

Przygotowanie lekkich pianobetonów o gęstości pozornej mniejszej od 200 kg·m⁻³

Preparation of lightweight foam concretes with bulk density less than 200 kg·m⁻³

Słowa kluczowe: czas wiązania cementu, cement biały, proteinowa domieszka spieniająca, ultradźwiękowa obróbka domieszki spieniającej, generator piany, struktura pęcherzyków powietrza

Keywords: rapid setting and white Portland cements, protein foaming agent, ultrasonic treatment of foaming agent, foam generator, structure of air bubbles

1. Wstęp

W niniejszej oraz w poprzednich pracach (1, 2) autorzy przedstawiają metodę przygotowania oraz właściwości lekkich pianobetonów o gęstości mniejszej od 200 kg m⁻³. W przeciwieństwie do najczęściej produkowanych pianobetonów o gęstości pozornej większej od 350 kg m⁻³, na proces przygotowania lekkich pianobetonów bardzo duży wpływ mają czynniki zewnętrzne, co wymaga dużego doświadczenia w prowadzeniu procesów zachodzących podczas ich wytwarzania. Powodzenie produkcji takich pianobetonów zależy przede wszystkim od doboru odpowiedniej gęstości pozornej pianki technicznej, stosunku w/c oraz odpowiedniej porowatości betonu (3, 4).

W poprzedniej pracy (1) zastosowano tak zwaną „metodę wodną”, dzięki której otrzymano pianobeton o gęstościach pozornych mniejszych niż 150 kg m⁻³. Pomimo uzyskania trwałej mieszanki, wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianobetonów nie była wystarczająca.

Inną metodą otrzymywania lekkich pianobetonów jest zmniejszenie ilości cementu, jako głównego czynnika wpływającego na gęstość materiału. W pracy (5) opisano pianobeton o gęstościach pozornych pomiędzy 300 kg m⁻³ a 1700 kg m⁻³. Stwierdzono, że w betonach o większej zawartości powietrza, a więc tych o mniejszej gęstości pozornej, średnice pęcherzyków powietrza są większe. Powodem jest koalescencja pęcherzyków położonych obok siebie, w małych odległościach. Średnia wielkość pęcherzyków powietrza znacznie wzrastała, zwłaszcza gdy ilość zaczynu cementowego była mniejsza niż 48% objętościowych. Autorzy tłumaczą to tym, że ilość zaczynu cementowego była zbyt mała aby zapobiec łączeniu się pęcherzyków powietrza.

Ważnym i często niedocenianym czynnikiem wpływającym na trwałość pianobetonu jest stosunek cement - środek spieniający, a do-

1. Introduction

The present as well as our previous papers (1, 2) focus on the development and study of the lightweight foam concretes with final bulk densities lower than 200 kg m⁻³. Unlike the foam concretes with bulk densities higher than 350 kg m⁻³, belonging to the most often commercially produced, the development of mentioned lightweight foam concretes is very sensitive and requires detailed knowledge of the processes taking place in the system. Successful preparation of such foam concretes is conditioned principally by the selection of suitable bulk density of technical foam, water/cement ratio of cement pastes and achievement of suitable pore parameters (3, 4).

In our earlier paper (1) we have used the so-called water procedure and, in this way, the foam concretes were successfully prepared with bulk densities below 150 kg m⁻³. However, despite the attained stability, compressive strength of these samples did not reach sufficient values.

Another way of lightweight foam concretes producing is based on the decreasing of the used cement quantity, as the main contributor to the mass of final material. Wei et al. (5) produced the foam concrete samples with bulk densities in the wide range between 300 – 1700 kg m⁻³. They stated that concrete with higher air content and thus with lower bulk density tends to result in larger air voids because of the proximity of the air voids leading to higher incidence of void coalescence. The average air void size increased significantly especially when the paste content was lower than 48 vol.%. Authors explained it by insufficient amount of cement paste to prevent the air voids from coalescing.

