ماهنامه علمی پژوهشی
مهندسی ساخت و تولید ایران
www.smeir.org
10.22034/ijme.2025.511237.2057

مطالعه تجربی کامپوزیت‌های سیمان-هیدروکسیدهای دو لایه‌ای

آزاده عسکری‌نژاد*
بخش مصالح و فراورده‌های راه و ساختمان، مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی، تهران، ایران
* ایمیل نویسنده مسئول: azadaskarinejad@gmail.com

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی
دریافت: ۱۸ اسفند ۱۴۰۳
پذیرش: ۲۱ فروردین ۱۴۰۴

کلیدواژگان:
کامپوزیت سیمان
هیدروکسید دو لایه‌ای (LDH)
خواص پوزولانی

چکیده

سیمان پرتلند به عنوان یکی از مصالح آلاینده محیط زیست، موجب بهبود دوام در اکثر محیط‌های آسیب رسان و افزایش عمر مفید سازه‌های بتنی می‌گردد. بدین سبب انجام تحقیقات بر روی مواد جایگزین سیمان با خواص مطلوب و امکان تولید صنعتی آن‌ها در کشور امری اجتناب‌ناپذیر به شمار می‌رود. پوزولان‌های طبیعی، سرباره‌های آهن و مس، خاکستر بادی، دوده سیلیس، خاکستر پوسته شلتوک برنج و رس کلسینه شده از جمله مواد جایگزین سیمان هستند که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. همچنین استفاده از برخی نانومواد از جمله نانوسیلیس و نانورس به‌صورت کامپوزیت با سیمان در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هیدروکسیدهای دو لایه‌ای(LDHها) مواد دوبعدی هستند که به آن‌ها رس‌های آنیونی نیز گفته می‌شود. گزارش‌هایی از استفاده از LDHها به عنوان جایگزین سیمان وجود دارند اما تاکنون مطالعه جامعی برای بررسی اثر بر خواص سیستم‌های مختلف سیمان وجود ندارد. در این مطالعه اثر جایگزینی بخشی از سیمان با Mg-Al-CO3 LDH کلسینه شده و کلسینه نشده با مقدار ۲٪ جرم سیمان، بر نرخ واکنش هیدراسیون و برخی خواص ملات سیمانی از جمله جذب آب، مقاومت فشاری و مقاومت خمشی مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج به‌دست آمده با نمونه‌های مرجع مقایسه شدند. روش‌های طیف‌نگاری فلوئورسانس پرتوایکس (XRF)، پراش پرتوایکس (XRD) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) به منظور تعیین مشخصات و خواص LDH مورد مطالعه، مورد استفاده قرار گرفتند.

Experimental Study of cement-layered double hydroxide (LDH) composites

Azadeh Askarinejad*
Department of Construction Materials and Products, Road, Housing & Urban Development Research Center, Tehran, Iran
* Corresponding Author's Email: azadaskarinejad@gmail.com

Article Information

Original Research Paper
Received: 8 March 2025
Accepted: 10 April 2025

Keywords:
Cement Composite
Layered Double Hydroxide (LDH)
Pozzolanic Properties

Abstract

Portland cement, as one of the environmentally polluting materials, improves durability in most damaging environments and increases the useful life of concrete structures. Therefore, conducting research on cement substitutes with desirable properties and the possibility of their industrial production in the country is inevitable. Natural pozzolans, iron and copper slags, fly ash, silica fume, rice husk ash, and calcined clay are among the cement substitutes that have been studied so far. Also, the use of some nanomaterials, including nanosilica and nanoclay, as composites with cement has been considered in recent years. Layered Double Hydroxides (LDH) are two-dimensional materials that are also called anionic clays. There are reports of the use of LDHs as cement substitutes, but so far there is no comprehensive study to investigate the effect on the properties of different cement systems. In this study, the effect of replacing part of the cement with calcined and uncalcined Mg-Al-CO3 LDH at a concentration of 2% by mass of cement on the rate of hydration reaction and some properties of cement mortar, including water absorption, compressive strength, and flexural strength, was investigated, and the results obtained were compared with reference samples. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA) were used to determine the characteristics and properties of the studied LDH.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:
Askarinejad A. Experimental Study of cement-layered double hydroxide (LDH) composites. 2025 May 22;12(3):30-37. doi: 10.22034/ijme.2025.511237.2057 [In Persian]

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های سیمان-مواد پوزولانی به‌منظور کاهش قیمت تولید بتن، کاهش مصرف انرژی، بهبود خواص مکانیکی بتن، افزایش مقاومت شیمیایی بتن و کاهش آلودگی محیط زیست به‌واسطه کاهش مقدار کربن دی اکسید تولید شده از فرایند تولید سیمان پرتلند، از طریق جایگزین کردن بخشی از سیمان پرتلند معمولی با افزودنی‌های معدنی از قبیل خاکستر بادی، سرباره، پوزولان طبیعی و مصنوعی، دوده سیلیس، انواع رس کلسینه شده و غیره، تولید می‌شوند [۱-۴].

