

Primljen / Received: 31.10.2013.

Ispravljen / Corrected: 18.5.2014.

Prihvaćen / Accepted: 4.6.2014.

Dostupno online / Available online: 10.7.2014.

# Fizikalno-kemijska karakterizacija kaolinske gline s dodatkom cementa

## Autori:



Dr.sc. **Khitam Abdulhussein Saeed**, dipl.ing.građ.  
Tehnološko sveučilište u Maleziji  
Građevinski fakultet  
Zavod za geotehniku i promet  
Sveučilište Al-Mustansiriyah u Bagdadu  
[khitamhussein@yahoo.com](mailto:khitamhussein@yahoo.com)



Prof.dr.sc. **Khairul Anuar Kassim**, dipl.ing.građ.  
Tehnološko sveučilište u Maleziji  
Zavod za geotehniku i promet  
Centar za istraživanje i menadžment (RMC)  
[kanuar@utm.my](mailto:kanuar@utm.my)



Prof.dr.sc. **Hadi Nur**, dipl.ing.kem.  
Tehnološko sveučilište u Maleziji  
Institut Ibnu Sina za temeljne znanosti  
[hadinur@utm.my](mailto:hadinur@utm.my)

Prethodno priopćenje

**Khitam Abdulhussein Saeed, Khairul Anuar Kassim, Hadi Nur**

## Fizikalno-kemijska karakterizacija kaolinske gline s dodatkom cementa

U ovom radu je predstavljena fizikalno-kemijska karakterizacija smeđe kaolinske gline s dodatkom cementa. Istražuje se utjecaj cementa na čvrstoću i stišljivost glinenih uzoraka uz variranje vremena njege i količine cementa. Na glinenim uzorcima s dodatkom 5 i 10 posto cementa obavljena su laboratorijska ispitivanja zbijenosti, jednoosne tlačne čvrstoće i jednodimenzionalne konsolidacije pomoću edometra. Rezultati ispitivanja čvrstoće i stišljivosti, provedenih tijekom dužega razdoblja, upućuju na porast jednoosne tlačne čvrstoće te na smanjenje indeksa stišljivosti.

### Ključne riječi:

kaolin, tropsko tlo, portland cement, jednoosna tlačna čvrstoća, fizikalno-kemijsko ponašanje

Preliminary note

**Khitam Abdulhussein Saeed, Khairul Anuar Kassim, Hadi Nur**

## Physicochemical characterization of cement treated kaolin clay

The physicochemical characterization of the cement-treated brown kaolin clay is presented in this paper. The effect of cement on the strength and compressibility of clay samples, at different curing times and cement contents, is investigated. Laboratory tests including compaction, unconfined compressive strength, and one-dimensional consolidation oedometer tests, were carried out on clay samples mixed with 5% and 10% of cement. Long-term strength and compressibility test results point to an increase in the unconfined compressive strength and decrease in the compression index.

### Key words:

kaolin, tropical soil, Portland cement, unconfined compressive strength, physicochemical behaviour

Vorherige Mitteilung

**Khitam Abdulhussein Saeed, Khairul Anuar Kassim, Hadi Nur**

## Physikalisch-chemische Charakterisierung von Kaolin-Ton mit Zementzusatz

In dieser Arbeit ist die physikalisch-chemische Charakterisierung von braunem Kaolin-Ton mit Zementzusatz dargestellt. Der Einfluss von Zement auf die Festigkeit und Kompressibilität von Erdproben ist für verschiedene Aushärtungszeiten und Zementgehalte untersucht. Laborversuche sind an Proben mit 5 bis 10 Prozent Zementzusatz durchgeführt worden, um Verdichtung, einachsige Druckfestigkeit und eindimensionale Kompression durch Ödometer-Versuche zu ermitteln. Die Resultate bezüglich des Festigkeits- und Kompressibilitätsverhaltens weisen langfristig auf das Anwachsen der einachsigen Druckfestigkeit und die Reduzierung des Kompressibilitätsindex.

### Schlüsselwörter:

Kaolin, tropische Böden, Portlandzement, einachsigen Druckfestigkeit, Physikalisch-chemisches Verhalten

## 1. Uvod

Tropska glinena tla obično se povezuju s promjenama u obujmu do kojih dolazi prilikom promjene količine vode zbog sezonskih fluktuacija padalina. Kaolinske gline ubrajaju se u tla na koja utječu spomenuti problemi. Minerali se stvaraju u tropskim uvjetima u područjima gdje su padaline relativno česte i gdje je odvodnja dobra, što omogućuje izlučivanje kationa i željeza iz kiselih granitnih stijena [1]. Stoga se smatra da kaolinske naslage imaju loša inženjerska svojstva, te da su ekspanzivne, visoko plastične, slabo obradive i male posmične čvrstoće. To može dovesti do znatnih oštećenja građevinskih konstrukcija. Zbog toga se takva tla trebaju na odgovarajući način obraditi prije građevinskih radova, tj. trebaju se poduzeti mjere u svrhu postizanja traženih svojstava tla. Pokazalo se da su tehnike kemijske stabilizacije djelotvorne za poboljšanje svojstava tako problematičnih glina [2].

Kemijska stabilizacija glina pomoću cementa smatra se uobičajenom metodom za poboljšanje svojstava tla, tj. za izradu odgovarajuće podloge za izvođenje građevinskih radova [3]. Kao što navode brojni autori [4-9], cement se često koristi kao dodatak za poboljšanje čvrstoće i krutosti mekog glinenog tla. Prema spomenutim autorima, miješanjem cementa i tla dobiva se nova struktura čestica tla. U ovom se radu izraz struktura koristi za cementirajuće materijale koji nastaju kao proizvod pucolanskih reakcija.

Prema europskoj normi EN197-1 [10], "Portland cementni klinker je hidraulički materijal koji težinski sadrži barem dvije trećine kalcijevih silikata ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  i  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) dok se ostatak sastoji od klinkerskih faza s dodatkom aluminija i željeza te od ostalih spojeva". Tipičan kemijski sastav portland cementa prikazan je u tablici 1., a komponente portland cementa prikazane su u tablici 2. Kemijski je sastav izražen pomoću oksida. Supstance su prisutne u obliku spojeva koje nazivamo klinkerskim mineralima. Najznačajniji klinkerski minerali koje nalazimo u portland cementu su: alit, belit, aluminat i aluminat-ferit [11]. Ta četiri glavna sastojka (prikazana u tablici 2.) najznačajnije su komponente koje doprinose čvrstoći.