The important and often neglected parameter influencing the stability of the system is the cement/foaming agent ratio, more specifically the inhibition effect of the foaming agent. Foaming agents retard hydration of cement (6). Final stabilization of the

kładniej opóźniająca działanie środka spieniającego na hydratację cementu. W pracy Tarasova i in. (6) pokazano, że środki spieniające opóźniają proces hydratacji cementu. Trwała stabilizacja piany przez wiązanie betonu jest spowolniona, a trwałość świeżej piany jest bardziej zagrożona przez mechanizmy destabilizacji [drenaż, koalescencja porów i rozrost pęcherzyków powietrza – starzenie ostwaldowskie] (7). Podczas gdy w większości przypadków, ilość cementu w betonach o większych gęstościach jest wystarczająco duża, dzięki czemu działanie opóźniające środka spieniającego nie jest duże, to w przypadku bardzo lekkich pianobetonów, zbyt duże stężenie środka spieniającego może doprowadzić do utraty trwałości mieszanki betonowej.

W pracy Zhihua i in. (8) działanie opóźniające wiązanie i twardnienie zrównoważono wprowadzając domieszkę przyspieszającą wiązanie cementu oraz chemiczną domieszkę; spieniającą [nadtlenek wodoru] zamiast białka lub organicznego środka spieniającego. Zastosowano metodę mieszania i spieniania. Otrzymano betony o gęstości pozornej mniejszej niż 300 kg m^{-3} . Dodanie superplastyfikatora polikarboksyłanowego oraz bardzo drobnego żużla wielkopieczowego poprawiło wytrzymałość próbek. Częściowe zastąpienie w zakresie 15% – 20% cementu bardzo drobnym żużlem wielkopieczowym z jednoczesnym dodatkiem włókien polipropylenowych ograniczyło również powstawanie spękań.

W niniejszej pracy do przygotowania pianobetonu zastosowano bardziej oszczędne i prostsze rozwiązanie. Stosowano jedynie wodę, cement oraz bardzo często dodawaną białkową domieszkę pianotwórczą. W celu przygotowania trwałych pianobetonów o bardzo małej gęstości pozornej i odpowiedniej wytrzymałości na ścislenie, zastosowano różne dodatki domieszki pianotwórczej oraz różne rodzaje cementów.

2. Materiały i metody

Pianę techniczną o gęstości pozornej około $70 \pm 1 \text{ kg m}^{-3}$ przygotowano za pomocą generatora piany, stosując białkową domieszkę FN1. Zgodnie z wynikami poprzednich badań (2), w celu poprawy efektu spieniającego, przed przygotowaniem piany technicznej, domieszkę pianotwórczą FN1 poddano działaniu ultradźwięków przez 6 minut w ultradźwiękowej łaźni wodnej Tesla UC 405 BJ-1 przy 25 kHz.

Próbki pianobetonu składające się z cementu, wody i piany technicznej przygotowano przez zmieszanie piany technicznej i zaczynu cementowego w proporcjach podanych w tablicy 1. Cement mieszano ręcznie z wodą do otrzymania jednorodnego zaczynu. Następnie, ciągle mieszając, do zaczynu cementowego stopniowo dodawano pianę techniczną. Po 5 minutach uśredniania, próbki umieszczono w plastikowych naczyniach o objętości 0,5 litra [ścięty stożek o $d_1 = 42 \text{ mm}$, $d_2 = 60 \text{ mm}$ i $h = 121 \text{ mm}$], a następnie dojrzewały przez 28 dni w laboratorium w temperaturze $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Próbki rozformowano po 4 dniach.

Pierwsza seria próbek [A] posłużyła do oceny wpływu stężenia środka pianotwórczego w pianie technicznej na trwałość próbek.

system by foam concrete setting is thus inhibited and foams are more threatened by the destabilization mechanisms [drainage, coalescence and disproportionation – Ostwald ripening] (7). Whereas in the majority of cases, the content of cement particles is enough high and the retardation effect of foaming agent is not so evident, in the case of very light foam concretes too high concentration of foaming agent in the extreme can lead to the collapse of the foam.

Zhihua et al. (8) compensated the delayed setting and hardening by the introduction of cement setting accelerator and chemical foaming agent [hydrogen peroxide] instead of protein or organic foaming agents. They used the so-called mixing and foaming method and produced foam concretes with bulk densities lower than 300 kg m^{-3} . Addition of polycarboxylate superplasticizer and ultrafine blastfurnace slag powder improved the strength of their samples. Partial replacement 15% – 20% of cement with ultrafine blastfurnace slag powder associated with the addition of polypropylene fibres also reduced the cracking phenomenon.