طبق تعریف ACI 116R، پوزولان یک ماده سیلیسی یا سیلیسی-آلومینایی است که به خودی خود خاصیت سیمانی ندارد اما قادر است در حضور رطوبت با کلسیم هیدروکسید وارد واکنش شده و محصولات سیمانی تولید کند. هنگامی‌که واکنش بین پوزولان و سیمان پرتلند صورت می‌گیرد، آهک و اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیم و آهن موجود در ترکیب پوزولان، در واکنش پوزولانی شرکت می‌کنند [۵]. در نتیجه واکنش پوزولانی مقدار کلسیم هیدروکسید به تدریج کاهش می‌یابد و تشکیل کلسیم سیلیکات هیدرات (CSH) و کلسیم آلومینات هیدرات (CAH) افزایش می‌یابد. CSH و CAH به صورت ژل چسباننده بوده و ساختاری شبیه محصولات هیدراسیون سیمان دارند که در طی زمان باعث افزایش مقاومت مکانیکی بتن و دوام آن می‌گردند.

به‌کارگیری مواد جایگزین سیمان می‌تواند یک راه‌حل عملی در راستای بهبود دوام و در نتیجه افزایش عمر مفید سازه‌ها قلمداد گردد. گستره وسیع مواد جایگزین سیمان از نقطه نظر منشأ بهره‌برداری، اندرکنش مواد تشکیل‌دهنده افزودنی‌های معدنی با دیگر اجزاء مصالح پایه سیمانی، خواص مصالح حاوی مواد جایگزین سیمان و عملکرد آن‌ها در محیط‌های آسیب‌رسان نیاز به تحقیق در مورد هر ماده جایگزین سیمان را امری الزامی ساخته‌اند.

استفاده از انواع کانی‌های رسی به صورت کلسینه شده به عنوان جایگزین بخشی از سیمان در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. کائولینیت بیشترین پتانسیل ایجاد مواد پوزولانی را داشته و دمای کلسینه شدن بهینه آن بسته به خلوص کائولینیت خاک رس و کانی‌های دیگر موجود در آن، در حدود ۶۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۶].

رس هیدروتالسیت دارای فرمول شیمیایی $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}{\cdot}4(H_2O)$ است و ساختار بلوری لایه‌ای دارد. از آنجایی که استخراج هیدروتالسیت طبیعی دشوار است و خلوص آن بالا نیست، عرضه هیدروتالسیت در بازار تحت سلطه هیدروتالسیت مصنوعی (هیدروکسید دو لایه ای[1]) است. LDH/hydrotalcite توانایی تبادل کاتیون‌ها و آنیون‌ها را دارد. این توانایی در دو حوزه مورد بررسی قرار گرفته است. اول استفاده از هیدروتالسیت به عنوان جاذب برای آلاینده‌های کاتیونی، به عنوان مثال هیدروتالسیت Mg/Fe و دوم به عنوان افزودنی سیمان. ظرفیت تبادل آنیونی بالای LDH، امکان جایگزینی یون‌های بین لایه‌ای توسط آنیون‌های دیگر مانند یون‌های موجود در محلول منافذ سیمان را ایجاد می‌کند. بنابراین، LDH می‌تواند به عنوان میزبان برای انواع مختلف آنیون‌های مورد علاقه سیمان و بتن استفاده شود. در تحقیقات اخیر نشان داده شده است که Ca-Al-NO_3 LDH مصنوعی می‌تواند برای جلوگیری از وجود یون‌های کلرید در محلول منافذ مواد سیمانی به دلیل تبادل آنیون مستقیم نیترات توسط کلرید در محلول آبی در لایه میانی LDH استفاده شود و نشان داده شده است که LDH کلسینه شده نه تنها یون‌های کلرید را از محلول آبی جذب می‌کند بلکه ظرفیت اتصال بالاتری نسبت به LDH اصلی موجود در ماتریس سیمان دارد.

تحقیقات همچنین نشان داده‌اند که عمق کربناته شدن بتن به طور قابل‌توجهی با افزودن LDH، به ویژه LDH کلسینه شده کاهش می‌یابد که به دلیل تبادل یون‌های کربنات توسط LDH رخ می‌دهد.

هیدروکسید دو لایه CaAl همچنین نشان داده شده است که از طریق افزایش نرخ رسوب‌دهی محصولات هیدراسیون سیمان به عنوان شتاب دهنده سخت شدن بتن عمل می‌کند. LiAl-LDH با ساختارهای میکرو نانو سه‌بعدی نیز منجر به افزایش سرعت هیدراسیون، کاهش زمان گیرش و کسب مقاومت فشاری اولیه بالاتر شده است.