Tablica 1. Tipični sastav portland cementa [12]

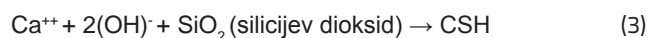
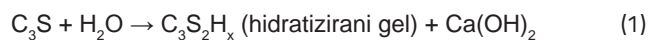
Oksidi	Maseni udio [%]
CaO	60-70
SiO <sub>2</sub>	17-25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-6
MgO	0-6
SO <sub>3</sub>	1-4
K <sub>2</sub> O	0,2-1,5
Na <sub>2</sub> O	0,2-1,5

Tablica 2. Mineralni sastav portland cementa

Naziv	Kratica	Kemijska formula
Trikalcijski silikat	C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>
Dikalcijski silikat	C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>
Trikalcijski aluminati	C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tetralcalcijski aluminat-ferit	C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Mnogi su autori opisali osnovni mehanizam stabiliziranja tla cementom [6, 13-16]. Općenito uzevši, miješanjem cementa s vodom dolazi do kemijske reakcije koju nazivamo hidratacijom, i tako nastaje tvrda cementna pasta. Kada pora voda iz tla dođe u kontakt s cementom, dolazi do brze hidratacije cementnih spojeva (C<sub>3</sub>S) i (C<sub>2</sub>S). Kalcijevi se ioni brzo otpuštaju u otopinu te se formiraju ioni hidroksida, što dovodi do porasta pH vrijednosti. Na brzinu reakcije, tj. na porast čvrstoće, bitno utječe: odnos između C<sub>3</sub>S i C<sub>2</sub>S (gdje C<sub>3</sub>S daje cement s brzim otvrdnjavanjem, a C<sub>2</sub>S daje cement koji reagira sporo), finoća mljevenja, i temperatura. Osnovni cementni proizvodi koji proizlaze iz postupka hidratacije cementa su: hidratizirani kalcijevi silikati (C<sub>2</sub>SH<sub>x</sub>, C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>x</sub>), hidratizirani kalcijevi aluminati (C<sub>3</sub>AH<sub>x</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub>) i hidratizirano vapno Ca(OH)<sub>2</sub>. Prva dva cementna proizvoda su primarni cementni sastojci, dok se hidratizirano vapno taloži kao zasebna kristalasta kruta faza. Čestice cementa povezuju se sa susjednim zrnima cementa tijekom otvrdnjavanja pa tako nastaje očvrsla skeletna matrica, koja obavlja neporemećene čestice tla. Osim toga, hidratacija cementa dovodi do porasta pH-vrijednosti porne vode, što je uzrokovano odvajanjem hidratacijskog vapna (naročito iona OH<sup>-</sup>). Najjače lužine reagiraju sa silikatima tla i aluminatom (koji su sami po sebi kiseli), i to od glinenih minerala i amorfnih materijala na površini glinenih čestica, a na način koji je sličan reakciji između slabe kiseline i jake lužine.

Sekundarni cementni sastojci javljaju se tijekom postupne reakcije hidratantnih silikata i aluminata s kalcijevim ionima koji se oslobađaju prilikom hidrolize cementa, pa se tako dobivaju netopivi spojevi koji otvrdnjavaju za vrijeme njege u svrhu stabiliziranja tla. Ovu sekundarnu reakciju nazivamo pucolanskom reakcijom. Reakcije koje se odvijaju tijekom stabilizacije tla i cementa mogu se iskazati u obliku jednadžbi (1), (2), (3) i (4). Te se reakcije odnose samo na trikalcijski silikat (C<sub>3</sub>S) jer je on najvažniji sastojak portland cementa.



U ovom se radu detaljno razmatra inženjersko ponašanje kaolinske gline s dodatkom cementa, kao i odnos te gline s aspekta promjena u mikrostrukтури.

## 2. Svojstva gline korištene u ispitivanju

Tlo koje je korišteno u ovom istraživanju može se opisati kao čisti i donekle kiseli smeđi kaolin. Tlo je uzeto na lokaciji pokrajine Tapah koja se nalazi na zapadnom dijelu Malajskog poluotoka. Britanska norma (BS 1377) primijenjena je za određivanje Atterbergovih granica, granulometrijskog sastava, specifične gustoće i pH-vrijednosti kaolina. Fizikalna svojstva ovog tla prikazana su u tablici 3.

U ovom istraživanju je kao stabilizator korišten običan portland cement. Zbog niske cijene i dostupnosti smatra se da se taj materijal najčešće upotrebljava kao vezivo za potrebe stabilizaciju tla [17].

Tablica 3. Fizikalna svojstva i kemijski sastav kaolinske gline

Parametar	Vrijednost
Kapacitet izmjene kationa	19,2 [meq/100 g]
pH-vrijednost (L/S = 2.5)	4,34
Specifična gustoća	2,65 [kg/m <sup>3</sup> ]
Granica tečenja, (Liquid Limit - LL)	40,8 [%]
Granica plastičnosti, (Plastic Limit - PL)	22,6 [%]
Indeks plastičnosti, (Plasticity Index - PI)	18,2 [%]
BS klasifikacija	CI
Linija normalne kompresije	3 [%]
Maksimalna suha gustoća	1,5 [Mg/m <sup>3</sup> ]
Optimalni sadržaj vlage	24,3 [%]
Jednoosna tlačna čvrstoća	130 [kPa]

## 3. Eksperimentalni program

Uzorci kaolina, s dodatkom i bez dodatka cementa, ispitani su u laboratoriju da bi se odredio utjecaj cementa na fizikalno-kemijska i inženjerska svojstva. U okviru tih ispitivanja obavljen je pokus zbijanja, ispitivanje jednoosne tlačne čvrstoće (UCS), jednodimenzionalna konsolidacija pomoću edometra, te ispitivanja mikrostrukture kao što su rendgenska difrakcija, energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (EDAX), pretražna elektronska mikroskopija s emisijom elektrona polja (FESEM) i mjerenja vrijednosti pH.

Mikrostruktura kaolinske gline s dodatkom cementa najprije je ispitana pomoću rendgenske difrakcije i pretražne elektronske mikroskopije s emisijom elektrona polja. Zatim su ispitane veličine čestica i pora matrice tla tretirane cementom te su rezultati objašnjeni s aspekta reakcija između tla i cementa i induciranih mikrostrukture. Na kraju su ispitane promjene čvrstoće i stižljivosti tla tretiranog cementom, te su rezultati objašnjeni kroz analizu mikrostrukture.

## 3.1. Pripremanje uzoraka

U ovom je radu standardno zbijanje obavljeno prema točki 3.3.4.1 Norme BS 1377: 4. dio. Dakle, tlo je zbijeno u tri jednaka sloja u jednolitarskom proktorskom kalupu pomoću 27 udaraca nabijača od 2,5 kg, koji je puštan s kontrolirane visine od 300 mm. Krivulja odnosa između vlage i gustoće izrađena je za tlo s različitim količinama cementa radi ispitivanja utjecaja stabilizatora na parametre zbijanja glinenog tla.