We have decided to use more economical and simpler system consisting of cement and widely used protein based foaming agent only. Various foaming agent concentrations and kinds of cements were tested in order to prepare stable foam concretes with very low bulk densities and convenient compressive strength.

2. Experimental

Technical foam with bulk density of approximately $70 \pm 1 \text{ kg m}^{-3}$ was prepared from protein type foaming agent FN1, by using the foam generator. On the basis of our previous results (2), the foaming effect of FN1 was improved by its ultrasonic treatment (6 min), before preparing the technical foam (Tesla UC 405 BJ-1 ultrasonic bath; 25 kHz).

Foam concrete samples were prepared by mixing of the technical foam and cement paste with the proportions shown in the Table 1. Cement was manually mixed with water until a homogeneous paste was obtained. Subsequently, the technical foam was added to the cement paste gradually with continual manual stirring. After 5 min of homogenization, samples were poured into the plastic vessels with the volume of 0.5 l [truncated cone with $d_1 = 42 \text{ mm}$, $d_2 = 60 \text{ mm}$ and $h = 121 \text{ mm}$] and let to set and harden for 28 days in the air at laboratory temperature of $22 \pm 1^\circ\text{C}$. The samples was demoulded after 4 days.

First series of samples [A] served for the effect of the foaming agent concentration in technical foam on the stability of the samples evaluation. The concentration of treated foaming agent supplied by producer and up to date ordinary used in practice was denoted as 100%. This foaming agent was gradually diluted with water using the following $\text{H}_2\text{O} / \text{FN1}$ mass ratio: 1.0, 1.5, 2.3, 2.6 and 3.0. 100% FN1 used to prepare the foam corresponds with 3.5 vol.% FN1 in the foam; correspondingly, the use of $\text{H}_2\text{O} / \text{FN1} = 3.0$ results in 0.875 vol.% FN1 in the foam. When the suitable stability of the foam concrete samples was attained, the concentration of foaming

Stężenie domieszki pianotwórczej dostarczonej przez producenta oznaczono jako 100%. Domieszkę pianotwórczą stopniowo rozcieńczano wodą, uzyskując stosunki masowe $H_2O/FN1 = 1,0; 1,5; 2,3; 2,6$ i $3,0$. Domieszka pianotwórcza zastosowana do otrzymania piany technicznej odpowiada 3,5% objętościowym FN1 w pianie, natomiast w przypadku $H_2O/FN1 = 3,0$ odpowiada to 0,875% objętościowym FN1 w pianie. Po uzyskaniu odpowiedniej trwałości próbek pianobetonu, stężenie środka pianotwórczego w całej mieszaninie dodatkowo zmniejszono przez zwiększenie zawartości cementu [seria B].

Do przygotowania betonów serii A i B stosowano biały cement portlandzki CEM I 52,5 N, produkowany przez CRH Słowacja, Rohožník. Tak samo przygotowywano próbki z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R [Považská cementáreň, a. s., Ladce, Słowacja] i cementu CEM I 52,5 R [CRH Słowacja, Rohožník, Słowacja]. Poszczególne próbki oznaczono odpowiednio jako serie C i D. Próbkę serii D uznano za najlepszą. Serię D powiększono o dwie dodatkowe próbki - D_{15} i D_{20} , przygotowane z większą zawartością cementu. Oznaczenia i skład wszystkich przygotowanych próbek przedstawiono w tabelicy 1. Powierzchnię właściwą użytych cementów podano w tabelicy 2.

Gęstość pozorną mieszanek cementowych obliczono na podstawie ich masy oraz znanej objętości naczyń, w których je przetrzymywano. Końcową gęstość pozorną wyznaczono po uzyskaniu przez próbki stałej masy.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD I OZNAKOWANIE PRÓBEK: $H_2O / FN1$ OZNACZA STOSUNEK MASOWY WODY DO DOMIESZKI FN1 W POSTACI DOSTARCZONEJ PRZEZ PRODUCENTA, W_{CEM} = UDZIAŁ MASOWY CEMENTU W PRÓBCE.

COMPOSITION AND DESIGNING OF SAMPLES, WHERE $H_2O / FN1$ = MASS RATIO OF H_2O TO FN1 AS SUPPLIED BY PRODUCER AND W_{CEM} = MASS FRACTION OF CEMENT IN THE SAMPLE.