همچنین برخلاف برخی از نانوذرات مورد استفاده برای افزایش هیدراسیون (مانند تیتانیا، خاک رس، مس، مواد مبتنی بر کربن، و غیره) LDH ها برای سیستم‌های سیمانی سازگار هستند.

اثر دوزهای (۱-۵٪) CaAl-NO3 LDH بر روی رئولوژی خمیرهای سیمان پرتلند معمولی برای به دست آوردن بینش بیشتر در مورد تأثیر LDH مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعه همه خمیرهای سیمان با ۰/۱ درصد PCE (پلی کربوکسیلات اتر) به

[1] Layered Double Hydroxide (LDH)

عنوان عامل دیسپرس کننده تهیه شدند. بر اساس نتایج به دست آمده، LDH می‌تواند به عنوان عامل هسته‌زایی یا سفت کننده در سیستم‌های سیمانی عمل کند و سینتیک هسته‌زایی و رشد فازهای سیمان هیدراته را تسریع کند، در نتیجه افزایش قابلیت ساخت خمیر سیمان را منجر شود [۷].

جایگزینی ۱ تا ۳ درصد جرم سیمان با Mg-Al-CO_3 LDH نشان داده است که افزایش مقدار LDH سرعت هیدراسیون را تا حدی افزایش می‌دهد که در نتیجه موجب کاهش زمان گیرش و افزایش مقاومت فشاری بخصوص در سنین پایین شده است و همچنین اثر بهبود دهنده‌ای بر روی ساختار تخلخلی خمیر سیمان دارد [۸].

با توجه به اینکه مطالعه تأثیر استفاده از LDH به عنوان جایگزین سیمان تا کنون بر روی خمیر سیمان انجام شده است و گزارشی از بررسی آن در ملات سیمانی وجود ندارد و رفتار فیزیکی و مکانیکی ملات تصویر روشن‌تری از خواص بتن در اختیار خواهد گذاشت، در این تحقیق تأثیر جایگزینی سیمان با Mg-Al-CO_3 LDH بر روی خواص مقاومتی مانند مقاومت خمشی، مقاومت فشاری و خواص تخلخلی و نفوذپذیری مانند جذب آب ملات مورد آزمایش قرار گرفت. به منظور انجام این تحقیق، نوعی LDH سازگار با مواد سیمانی به صورت کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و کلسینه نشده، به عنوان ماده رسی جایگزین سیمان مورد استفاده قرار گرفت. همچنین نتایج مربوط به تأثیر جایگزینی درصدی از سیمان با LDH بر خواص مقاومتی نمونه‌های ملات ساخته شده با نمونه‌های ملات شاهد مورد مقایسه قرار گرفتند.

۲- مواد و روش‌ها

محصول LDH قبل و بعد از کلسینه شدن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، به منظور بررسی ترکیب شیمیایی و فاز، درصد هر یک از ترکیبات و درصد فاز آمورف، توسط روش پراش پرتوایکس(XRD) و فلوئورسانس پرتوایکس (XRF) مورد شناسایی قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه‌ها و تشخیص درصد عناصر از روش میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) به همراه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDAX/EDS) استفاده شد. روش TG/DTA نیز به منظور بررسی میزان جذب آهک توسط LDH قبل و بعد از کلسینه شدن (فعالیت پوزولانی) بر روی نمونه‌ها صورت گرفت.

در این پروژه آزمونه‌های ملات پس از محاسبه‌ی طرح مخلوط، بر اساس نوع آزمون و استاندارد مورد استفاده ساخته شده و قالب‌گیری شدند.

طرح مخلوط آزمونه‌های ملات ساخته شده در این پروژه و مشخصات مصالح به‌کار رفته در آن با نسبت آب به سیمان ۰/۵ در جدول ۱ ارائه‌شده است. در نمونه‌های حاوی LDH، ۲ درصد جرم سیمان با LDH (کلسینه نشده) یا LDHC (کلسینه شده) جایگزین شد. در این تحقیق به منظور تعیین تأثیر استفاده از LDH به عنوان جایگزین سیمان بر خواص مکانیکی ملات، آزمون‌های مقاومت فشاری، مقاومت خمشی و جذب آب بر روی آزمونه‌های ساخته شده (شکل ۱) صورت گرفتند.