Prije miješanja, glineni su uzorci osušeni na temperaturi od 60°C. Da bi se pripremile mješavine cementa i gline, potrebne količine suhog kaolina pomiješane su s 5 % i 10 % cementa u odnosu na težinu kaolina u suhom stanju, a miješanje je prestalo nakon postizanja ravnomjerne smjese. Nakon toga su suhe mješavine cementa i kaolina pomiješane s destiliranim vodom. Tako dobivene mješavine služile su za ispitivanje zbijenosti. Udjeli vlage odabrani za ovo istraživanje odgovaraju optimalnom udjelu vlage tretiranog i netretiranog kaolina koji je određen tijekom ispitivanja zbijenosti. Uz tako odabrane udjele vlage pripremani su uzorci za ispitivanje jednoosne tlačne čvrstoće i jednodimenzionalne konsolidacije u edometru.

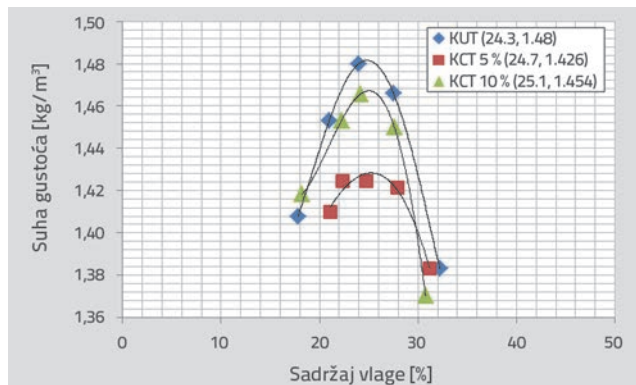
Prema laboratorijskim ispitivanjima, dodatna količina vode (2 % od optimalne količine vlage) dodana je svim recepturama da bi se u obzir uzeo gubitak uslijed isparavanja. Ukupno miješanje obavljeno je u roku od 10 minuta da bi se izbjeglo otvrdnjavanje mješavine gline i cementa. Mješavina je zatim stavljena u kalup (promjera 38 mm, dužine 76 mm) gdje je na nju nanošena konstantna tlačna sila u skladu s Normom BS1924: 2. dio: 1990 (točka 4.1.5). Zatim je uzorak izvađen iz hidrauličke preše, umotan u tanku plastičnu foliju te stavljen u plastični spremnik koji je dobro zatvoren da bi se izbjegao gubitak vlage u razdoblju njege. Uzorci su zatim pohranjeni u prostoriju kontrolirane temperature (27±2°C) sve do vremena ispitivanja, u pet razdoblja njege (7 dana, 14 dana, 28 dana, 100 dana i 200 dana). Da bi se postigla odgovarajuća točnost rezultata, za svaku su mješavinu izrađena tri uzorka za spomenutih pet razdoblja njege.

## 4. Rezultati ispitivanja i rasprava

### 4.1. Utjecaj cementa na karakteristike zbijanja

Odnosi vlage i gustoće necementiranih i cementiranih uzoraka zbijenih prema standardnom Proctoru prikazani su na slici 1. Kao što se vidi na slici, povećanje količine cementa proizlazi iz manjega povećanja optimalnog udjela vlage. Iz toga bi se moglo zaključiti da cement ne utječe bitno na optimalni udio vlage. S druge strane, maksimalna suha gustoća raste s porastom količine cementa. To je u skladu s rezultatima istraživanja koje su proveli Horpibulsuk i dr. [18], gdje se navodi da su pore klasificirane u dvije kategorije: pore između zrna agregata (veće od 0,01 μm) i pore unutar agregata (manje od 0,01 μm). U toku miješanja gline i cimente, usporedo s porastom

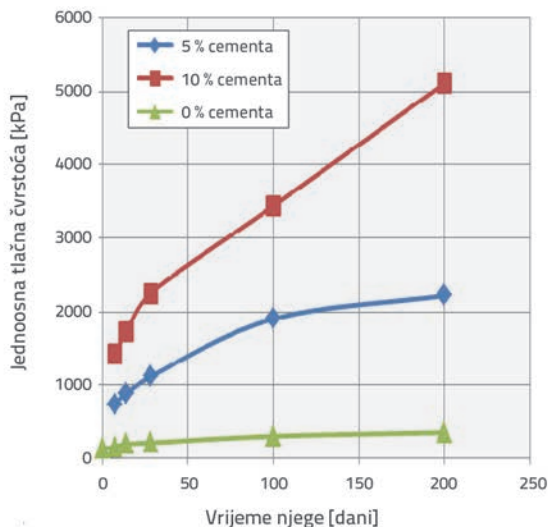
količine cementa, stvaranje glineno cementnih nakupina zbog fizikalno-kemijske interakcije dovodi do smanjenja obujma malih pora unutar agregata (0,01-0,1 μm), što opet dovodi do smanjenja suhe jedinične težine. Međutim s vremenom dolazi do zapunjavanja velikih pora između agregatnih zrna zbog porasta količine cementnih sastojaka [19, 20]. Iz toga proizlazi da se ukupan obujam pora s vremenom smanjuje. Može se dakle uočiti porast suhe jedinične težine kada udio cementa iznosi 10 %.



Slika 1. Variranje suhe gustoće ovisno o količini vode u uzorcima cementom stabilizirane kaolinske gline (KUT - netretirani kaolin, KCT - cementom tretirani kaolin)

#### 4.2. Utjecaj vremena njege i količine cementa na jednoosnu tlačnu čvrstoću

Na slikama 2. i 3. vidimo utjecaj vremena njege i količine cementa na porast jednoosne tlačne čvrstoće. Na slici 2. vidimo da jednoosna tlačna čvrstoća raste usporedo s rastom vremena njege. Ovakvo se ponašanje objašnjava činjenicom da se povećanje čvrstoće gline s dodatkom cementa može tijekom vremena realno očekivati sve dok se održi potrebna



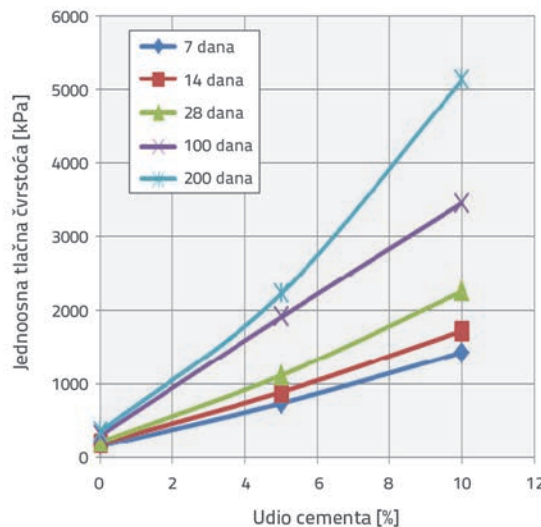
Slika 2. Utjecaj vremena njege na jednoosnu tlačnu čvrstoću cementom tretiranog kaolina, pri raznim udjelima cementa

razina alkalnosti. Tome je razlog hidratacija cementa, pa tako pucolanska reakcija može trajati mjesecima ili čak i više godina nakon miješanja [15]. Međutim, porast čvrstoće u 100 dana i 200 dana razlikuje se od porasta koji bilježimo kod kraćeg vremena njege (7, 14 i 28 dana). Kratko vrijeme njege uzoraka raste gotovo proporcionalno s količinom cementa u čitavom rasponu cementnih udjela korištenih u ovom istraživanju. To se objašnjava dovršetkom sekundarne reakcije između cementa i tla. Kao rezultat, dolazi do pucolanskih reakcija, a one dovode do čvrste skeletne matrice, s nepromijenjenim česticama tla.