Próbka Sample	H_2O FN1	Cement	m_{cem} , g	W_{cem} , mass%
A _{3,0}	3.0	CEM I 52.5 N white/biały	267	47.8
A _{2,6}	2.6			
A _{2,3}	2.3			
A _{1,5}	1.5			
A _{1,0}	1.0			
B	3.0	CEM I 52.5 N white/biały	267	47.8
B ₅			280	49.0
B ₁₀			294	50.2
C	3.0	CEM I 42.5 R	267	47.8
C ₅			280	49.0
C ₁₀			294	50.2
D	3.0	CEM I 52.5 R	267	47.8
D ₅			280	49.0
D ₁₀			294	50.2
D ₁₅			307	51.3
D ₂₀			320	52.3

agent in the whole mixture was further decreased by increasing cement content [series B].

White Portland cement CEM I 52.5 N [CRH Slovensko a. s., Rohožník, Slovakia] was used for samples of series A and B preparation. The same procedure was applied to the samples prepared from Portland cement CEM I 42.5 R [Považská cementáreň, a. s., Ladce, Slovakia] and Portland cement CEM I 52.5 R [CRH Slovensko a. s., Rohožník, Slovakia]. Particular samples were designated as series C and D, respectively. The samples from series D were proven as the most promising. This series was therefore extended for two additional samples – D_{15} and D_{20} , prepared with higher cement content. Labelling and composition of all the prepared samples are depicted in the Table 1. Specific surface of the used cements is shown in Table 2.

Initial bulk density of particular samples was calculated from their mass and known volume of the vessels. Final bulk density was determined after the constant mass of the samples was obtained.

The slices cut off approximately 0.5 cm from the upper as well as bottom outer parts of particular samples were recorded by digital camera (CANNON EOS 650 D). The average pore size was determined from photographs by the linear intercept method (9). Minimum of 200 pores was measured in order to obtain statistically robust set of data.

Isothermal calorimetric measurements of fresh samples were carried out by using the calorimeter OMEGA CN742.

The compressive strength was measured after 28 days of hardening on the cylindrical samples [$d = 42$ mm, $h = 121$ mm] by using the testing device WPM WEB Thuringer Industriewerk Rauestein 11/2612 [up to 25 000N].

The qualitative phase composition of the samples was evaluated after 28 days of curing by XRD analysis [STOE theta/theta diffractometer, Siemens Germany; $CoK\alpha$ radiation].

3. Results and discussion

3.1. Average pore size

The average pore size of samples from series A increased with increasing content of FN1 in both upper and bottom parts of samples (Fig. 1). This indicates the rising influence of destabilization mechanisms which led to the merging of pores. The highest values of average pore size were determined for the sample prepared

Tablica 2 / Table 2

POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA CEMENTÓW WG. BLAINEA
BLAINE'S SPECIFIC SURFACE OF CEMENT.

Cement	CEM I 52.5 N biały / white	CEM I 42.5 R	CEM I 52.5 R
Powierzchnia właściwa Specific surface, $m^2 kg^{-1}$	380,0	349,8	560,9

Z górnych i dolnych zewnętrznych partii poszczególnych próbek odcięto plastry o grubości około 0,5 cm, które sfotografowano aparatem cyfrowym [CANNON EOS 650 D]. Średnią wielkość porów oznaczono planimetrycznie metodą liniową (9). W celu otrzymania istotnych statystycznie wyników pomiarami objęto co najmniej 200 porów.

Pomiary kalorymetryczne zaczynów cementowych przeprowadzono w kalorymetrze OMEGA CN742.

Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach hydratacji wyznaczono na próbkach walcowych o średnicy $d = 42$ mm i wysokości $h = 121$ mm za pomocą maszyny wytrzymałościowej WPM WEB Thuringer Industriewerk Raustein 11/2612 [zakres siły do 25 000N].

