ziarnowych. Można także wykazać, że rozproszenie punktów pomiarowych jest związane z szybkością ścinania [rysunek 8].

W podanym przykładzie oznacza to, że konglomeraty ziarnowe powstają najszybciej przy szybkości ścinania około 10 s^{-1} . Równocześnie przeprowadzone pomiary wykazały, że powstawanie struktur koagulacyjnych postępuje sukcesywnie, a jeśli nie zachodzi ich niszczenie w czasie ścinania to następuje tężenie produktów hydratacji i twardnienie zawiesziny. W ostateczności powstaje kompozyt iłowo-cementowy, co potwierdziły także badania mikroskopowe. Stosunkowo duże konglomeraty powstają w drugim etapie, w którym szybko formuje się struktura 3D zawiesziny iłowo-cementowej [rysunek 7].

W zakresie reologicznych przemian odwracalnych właściwości pseudotiksotropowe (T) zawieszin iłowo-cementowych można wyznaczyć na podstawie wielkości pól histerezy przy wzrastających i malejących szybkościach ścinania [rysunek 4]. Jednak odpowiednie dostosowanie funkcji do krzywych płynięcia zarówno przy wzrastającej jak i malejącej szybkości ścinania jest skomplikowane. Przykładowo w tablicy 2 podano moc dopasowania (R^2) różnych funkcji do krzywych pomiarowych.

Analiza wykazała, że wielomian Newtona trzeciego stopnia daje najlepsze dopasowanie do punktów pomiarowych, R^2 wynosi od 0,87 do 0,93. Oznacza to również, że znane modele przepływów mogą nie zawsze dobrze opisywać badaną próbkę. Wykorzystując ten wielomian można przez całkowanie ocenić wielkość pseudotiksotropii na podstawie wielkości pól histerezy [rysunek 9]. Dla porównania przedstawiono także pola histerezy wyliczone metodą sumowania jednostkowych trapezów pętli. Wartości ujemne pól wynikają z przecinania się krzywych płynięcia i wykazujących pseudoantyiksotropię.

Niektóre reometry mogą automatycznie określać wielkości pól pseudotiksotropii. Trudność w ich interpretacji występuje wówczas, gdy pola pseudotiksotropii pokrywają się z polem pseudoantyiksotropii. Wówczas pętla histerezy może nie występować, pomimo

The size of the hysteresis loop allows to evaluate the rheounstability of the clay-cement suspensions, i.e. pseudothixotropy and pseudoantithixotropy. In the case of the overlapping of the fields of hysteresis loops the work of pseudothixotropy suspensions destruction, i.e. the reversible structure of the clay-cement suspension should be determined. This work is different for each shear rate.

Rheological measurements have shown that clay slurries containing more than 15% of cement exhibit pseudoantithixotropy which hinders their application.

The study was carried out in the framework of the POIG.01.03.01-00-083/12 Project.

Literatura / References

1. H. Freundlich, „Thixotropy”, Herman et Cie, Paris, (1935).
2. J. Pryce-Jones, „Studies in thixotropy”, Kolloid-Z., (1952), 129, 96-122
3. D.C.H. Cheng, „Characterization of thixotropy revisited”, Rheol Acta 42, 372–382 (2003).
4. N. Roussel, R. Le Roy, P. Coussot, „Test of a thixotropy model by comparison with local and macroscopic flow properties”, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 117, 85-95 (2004).
5. P.A. Rebinder, „On the rheology of thixotropically structured dispersed system”, Proc. of the Fifth Inter. Congress on Rheology, Tokyo, 2, 375-385, Tokyo 1970.
6. Gliński, P. Izak, „Tiksotropia zawieszin ceramicznych”, Szkło i Ceramika, 52, 6-9 (2001).
7. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, w „Structure and Performance of Cements”, Chapter 6, Applied Science Publ., London 1983.
8. E. R. Kipko, J. A. Połozow, O. J. Luszinkow, B. A. Lagunow, J. I. Swirski, M. Nedra, „Kompleksnyj metod tamponada pri stroitelstwie szacht”, Nedra, Moskwa 1984.
9. C. Legrand, „The flocculent state of cement pastes before setting and its consequences on rheological behavior”, Comportements rheologiques et structure des materiaux – CR 15eme Coll. GFR, Paris 1980.
10. P.F.G. Banfill, D.C. Sanders, „On the viscometric examination of cement pastes”, Cement Concrete Res., 11, 3 (1981).
11. P.F.G. Banfill, „The rheology of fresh cement-based materials”, Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej, Budownictwo, 26 (1988).

właściwości tiksotropowych zawiesiny. Podobną zależność zaobserwowano w zawieszynie zawierającej 15% cementu.

W przypadkach występowania pseudoantyiksotropii wygodnie jest oceniać jej strukturę wyrażającą szybkość wykonanej pracy przeznaczonej na jej zniszczenie w trakcie ścinania przy danej jej szybkości gradientu ścinania dla warunku $\Delta t \rightarrow 0$ (23-25). Na rysunku 10 przedstawiono zmieniającą się strukturę w czasie ścinania zawiesin o różnej zawartości cementu, w zależności od szybkości gradientu ścinania.