شکل ۱ قالب‌گیری نمونه‌های ملات

جدول ۱ طرح اختلاط ملات

مصالح مورد استفاده	مقدار مصالح در حالت خشک در یک مترمکعب ملات (Kg)
ماسه طبیعی	۱۵۸۶
آب آزاد	۱۸۶
سیمان پرتلند نوع ۲	۴۰۰

۳- نتایج و بحث

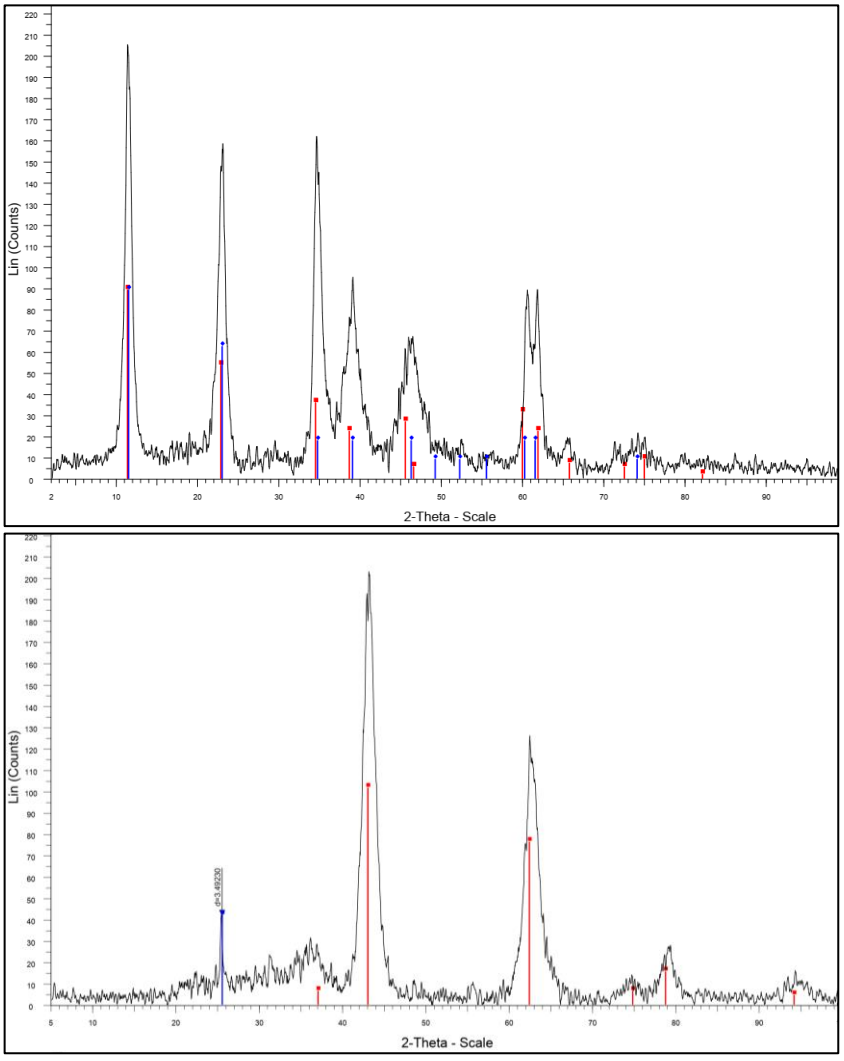
در شکل ۲-الف و ۲-ب، طرح پراش پرتوایکس نمونه LDH قبل و بعد از کلسینه شدن نشان داده شده است. طرح XRD نمونه کلسینه نشده وجود LDH با فرمول شیمیایی زیر را مورد تأیید قرار می‌دهد.

Hydrotalcite /Manasseite Mg6Al2CO3(OH)16.4H2O

و طرح XRD نمونه کلسینه شده نشان می‌دهد که ساختار هیدروتالسیت دچار تغییر شده است. تجزیه حرارتی LDH شامل سه مرحله است. حذف آب بین لایه‌ای، تجزیه گروه‌های هیدروکسیل ساختاری و تجزیه آنیون‌های کربنات بین لایه‌ای. پس از کلسینه شدن، LDH آب و هیدروکسیل را از دست می‌دهد و به مخلوطی از اکسیدها در یک شبکه سه‌بعدی تبدیل می‌شود. سپس در مجاورت آب و هیدروکسیل در خمیر سیمان، از طریق اثر حافظه، فضای بین لایه‌ای LDH آب و هیدروکسیل را جذب می‌کند و از این طریق واکنش‌پذیری افزایش می‌یابد. به‌علاوه LDH کلسینه شده از طریق خاصیت تعویض آنیونی، سولفات اضافی موجود در محیط را جذب می‌کند و از تولید اترینگایت اضافی در خمیر سیمان (حمله سولفاتی) جلوگیری می‌کند.