Jakościową analizę składu fazowego betonu po 28 dniach hydratacji oznaczono rentgenograficznie stosując dyfraktometr STOE theta/theta, Siemens Niemcy.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Średnia wielkość porów

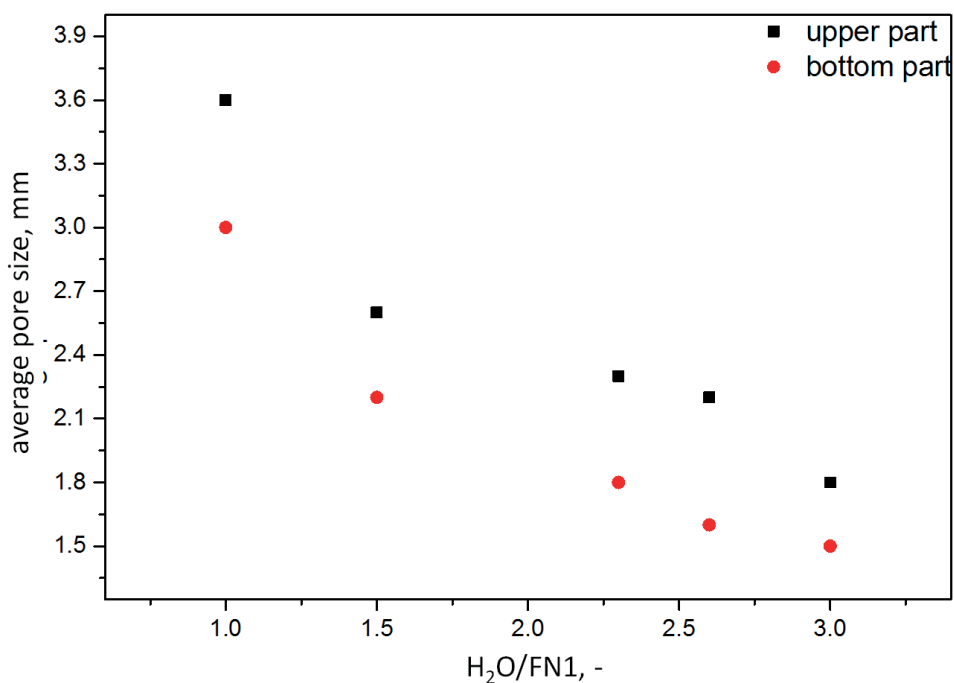
Średnia wielkość porów zarówno w dolnej jak i górnej części próbek z serii A zwiększała się wraz ze wzrostem zawartości domieszki pianotwórczej FN1 [rysunek 1]. Wskazuje to na zwiększający się wpływ braku trwałości porów, prowadzący do ich łączenia. Największe średnice porów miała próbka z największym dodatkiem domieszki pianotwórczej [$H_2O / FN1 = 1,0$] w pianie technicznej. Działanie domieszki pianotwórczej opóźniającej hydratację cementu doprowadziło w tym przypadku do opadnięcia przygotowanych próbek. W dolnych częściach wszystkich próbek średnice porów były mniejsze niż średnice porów w częściach górnych. Można to tłumaczyć szybszym wzrostem dużych porów w kierunku wolnej powierzchni próbek. Ponieważ różnice średnicy porów w dolnej i górnej części nie ulegały większym zmianom w zależności od zastosowanego stężenia domieszki pianotwórczej FN1 w pianie technicznej, można założyć, że są one od niej niezależne.

Zależność średniej wielkości porów od zawartości cementu w próbkach z serii B, C i D przedstawiono na rysunku 2. Próbki serii C, z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R miały największą średnią wielkość porów. Wśród wszystkich użytych cementów był to cement o najmniejszej szybkości hydratacji. Najmniejsze średnie wielkości porów stwierdzono dla próbek serii D, z cementu portlandzkiego CEM I 52,5 R. Jest to dowodem, że dodatek domieszki pianotwórczej opóźniającej hydratację

with the highest foaming agent content ($H_2O / FN1 = 1.0$) in the technical foam. The retardation effect of foaming agent on the hydration of cement resulted in this case into the collapse of prepared samples. Bottom parts of all samples showed lower values of average pore size than relevant upper parts. This can be explained by the faster rising up of larger bubbles towards the free surface of samples. As the differences between bottom and upper parts did not change significantly according to the used concentration of FN1 in the technical foam, it can be assumed that they are independent from its influence.

The dependence of the average pore size on the cement content in the samples from series B, C and D is shown in Fig. 2. The largest average pore size was found in samples prepared from Portland cement CEM I 42.5 R [series C], thus from cement with the lowest expected rate of hydration, among the used ones. On the contrary, the values of average pore size for samples from series D [Portland cement CEM I 52.5 R] are the lowest. This clearly demonstrates that the retardation effect of foaming agent can be successfully suppressed by the use of more convenient kind of cement. The rate of hydration was improved by finer cement using which led to the sooner final stabilization of the system.