Slika 3. pokazuje porast čvrstoće usporedo s porastom količine cementa. U pravilu, cementom tretirano tlo iskazuje trend povećanja jednoosne tlačne čvrstoće usporedo s povećanjem količine cementa za sve postotke cementa. Kao što navode Uddin i dr. [8] i Chew i dr. [9], cementni spojevi tretirane gline rastu s porastom količine cementa. S druge strane, Kamruzzaman i dr. [21] i Uddin i dr. [8] navode da je za poboljšanje čvrstoće netretirane gline potreban minimalan postotak cementa. Uspoređivanjem ta dva faktora može se zaključiti da vrijeme njege utječe na porast čvrstoće više od količine cementa. To potvrđuju i nalazi Nagaraja i dr. [19] koji navode da čvrstoća cementom tretiranog glinenog tla raste s vremenom. Mitchell [7] je uspostavio odnos između jednoosne tlačne čvrstoće, vremena njege (t) i količine cementa. Taj je odnos prikazan u sljedećoj jednadžbi:

$$q_u(t) = q_u(t_0) + K \log(t/t_0) \tag{5}$$

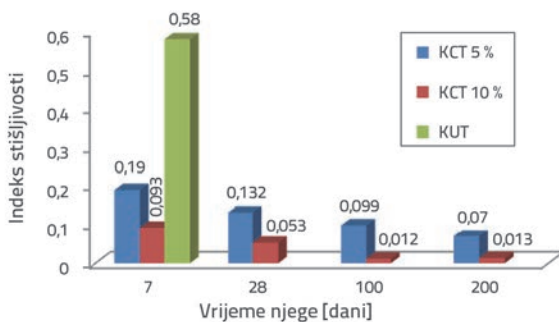
- gdje:
- $q_u(t)$  - jednoosna tlačna čvrstoća nakon t dana [kPa]
- $q_u(t_0)$  - jednoosna tlačna čvrstoća nakon t<sub>0</sub> dana [kPa]
- K - 480c za krupnozrnato tlo, a 70c za sitnozrnato tlo
- c - udio cementa, % od ukupne mase.



Slika 3. Utjecaj udjela cementa na jednoosnu tlačnu čvrstoću cementom tretiranog kaolina, pri raznim vremenima njege

### 4.3. Utjecaj cementa na indeks stišljivosti

Indeks stišljivosti koristi se za izražavanje stišljivosti bilo koje vrste tla. Izražava se pomoću krivulje stišljivosti,  $e - \log \sigma'$ . Indeks stišljivosti se određuje pomoću nagiba krivulje koji označava stupanj stišljivosti normalno konsolidiranog tla. Stoga, ako indeks stišljivosti raste, stišljivost dotičnog tla također raste [22]. Vrijednosti indeksa stišljivosti pri raznim udjelima cementa, te pri raznim vremenima njege, prikazane su na slici 4. Iz te se slike vidi da se vrijednosti indeksa stišljivosti znatno smanjuju s porastom udjela cementa, što nam pokazuje da je tlo tretirano cementom manje stišljivo. Ti su rezultati u skladu s istraživanjem koje su proveli Ho i Chan [23]. Oni navode da količina cementa može utjecati na strukturu tla, što može dovesti do povećanja krutosti stabiliziranog tla. Stoga će skelet tla biti jači ako se doda više cementa jer cement djeluje kao dobar stabilizator meke gline.

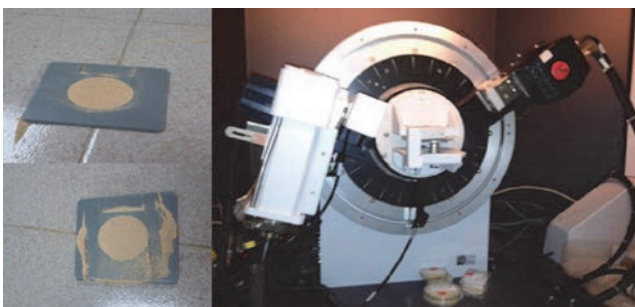


Slika 4. Variranje vrijednosti indeksa stišljivosti s udjelom cementa i vremenom njege (KCT - kaolinska glina tretirana cementom, KUT - netretirana kaolinska glina)

### 4.4. Analiza mikrostrukture

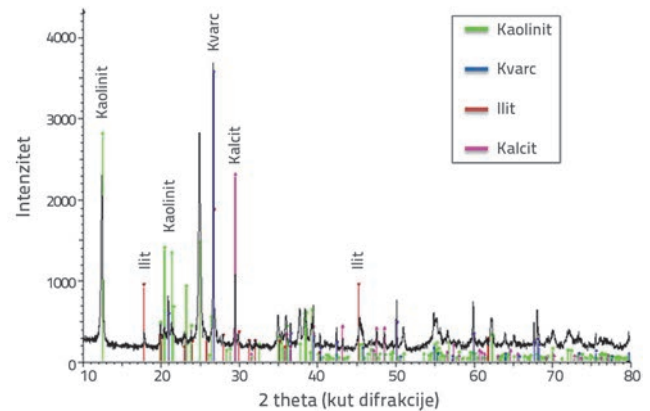
#### 4.4.1. Analiza pomoću rendgenske difrakcije (XRD)

U okviru ovog istraživanja pripremljen je XRD prašak u svrhu određivanja prisutnosti kristalastih minerala u prirodnom tlu te da bi se omogućilo praćenje mineraloških promjena uzrokovanih obradom. Uzorci za ispitivanje XRD (eng. *X-ray Diffraction*) postupkom pripremljeni su usitnjavanjem tla u posudi s tučkom sve do postizanja homogene praškaste strukture. Zatim je uzorak postavljen na eliptički otvor aluminijskog držača te je ravnomjerno raspoređen i poravnat po podložnom staklu kako je to prikazano na slici 5.