(الف)

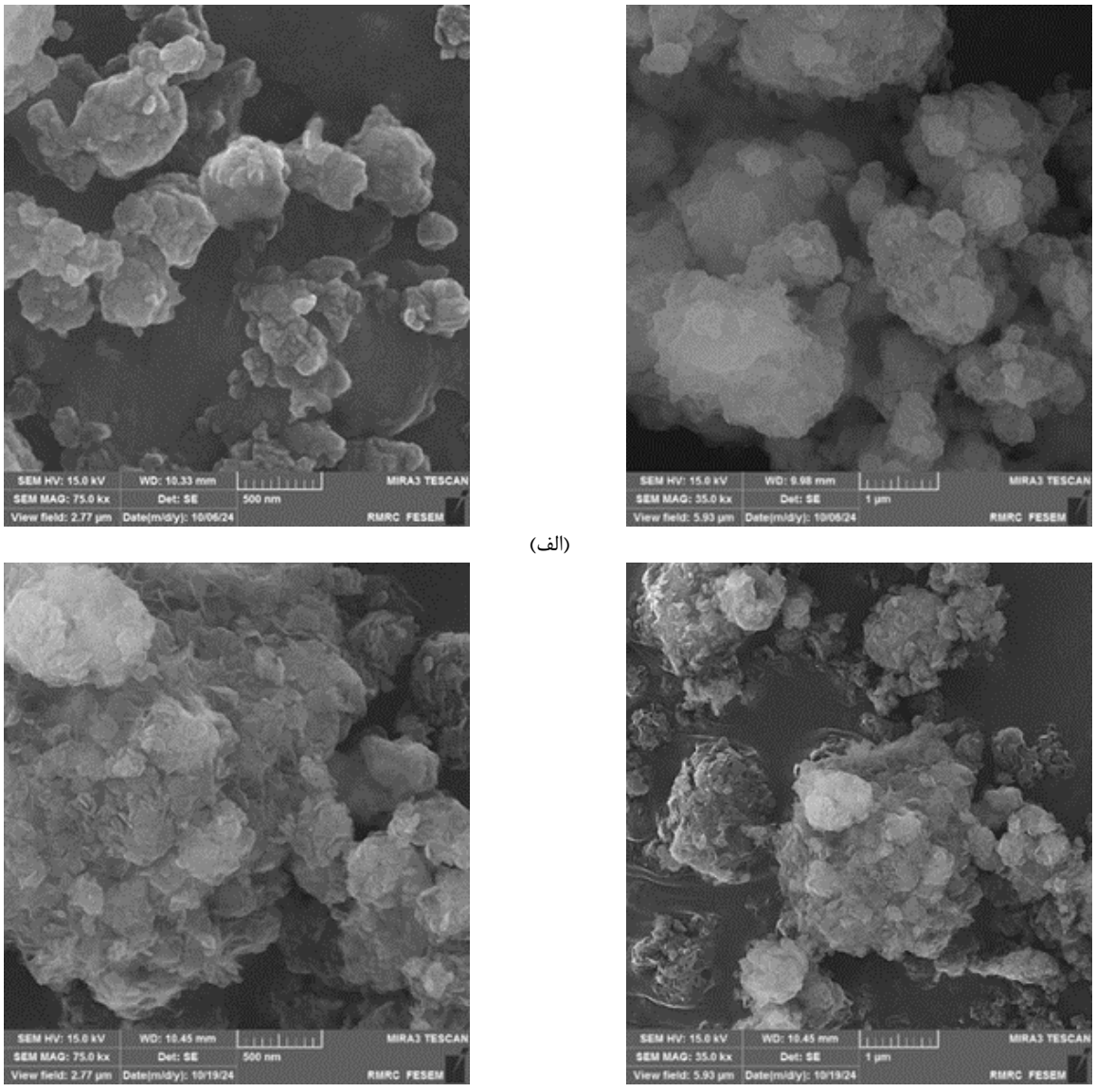
(ب)