Należy zauważyć, że w tym przypadku występuje równoważność szybkości i czasu ścinania, gdyż jest jednakowy wzrost i spadek gradientu szybkości ścinania (2 s^{-1}) (dekrement), zmieniający się co 30 s.

Badania wykazały, że antyiksotropia występuje przy większej zawartości cementu w zawieszynie (>10%) i prawdopodobnie związana jest z wymianą ładunków powierzchniowych ziaren. Proces koagulacji w tym przypadku jest szybszy niż odbudowa struktury tiksotropowej. Wielkości pól histerezy przedstawione na rysunku 9 są zatem uśrednieniem krzywych płynięcia i mogą nie określać pracy wykonanej przy poszczególnych szybkościach ścinania. Antyiksotropia jest niekorzystna dla transportu iłowo-cementowych zawiesin uszczelniających. Zatem zawartość cementu w tych zawieszinach wynosząca 10% przyjmowana jest jako maksymalna.

3. Podsumowanie

Zawiesiny iłowo-cementowe mają właściwości pseudoreoniestabilne, które można badać reometrami o cylindrach współosiowych. Reoniestabilność wynika z nieodwracalnej hydratacji cementu w wodzie. Przy zawartości cementu w zawieszynie większej od 15 % sztywność konglomeratów jest duża i w trakcie ścinania występuje między nimi niekontrolowany poślizg. W takich warunkach gradient ścinania nie jest liniowy, jednak może określać powstawanie nieodwracalnej struktury zawiesiny.

Na podstawie uogólnionych krzywych płynięcia można ocenić stopień zmniejszenia lepkości, graniczną sztywność konglomeratów oraz inne właściwości cieczy reostabilnych.

Wielkość pętli histerezy pozwala ocenić reoniestabilność zawiesin iłowo-cementowych to jest pseudotiksotropię i pseudoantyiksotropię. W przypadku nakładania się pól pętli histerezy powinno się wyznaczać ilość pracy niezbędnej do zniszczenia odwracalnej struktury pseudotiksotropowej zawiesiny iłowo-cementowej. Praca zniszczenia struktury ulega zmianie w przypadku zmian szybkości ścinania.

Badania reologiczne wykazały, że zawiesiny iłowe o zawartości cementu większej od 15 % wykazują pseudoantyiksotropię, która utrudnia ich stosowanie.

Badania zostały wykonane w ramach realizacji projektu POIG.01.03.01-00-083/12

12. S. Grzeszczyk, „Reologia zawiesin cementowych”, PAN, Studia z Zakresu Inżynierii, Nr 47, Warszawa 1999.
13. J. Szaferin, „Wpływ tarcowych oporów ruchu na zasięg tłoczenia dyspersji cementowej”, Budownictwo i Architektura, 2, 141-153 (2008).
14. Warner J., „Practical Handbook of Grouting. Soil, Rock and Structures”, Wiley and Sons, New Jersey 2004.
15. Chin W.C., „Computational Rheology for Pipeline and Annular Flow”, Gulf Professional Publishing 2001.
16. Z. Kembłowski, Reometria płynów nieniuonowskich, WNT-Warszawa 1979.
17. Ł. Wójcik, P. Izak, R. Kuś, „Wykorzystanie surowców zawierających minerały ilaste w przegrodach hydroizolacyjnych”, Ceramika, 103, 1181-1188 (2008).
18. Ł. Wójcik, P. Izak, R. Kuś, „Wpływ zmian składu na właściwości spoiw iłowo-cementowych”, Materiały Ceramiczne, 61, 1, 27-30 (2009).
19. Ł. Wójcik, P. Izak, A. Stempkowska, „Pseudotiksotropowe właściwości zawiesin iłowo-cementowe”, Materiały Ceramiczne, 63, 2, 278-282 (2011).
20. D. Słowikowski, R. Kuś, P. Izak, „Zastosowanie spoiw iłowo-cementowych dla potrzeb poprawy warunków geotechnicznych gruntów w budownictwie hydrotermalnym”, Materiały Ceramiczne, 65, 3, 382-385 (2013).
21. Ł. Wójcik, P. Izak, R. Kuś, „Uszczelniające spoiwa iłowo-cementowe – mikrostruktura i właściwości”, Symposium Europeen Paris-Orlean-2012, 1-9
22. D. Słowikowski, „Likwidacja przebieg hydraulicznych w podłożu gruntowym – praktyczne doświadczenia z realizacji”, Geoinżynieria, 4, 45, 60-64 (2013).
23. P. Izak, „Reologia w ceramice”, Wydawnictwa AGH, Kraków 2015.
24. Sikora M., Adamczyk G., Krystyan M., Dobosz A., Tomasik P, Berski W, Lukaszewicz M., Izak P., „Thixotropic properties of normal potato starch depending on the degree of the granules pasting”, Carbonate Polymers, (2015), 121, 254-264.
25. Sikora M., Adamczyk G., Krystyan M., Dobosz A., Tomasik P, Berski W, Lukaszewicz M., Izak P., „Thixotropic properties of waxy potato starch depending on the degree of the granules pasting”, Carbonate Polymers, (2016), 141, 126-134