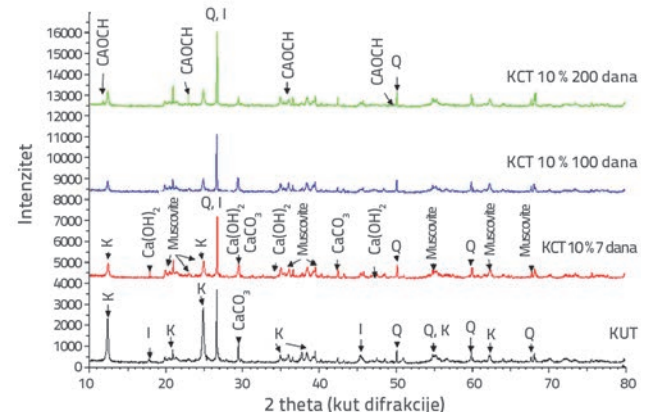
Slika 5. Priprema praškastih uzoraka za ispitivanje XRD postupkom

XRD rezultati za netretiranu kaolinsku glinu prikazani su na slici 6. Osnovni mineraloški sastojci netretirane kaolinske gline su kaolinit  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O})(\text{OH})_4$ , kvarc  $\text{SiO}_2$ , kalcit  $\text{CaCO}_3$  i ilit  $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$ . Kao što možemo vidjeti na slici 6, dominantan mineral gline je kaolinit.



Slika 6. XRD kaolinske gline bez dodatka cementa

XRD rezultati za uzorke kaolinske gline bez dodatka cementa, te za uzorke kaolinske gline s 10 % dodatka cementa, u vremenu nakon 7, 100 i 200 dana, prikazani su na slici 7.



Slika 7. Rezultati rendgenske obrade uzoraka kaolinske gline s dodatkom 10 % cementa, za razna vremena njege

Desetopostotni udjel cementa odabran je zato što predstavlja optimalnu količinu cementa za potrebe ovog istraživanja. Kao što se vidi iz kemijski tretiranih uzoraka koji sadrže cement, kaolinit izgleda nestao kod svih vremena njege iz uzoraka kaolinske gline s dodatkom cementa. Stoga bi se moglo zaključiti da se kaolinit brzo troši tijekom pucolanske reakcije. To je u skladu s visokim porastom čvrstoće prilikom dodavanja cementa uzorcima meke kaolinske gline [24]. S druge strane, može se zamijetiti da minerali ilita ne pokazuju konzistentan trend smanjenja količine usporedo s protokom vremena njege. Iz toga se može zaključiti da ilit sudjeluje u pucolanskoj reakciji manje od kaolinita. To je u skladu s nalazima o kojima izvješćuju Porbahaetal i dr. [25], te Chew i dr. [26]. Osim toga, pucolanska reakcija u

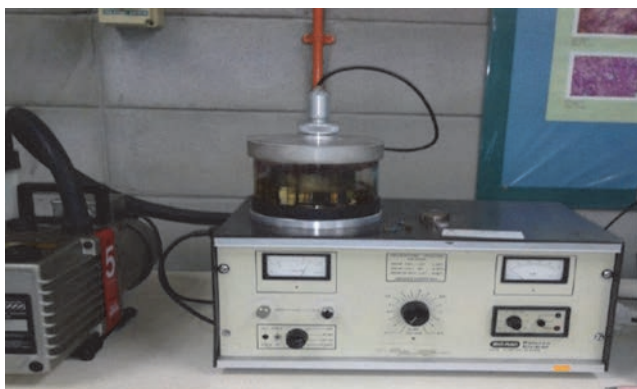
kojoj sudjeluje ilit mnogo je sporija od reakcije s kaolinitom [24]. U tom je slučaju potrebna veća količina cementa da bi se pokrenula pucolanska reakcija. Sekundarni cementni sastojci iz pucolanske reakcije pomoću kaolinita talože se samo na površini s nakupinama ilita, pa tako cementni sastojci postupno oblažu te nakupine. Stoga takva obloga štiti ilit od daljnjeg djelovanja cementa, što sprečava daljnje odvijanje pucolanske reakcije.

Uz to, novi spoj je uočen nakon 7 dana njege na uzorcima s dodatkom cementa. Taj spoj se pripisuje portlandu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pri 20 od 18,2, 34,5, 47,4. Predstavljen je jednim od primarnih cementnih sastojaka koji proizlazi iz procesa hidratacije cementa kako je ranije navedeno u literaturi. Osim toga, muskovit je uočen na 20 od 20, 22,9, 26,7 i 35, a radi se o proizvodu reakcije između ilita i minerala gline. Muskovit je filossilikatni mineral aluminijski i kalijevi. On se može pojaviti kao sekundarni mineral koji proizlazi iz izmjene feldspara [27]. Nadalje, zbog prisutnosti kalcita  $\text{CaCO}_3$ , monokarbonatni hidrat ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) nastao je na cementom obloženim uzorcima kaolina nakon 200 dana njege. Ovaj spoj nastao je kao rezultat hidratacije cementne paste ( $\text{C}_3\text{A}$ ) i  $\text{CaCO}_3$  [28].

#### 4.4.2. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom

U ovom je istraživanju korišten pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscope* - FESEM) tip A JSM-6701F JEOL za potrebe analize morfoloških promjena i topografskih značajki čestica gline prije i nakon obrade. Obavljena su i ispitivanja pretražnim elektronskim mikroskopom koji je bio opremljen s rendgenskim analizatorom disperzije energije (EDAX).

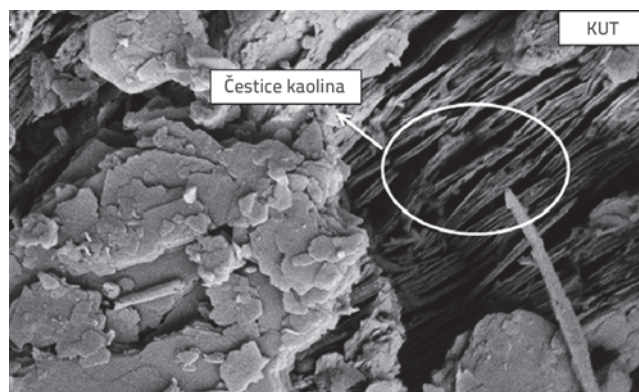
Uzorci su potpuno osušeni. Sva se voda treba odstraniti iz uzoraka jer bi se ona u vakuumskim uvjetima pretvorila u paru. Nakon toga su poduzete mjere za osiguranje provodljivosti uzoraka, i to tako da ih se oblagalo tankim slojem provodljivog materijala. U ovom ispitivanju uzorci su oblagani zlatom. To je obavljeno pomoću uređaja za "oblaganje bombardiranjem" (eng. *sputter coater*), kao što je to prikazano na slici 8.



Slika 8. Uređaj za oblaganje zlatom

Da bi se odredili elementi prisutni na površini glinenih čestica, obavljena je analiza pomoću energijski razlučujuće rendgenske spektrometrije. Ova je metoda također primijenjena za praćenje relativnih promjena elemenata zbog stabilizatora, a kroz određivanje intenziteta vršnih vrijednosti u raznim vremenskim intervalima.

Mikrograf prirodne kaolinske gline prikazan je na slici 9. Tu možemo vidjeti da su ravnomjerno (poput knjiga) složene čestice kaolinita dominantna značajka prirodnog tla [29]. Kaolin se obično odlikuje spojenom i flokuliranom strukturom i to od ruba prema sredini i od ruba do ruba [30].