شکل ۲ طرح XRD، الف) نمونه LDH کلسینه نشده ب) نمونه LDH کلسینه شده

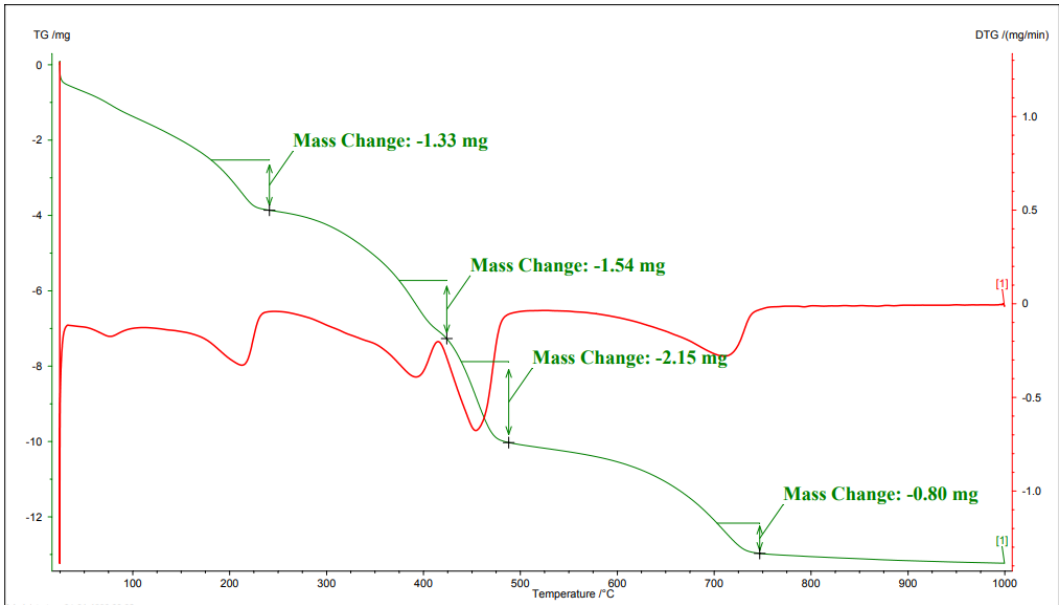
به منظور تعیین اندازه ذرات و مورفولوژی نمونه‌های LDH پیش و پس از کلسینه شدن، روش میکروسکوپی الکترونی روبشی به کار گرفته شد. شکل ۳-الف و ۳-ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه LDH کلسینه نشده و کلسینه شده را نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر، کلسینه کردن تغییر جزئی در مورفولوژی و اندازه ذرات LDH ایجاد کرده است و ذرات LDH پس از کلسینه شدن ریزتر شده‌اند.

به منظور تعیین میزان فعالیت نمونه LDH کلسینه شده و کلسینه نشده در واکنش هیدراسیون، تجزیه وزن سنجی حرارتی برای هر دو نمونه صورت گرفت. با توجه به اینکه در واکنش هیدراسیون کلسیم هیدروکسید مصرف می‌شود، میزان مصرف کلسیم هیدروکسید توسط جایگزین‌های سیمان شاخص میزان فعالیت شیمیایی آن است. بنابراین هر چه میزان کاهش وزن مربوط به کلسیم هیدروکسید باقی‌مانده که در اثر حرارت تجزیه می‌شود، کمتر باشد واکنش‌پذیری در واکنش پوزولانی بیشتر بوده است.

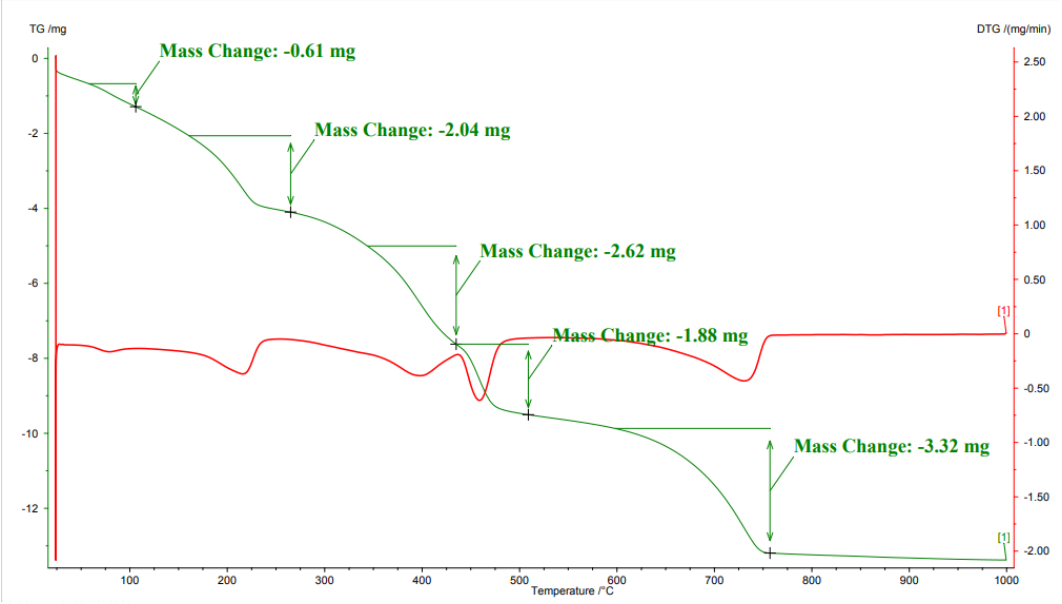


شکل ۳ تصویر SEM الف) LDH کلسینه نشده ب) LDH کلسینه شده

شکل ۴-الف و۴-ب، نمودارهای تجزیه وزن سنجی حرارتی و نمودار دیفرانسیلی آن را برای دو نمونه LDH و LDHC (کلسینه شده) نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده فعالیت پوزولانی LDH نسبت به LDHC تفاوت قابل ملاحظه‌ای را نشان نداده است. بنابراین می‌توان مکانیسم متفاوتی را برای عملکرد LDH در مخلوط سیمانی ارائه کرد.