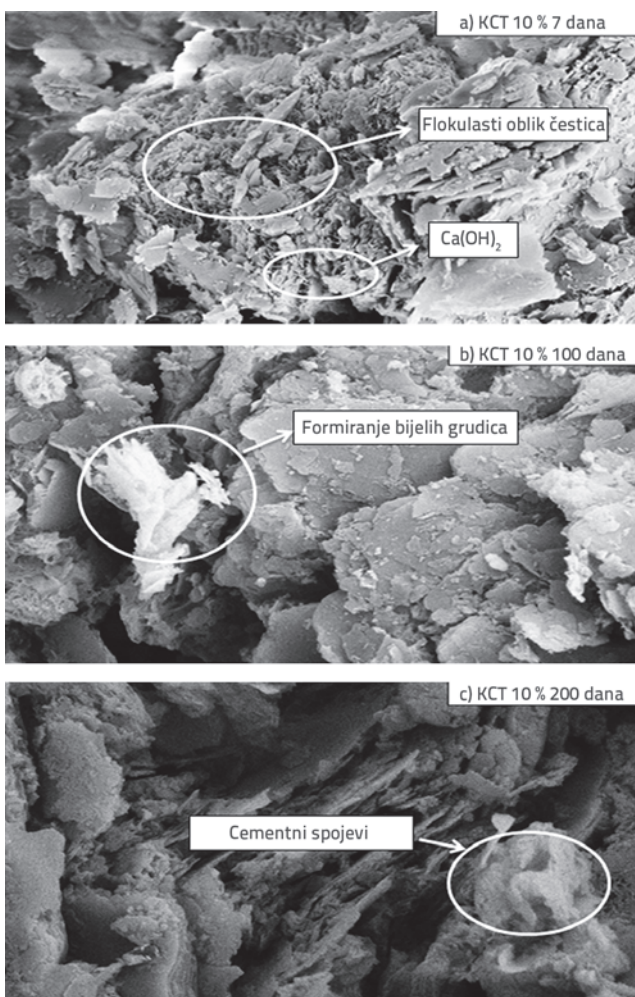


Slika 9. FESEM prikaz netretirane kaolinske gline (povećanje: 10.000x)

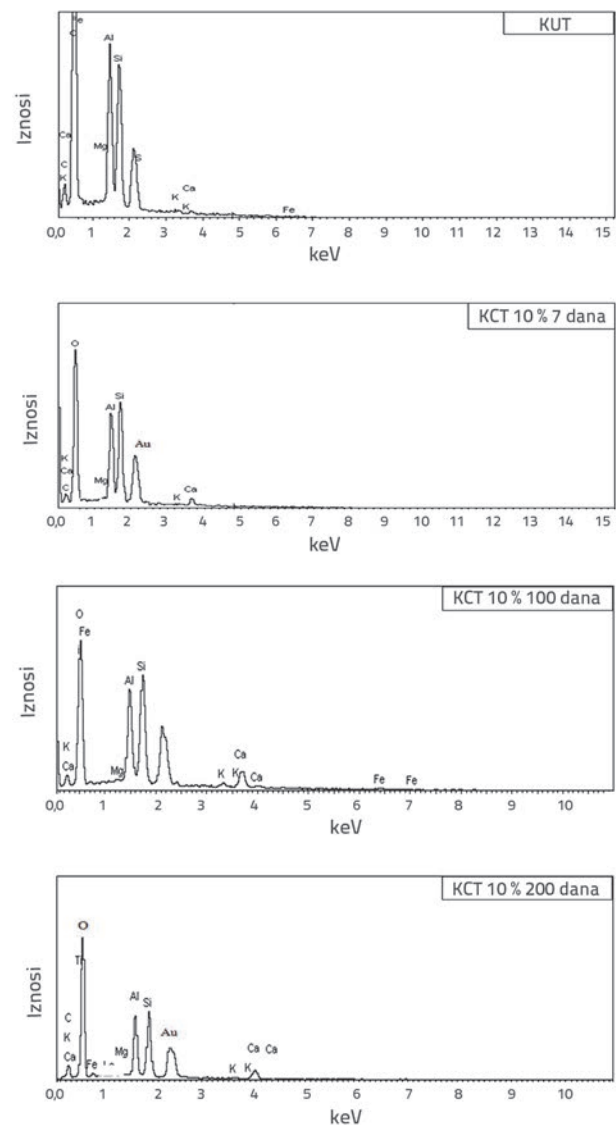
U kontekstu SEM fotomikrografa kaolinske gline tretirane cementom, Hwan i dr. [30] navode u svom istraživanju da se cement ne može uočiti na fotomikrografima kod malih količina cementa. Međutim kod optimalne količine (10 %) prisutnost cementa posvuda je uočljiva. Na slici 10. se vidi kako dodavanje 10 % cementa kao stabilizatora utječe na mikrostrukturu uzoraka kaolinske gline u raznim razdobljima njege (7 dana, 100 dana i 200 dana). Kao što se vidi na slici 10.a, dodavanje cementa dovodi do otvorene strukture s nekim znakovima retikulacije. Dodavanjem cementa, glinene čestice prelaze iz pahuljastog u flokulasti oblik. Osim toga, nakon sedam dana, u mikrostrukturi uzoraka s dodatkom cementa nalaze se normalno razvijeni oblici osnovnih kristalastih faza  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kao što je i zabilježeno u XRD rezultatima.

Kako se vidi na slikama 10.b i 10.c, u razdoblju njege od 100 do 200 dana, flokulirana morfologija strukture mijenja se na rubovima glinenih čestica. Osim toga, može se vidjeti da zbog pucolanske reakcije dostatan broj cementnih spojeva postaje uočljiviji. Dakle, čestice tla se oblažu i spajaju pa se šupljine u tlu teže uočavaju [31]. Nadalje, nakon 100 i 200 dana njege uočena je i pojava bijelih cementnih spojeva na površini čestica tla. Prisutnost tih spojeva utjecalo je na formiranje dodatnih cementnih spojeva pri dužem vremenu njege. To je također u skladu s rezultatima Kassima i dr. [32].

EDAX spektri uzoraka smeđe kaolinske gline bez dodatka cementa, te uzoraka s dodatkom cementa, prikazani su za različita vremena njege na slici 11. Tu se mogu uočiti visoki intenziteti aluminija (Al) i silicija (Si), nakon čega slijede niže razine kalija (K), željeza (Fe), magnezija (Mg) i ugljika (C). Prisutnost i intenzitet tih elemenata u skladu su s kemijskim sastavom kaolinita [33]. O vremenu ovisne promjene omjera Al:Si i Ca:Si u mješavinama smeđe kaolinske gline prikazane su u tablici 4. Može se zamijetiti smanjenje omjera Al:Si s povećanjem vremena njege. Iz takvog ponašanja se može zaključiti da se količina silikata prisutnog na površini glinenih čestica povećava zbog otapanja obloge. To je u skladu s rezultatima koje su objavili Eisazadeh i dr. [34]. Međutim, nakon dvjesto dana njege vrijednost Al:Si je relativno visoka. To je podudarno s mehanizmom taloženja spojeva aluminatnog hidratiziranog gela na površinu čestica. Osim toga, povećanje omjera Ca:Si povezuje se i s prisutnošću portlanda u sastavu cementa.



Slika 10. FESEM prikazi smeđe kaolinske gline s 10 % cementa nakon različitih razdoblja njege, (povećanje 10.000 puta)



Slika 11. EDAX spektri netretiranih uzoraka smeđe kaolinske gline i uzoraka s dodatkom 10 % cementa, nakon različitih razdoblja njege, napomena: Energija X-zraka se izražava u elektronvoltima (eV)

Tablica 4. Variranje omjera Al:Si i Ca:Si u uzorcima smeđe kaolinske gline s 10 % cementa nakon različitih razdoblja njege

Opis uzorka		Odnos [%]	
Mješavina	Vrijeme njege [dani]	Al / Si	Ca / Si
KUT	-	0,997	0,027
KCT10 %	7	0,747	0,21
KCT10 %	100	0,672	0,448
KCT10 %	200	0,793	0,474

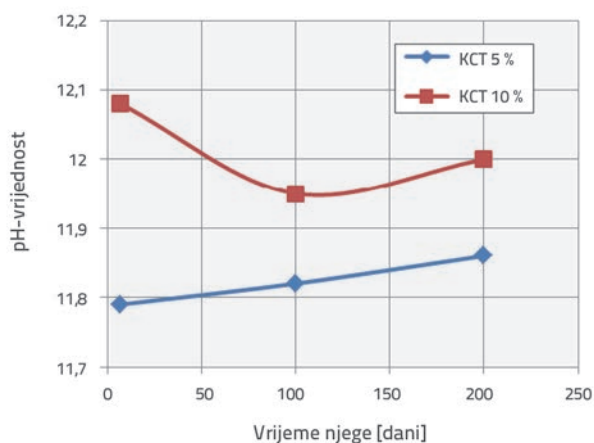
Napomena: K – kaolinska glina, UT – netretirana, CT – tretirana cementom

#### 4.5. Vrijednosti pH

pH-vrijednost otopine označava molarnu koncentraciju vodikovih iona u otopini, tj. kiselost ili alkalnost neke otopine. Osim toga, pH vrijednost otopine tla korisna je informacija o kemijskim reakcijama u tlu, jer odražava promjene koje se događaju u tom mediju. Potrebno je također napomenuti da je pH vrijednost vrlo značajna za postupak stabilizacije jer utječe na raspodjelu naboja u strukturi gline. Stoga se ta vrijednost smatra faktorom koji dominantno utječe na topivost minerala gline jer će reakcija između cementa i gline trajati sve dok se stupanj alkalnosti ne promijeni.

U ovom istraživanju je pH-vrijednost mjerena pomoću mjerača pH vrijednosti Hannah, model HI 8424. Ovaj je uređaj korišten za mjerenje pH-vrijednosti cementom tretiranih kaolinskih uzoraka u skladu s Normom BS 1377: 3. dio: 1990 (točka 9.1). Određeno je da prosječna pH vrijednost označava vrijednost dobivenu u tri mjerenja.

Ovisnost pH-vrijednosti o količini cementa prikazana je na slici 12. U ovom su pokusu dva postotka, 5 % i 10 %, korištena za ocjenjivanje utjecaja količine cementa i vremena njege na variranje koncentracije  $H_3O^+$  iona porne vode. Kao što se vidi na slici 12., pH-vrijednosti uzoraka kaolinske gline s 5 % cementa rastu usporedo s protokom vremena. Porast pH-vrijednosti može se povezati s odvajanjem iona  $OH^-$ , proizvedenih tijekom hidratacije cementa, iz  $Ca(OH)_2$ . Nadalje, na temelju hipoteze o mehanizmu reakcije cementa, mogu se razlikovati primarne i sekundarne reakcije u mješavini gline i cementa. Hidroliza i hidratacija cementa proizlaze iz primarne reakcije koja dovodi do povećanja pH-vrijednosti otopine porne vode, kao što je gore navedeno.



Slika 12. Variranje pH vrijednosti mješavine smeđe kaolinske gline i cementa u ovisnosti o količini cementa i vremenu

Iz slike 12. se također vidi porast pH-vrijednosti usporedo s porastom količine cementa (10 %). Međutim, ta pH-vrijednost

se bitno smanjuje s vremenom. To smanjenje pH vrijednosti pripisuje se potrošnji  $OH^-$  iona tijekom otvrdnjavanja mješavine cementa i tla uslijed pucolanske reakcije, a zbog sekundarne reakcije odnosa između cementa i glinenog tla. Ti su rezultati u skladu s rezultatima istraživanja koje su proveli Hwan i Song [30].

#### 5. Zaključak

Sljedeći se zaključci mogu izvesti iz provedenih istraživanja:

- Dodavanje cementa samo donekle utječe na optimalni udio vlage. Suha gustoća smanjuje se kod udjela cementa od 5 %, a raste pri udjelu cementa od 10 %.
- Analiza podataka o tlačnoj čvrstoći prikazanih u ovom istraživanju upućuje na neke zanimljive činjenice u vezi s vremenski uvjetovanim reakcijama između tla i cementa kod različitih tipova minerala i iona "uvedenih" pomoću stabilizatora cementa. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka tretiranih cementom povećava se s povećanjem dvaju faktora: količine cementa i vremena njege. Međutim, na temelju usporedbe utjecaja tih faktora može se zaključiti da je utjecaj njege značajniji od količine cementa.
- Stabilizacija cementom bitno utječe na stišljivost tretiranog tla. Količina cementa može utjecati na strukturiranje tla te povećati krutost stabiliziranog tla. Stoga možemo reći da skelet tla postaje jači s porastom količine cementa, a to je karakteristika niske stišljivosti tla.
- Rezultati ispitivanja mikrostrukture pokazuju da kemijski stabilizatori uglavnom napadaju aluminatnu površinu čestica gline. Stoga bi bilo logično pretpostaviti da će uslijed dodatka cementa primarno dolaziti do formiranja spojeva aluminatnog hidrata.
- S obzirom na podatke prikupljene tijekom ispitivanja FESEM, može se zaključiti da su primarne reakcije razmjene iona, nakon kojih slijedi površinska promjena strukture gline, osnovni mehanizmi koji su odgovorni za poboljšanje cementom stabiliziranih uzoraka kaolinske gline. Osim toga, odnosi Ca/Si i Al/Si dobiveni analizom EDAX pokazuju da se bitne promjene u površinskom sastavu čestica tla odvijaju u raznim vremenskim intervalima.
- Osim toga, dodatkom cementa dolazi do povećanja razine flokulacije zbog povećanja pH-vrijednosti, pa stoga i do koncentracije elektrolita u pornoj vodi tla.