(الف)



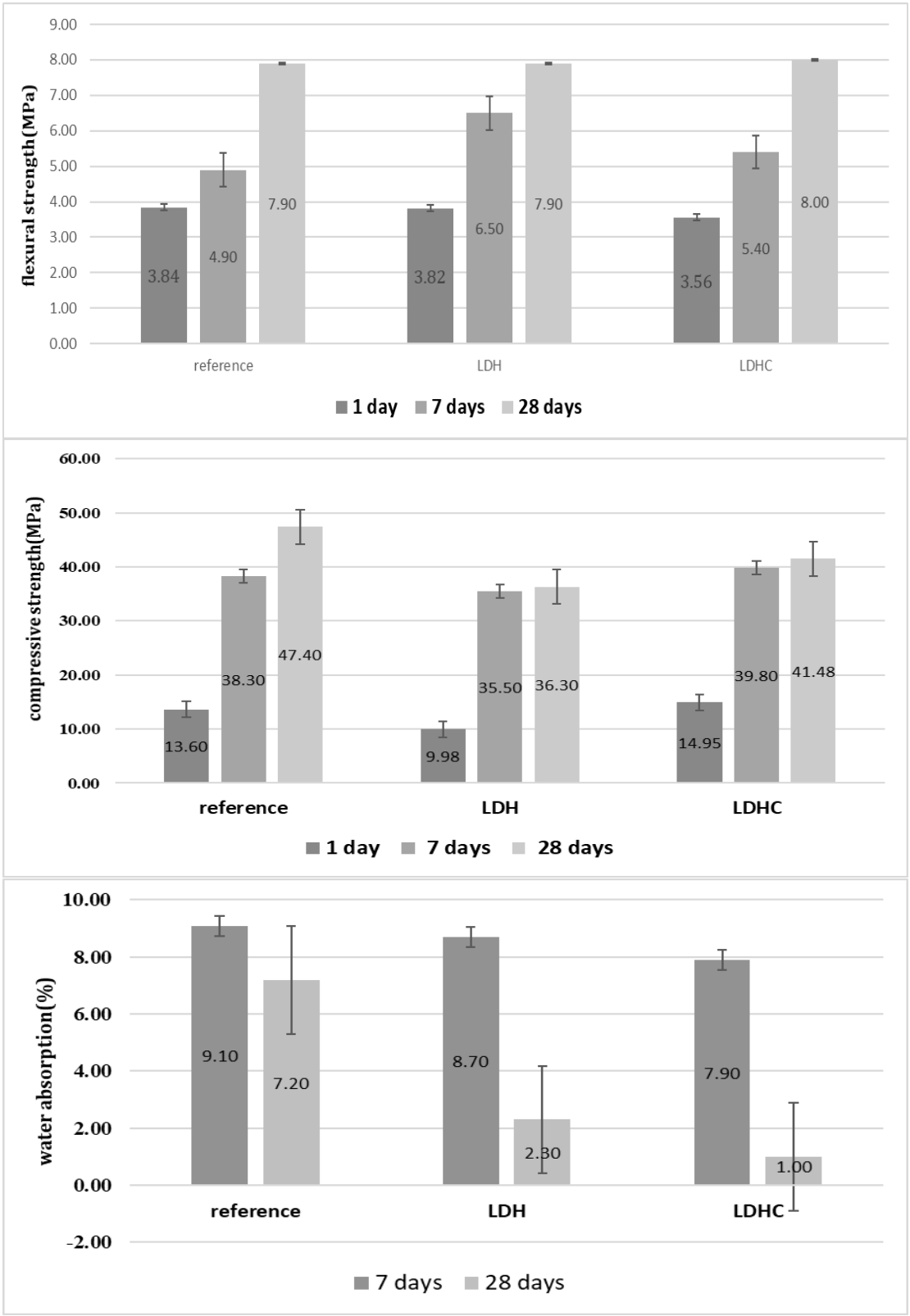
(ب)

شکل ۴ نمودار TG/DTA نمونه الف) LDH کلسینه شده ب) LDH کلسینه نشده

آزمون اندازه‌گیری مقاومت فشاری و خمشی ملات‌های ساخته شده با LDH بر اساس استاندارد ملی شماره ۹۱۵۰ قسمت یازدهم بر روی آزمونه‌های مربوط به نمونه‌های ملات شاهد و ملات حاوی LDH و LDHC انجام شد.