#### Zahvale

Ovo istraživanje je izrađeno pod pokroviteljstvom Tehnološkog sveučilišta u Maleziji (UTM). Autori zahvaljuju tehničkom osoblju Geotehničkog laboratorija, Kemijskog laboratorija i Laboratorija za okoliš Sveučilišta UTM na pomoći koju su pružili tijekom provedbe ispitivanja.



## LITERATURA

- [1] Mitchell, J. K., Soga, K.: *Fundamentals of Soil Behavior*. (3<sup>rd</sup> edition). New York: John Wiley and Sons, 2005.
- [2] Ingles, O.G., Metcalf, J.B.: *Soil stabilization - principles and practice*. Melbourne: Butterworth, 1972.
- [3] Brandon, T., Brown, J., Daniels, W., DeFazio, T., Filz, G., Musselman, J., Forshaand, C., Mitchell, J.: *Rapid Stabilisation/ Polymerization of Wet Clay soils*, Literature Review, Air Force Research Laboratory, Blacksburg, 2009.
- [4] Lee, S.L., Yong, K.Y.: Grouting in substructure construction, 9th Regional Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, 2, pp. 41–49, 1991
- [5] Lacasse, S., Berre, T., Lefebvre, G.: Block sampling of sensitive clays, 11th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, 2, pp. 887–892, 1985.
- [6] Lerouiel, S., Vaughan, P.R.: The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rock, *Geotechnique* 40 (3), pp. 467–488, 1990
- [7] Mitchell, J.K.: Soil improvement state of the art report, 10th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering 4, pp. 509–565, 1981.
- [8] Uddin, K., Balasubramaniam, A. S., Bergado, D.T.: Engineering behaviour of cement-treated Bangkok soft clay. *Geotech. Eng.*, 2891, pp. 89–119, 1997.
- [9] Chew, S.H., Lee, F.H., Lee, Y.: Jet grouting in Singapore marine clay. 3rd Asian Young Geotechnology Engineering Conf: pp. 231–238, 1997.
- [10] British Standards Institution, BS EN 197–1:2000, Cement–Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements
- [11] Lea, F. M.: *The chemistry of cement and concrete*. The University of Michigan: E. Arnold, 1956.
- [12] Janz, M., Johansson, S.E.: The Function of Different Binding Agents in Deep Stabilization, Swedish Deep Stabilization Research Centre, Report No. 9, pp. 9–11, 2002.
- [13] Schaefer, V.R., Abramson, L.W., Drumheller, J.C., Sharp, K.D.: Ground improvement, ground reinforcement and ground treatment: Developments 1987 to 1997., ASCE Geotech. Special Publication, GSP, 69, 1997.
- [14] Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P.: Immobilization of heavy metals in cement-based solidification/ stabilization: A review. *Journal of Waste Management*, 29, pp. 390–403, 2009.
- [15] Hassan, M.M.: *Engineering Characteristics of Cement Stabilized Soft Finish Clay - A laboratory Study*, Helsinki University of Technology: Ph.D Thesis, 2009.
- [16] Kezdi, A.: *Stabilized earth roads*, Development in Geotechnical Engineering, Elsevier Scientific, New York, 2009.
- [17] USEPA. Treatment technologies for site cleanup: Annual from <http://www.epa.gov>, 2004.
- [18] Horpibulsuk, S., Rachan, R., Chinkulkijniwat, A., Raksachon, Y., Suddeepong, A.: Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations, *Construction and Building Materials*, 24, pp. 2011–2021, 2010.
- [19] Nagaraj, T.S., Vatasala, A., Srinivasa, M.: Discussion on "Change in pore size distribution due to consolidation of clays" by F.J. Griffith and R.C. Joshi. *Geotechnique* 40 (2), pp. 303–305, 1990.
- [20] Mitchell, J. K.: *Fundamentals of soil behaviour*. John Wiley & Sons, Inc., 422, 1976.
- [21] Kamruzzaman, A.H.M., Chew, S.H., Lee, F.H.: Behaviour of soft Singapore marine clay treated with cement, ASCE Geotech. Special Publication, GSP, 113, pp. 472–485, 2001.
- [22] Stalin, V.K.: Behaviour of lime-fly ash-sand-clay mixed columns in the improvement of soft ground, in Ground improvement techniques (ed. H.A. Faisal) 4th International Conference on Ground Improvement Techniques, Kuala Lumpur, Malaysia, 26 – 28 March 2002, (2) pp. 701–706, 2002.
- [23] Ho, M.H., Chan, C.M.: Some Mechanical Properties of Cement Stabilized Malaysian Soft Clay. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2011.
- [24] Eades, J.L., Grim, R.E.: Reactions of hydrated lime with pure clay minerals in soil stabilization. *High. Res. Bull.*, 262, pp. 51–63, 1960.
- [25] Porbaha, A.; Shibuya, S., Kishida, T.: State of the art in deep mixing technology. Part III: Geomaterial characterization." *Ground Improvement*, 4(3), pp. 91–110, 2000.
- [26] Chew, S., Kamruzzaman, A., Lee, F.: Physicochemical and Engineering Behavior of Cement Treated Clays. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 130 (7), pp. 696–706, 2004.
- [27] Rickwood, P. C.: Muscovite mineral information and data mineral, *American mineralogist*, 66, pp. 885–907, 1981.
- [28] Kakali, G., Tsvivilis, S., Aggeli, E., Bati, M.: Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1073–1077, 2000.
- [29] Mitchell, J.K., Dermatas, D.: Clay soil heave caused by lime-sulfate reactions. Innovations in uses for lime, American Society for Testing and Materials, Philadelphia. pp. 41–64, 1992.
- [30] Hwan, K., Song, L.: Mechanical Properties of Weakly Bonded Cement Stabilized Kaolin. *KSCCE Journal of civil engineering*, 6, No. 4, pp. 389–398, 2002.
- [31] Muhmed, A., Wanatowski, D.: Effect of Lime Stabilisation on the Strength and Microstructure of Clay. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, 6, Issue 3, pp. 87–94, 2013.
- [32] Kassim, K.A.: The Nanostructure Study on the Mechanism of Lime Stabilised Soil, Research Vot No: 78011, Department of Geotechnics and Transportation, Universiti Teknologi Malaysia, 2009.
- [33] Carroll, D., Starkey, H.C.: Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. *Clays and Clay Minerals*, 19, pp. 321–333, 1971.
- [34] Eisazadeh, A., Kassim, K. A., Nur, H.: Stabilization of tropical kaolin soil with acid and lime. *Journal of Nat. Hazards*, 61, pp. 931–942, 2012.