آزمون جذب آب در سن ۲۸ روز با آزمونه‌های ساخته شده در قالب‌های ۵×۵×۵ سانتی‌متر مطابق با استاندارد ۱۶۰۸ قسمت ۱۲۲مطابق با BS-EN 1881-122 صورت گرفت. شکل ۵ نتایج مربوط به این آزمون‌ها را در سنین ۱ روزه، ۷ روزه و ۲۸ روزه نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مقاومت فشاری و خمشی و جذب آب نمونه‌های ملات ساخته شده با ۲ درصد LDH، می‌توان گفت که حضور LDH به صورت کلسینه شده موجب بهبود خواص فیزیکی ملات شده است. مقدار مقاومت فشاری عامل کلیدی در تعیین مناسب بودن LDH در نقش بهبود دهنده هیدراسیون است. در مقایسه با نمونه شاهد، نمونه‌های دارای ۲ درصد وزنی LDH کلسینه شده بالاترین مقدار مقاومت فشاری را در سنین اولیه نشان می‌دهند. افزودن یک ماده با پتانسیل تشکیل کریستال در فرآیند هیدراسیون سیمان، مانع انرژی برای تشکیل محصولات هیدراسیون رسوب شده از مایع را کاهش می‌دهد و در نتیجه سرعت رسوب‌دهی آن‌ها را تسریع می‌کند.

همچنین نتایج آزمون جذب آب نمونه‌های ملات نشان می‌دهد که ریزساختار متراکم‌تری را می‌توان در ملات‌های ساخته شده با LDH به دست آورد و جذب آب نمونه‌های ساخته شده با LDHC در سنین ۷ و ۲۸ روز به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش نشان داده است.



شکل ۵ نتایج آزمون‌های مقاومت خمشی، فشاری و جذب آب

۴- نتیجه‌گیری

جایگزینی ۲ درصد جرم سیمان با LDH کلسینه شده و کلسینه نشده تأثیر اندکی بر افزایش مقاومت خمشی و فشاری نمونه‌های ملات نشان داده است که تسریع فرایند هیدراسیون و سخت شدگی در حضور LDH را تأیید می‌کند. مقاومت خمشی ملات در حضور ۲ درصد LDH کلسینه نشده در سن ۷ روز ۳۰ درصد و در حضور ۲ درصد LDH کلسینه شده ۱۰ درصد افزایش نسبت به نمونه شاهد نشان داده است. همچنین مقاومت فشاری ملات حاوی ۲ درصد LDH کلسینه شده در سنین ۱ و ۷ روزه به ترتیب ۱۰ و ۴ درصد افزایش نسبت به نمونه شاهد نشان داده است. افزایش مقاومت فشاری تنها در حضور LDH کلسینه شده رخ داده است که این نتیجه را می‌توان به جذب بالای آب و آنیون‌ها در واکنش هیدراسیون توسط LDH کلسینه شده نسبت داد. نتایج جذب آب نمونه‌های ساخته شده با ۲ درصد LDH کلسینه شده در مقایسه با نمونه‌های شاهد کاهش قابل ملاحظه جذب آب در حضور LDHC را نشان می‌دهد که کاهش نفوذپذیری و تخلخل نمونه‌های ملات در اثر حضور LDHC را تأیید می‌کند. در سن ۷ روز، جذب آب نمونه حاوی ۲ درصد LDH کلسینه نشده ۴ درصد و نمونه حاوی ۲ درصد LDH کلسینه شده ۱۳ درصد کاهش جذب آب نسبت به نمونه شاهد را نشان داده‌اند. در سن ۲۸ روز، جذب آب نمونه حاوی ۲ درصد LDH کلسینه نشده ۶۸ درصد و نمونه حاوی ۲ درصد LDH کلسینه شده ۸۶ درصد کاهش جذب آب نسبت به نمونه شاهد را نشان داده‌اند.

References

[1] Oner AD, Akyuz S. An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete. Cement and concrete composites. 2007 Jul 1;29(6):505-14. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.01.001

[2] Yang EH, Yang Y, Li VC. Use of high volumes of fly ash to improve ECC mechanical properties and material greenness. ACI materials journal. 2007 Nov 1;104(6):620. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.09.007

[3] Shi HS, Xu BW, Zhou XC. Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete. Construction and Building Materials. 2009 May 1;23(5):1980-5. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.08.021

[4] Chidiac SE, Panesar DK. Evolution of mechanical properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag and effects on the scaling resistance test at 28 days. Cement and Concrete Composites. 2008 Feb 1;30(2):63-71. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.09.003

[5] ACI Committee. Cement and concrete terminology. ACI 116R. Farmington Hills, MI: American Concrete Institute; 2007.

[6] Scrivener K, Martirena F, Bishnoi S, Maity S. Calcined clay limestone cements (LC3). Cement and concrete research. 2018 Dec 1;114:49-56. doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017

[7] Mondal SK, Okoronkwo MU. Seeding effects of submicron CaAl-NO3 LDH particles on the hydration and properties of Portland cement and sulfoaluminate cement pastes. Construction and Building Materials. 2024 Apr 12;423:135870. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135870

[8] Wu Y, Duan P, Yan C. Role of layered double hydroxides in setting, hydration degree, microstructure and compressive strength of cement paste. Applied Clay Science. 2018 Jun 15;158:123-31. doi: 10.1016/j.clay.2018.03.024