Better stability of samples from series D was also proved by the lowest difference between the determined average pore size in their bottom and upper parts of samples. If the ratio of cement paste to technical foam increases, the pore size in upper as well as in the bottom part decreases, especially when rapid hydrating cements were used. The reason why the air-voids decreased with the increasing content of cement paste can be explained by physical and/or chemical approach. Jones et al. (10) investigated the role of decreased solids on the instability of ultra-low density foam



Rys. 1. Średnia wielkość porów dla próbek serii A w zależności od stosunku $H_2O / FN1$

Fig. 1. Average pore size of samples from series A plotted as a function of $H_2O / FN1$ ratio

można z powodzeniem zrównoważyć stosując odpowiedni cement. Szybkość hydratacji zwiększyła się dzięki zastosowaniu cementu o większej powierzchni, który przyspieszył osiągnięcie trwałości przez układ.

Lepszą trwałość próbek serii D potwierdzono również najmniejszą różnicą pomiędzy średnią wielkością porów w dolnych i górnych partiach próbek. Zwiększenie stosunku zaczynu cementowego do piany technicznej powoduje zmniejszenie średniej wielkości porów zarówno w dolnej jak i górnej części próbki, zwłaszcza w przypadku zastosowania cementów szybkowiążących. Zmniejszanie się wymiarów porów wraz ze wzrostem ilości zaczynu cementowego można wyjaśniać stosując podejście fizyczne i / lub chemiczne. Jones i in. (10) badali wpływ zmniejszającej się zawartości cząstek stałych na trwałość pianobetonu o bardzo małej gęstości. Założyli również, że wielkość ziaren cementu odgrywa ważną rolę podczas mieszania zaczynu z pianą techniczną. Gęste upakowanie drobniejszych ziaren cementu powoduje większą trwałość ścianek porów oraz potencjalnie bardziej równomierne rozmieszczenie ładunków powierzchniowych, zwiększając trwałość pianobetonu. Aby uzyskać odpowiednio dużą granicę płynięcia, hamującą rozrastanie się pęcherzyków powietrza, w mieszance wyjściowej potrzebna jest wystarczająca zawartość ziaren cementu.

Zgodnie z podejściem chemicznym, zmniejszanie się porów powietrznych wraz ze wzrostem ilości zaczynu cementowego można wyjaśniać interakcją cząstek cementu z domieszką pianotwórczą, ze związkami organicznymi zawierającymi grupy hydrofilowe i obojętymi łańcuchami. Grupy hydrofilowe ulegają adsorpcji na powierzchni cząstek cementu, a łańcuch niepolarny lokuje się w banieczce powietrza. W związku z tym pęcherzyki powietrza ulegają adsorpcji na cząstkach cementu lub piasku (11). Wzrastająca zawartość zaczynu cementowego, przy stałej zawartości domieszki powierzchniowoczynnej, powoduje że cząsteczki domieszki powierzchniowoczynnej nie mogą pokryć, lub tylko częściowo pokrywają, powierzchnię cząstek cementu w betonie. Dzieje się tak zwłaszcza gdy zamiast dużych ziaren stosuje się małe cząstki cementu o większej powierzchni właściwej. Hydratacja takich cząstek cementu przebiega szybciej, powodując szybszą stabilizację pianobetonu. Z literatury wiadomo, że wzrost dodatku domieszki spieniającej opóźnia hydratację cementu portlandzkiego (6). Badania te są zgodne z wynikami otrzymanymi w niniejszej pracy, w której stwierdzono, że zwiększająca się zawartość zaczynu cementowego może powodować powstawanie jednolitej powłoki wokół pęcherzyków powietrza, a tym samym zapobiegać ich łączeniu się. Mniejsza zawartość zaczynu cementowego umożliwia łączenie się pęcherzyków powietrza oraz jest przyczyną większego rozkładu wielkości porów.

3.2. Gęstość pozorna

Zwiększenie dodatku domieszki pianotwórczej FN1 w pianie technicznej spowodowało widoczne zmniejszenie początkowej gęstości pozornej [rysunek 3]. Ponieważ ilość cementu użytego do przygotowania próbek z serii A wraz z ilością i gęstością pozorną piany technicznej utrzymywano na stałym poziomie, stosowanie

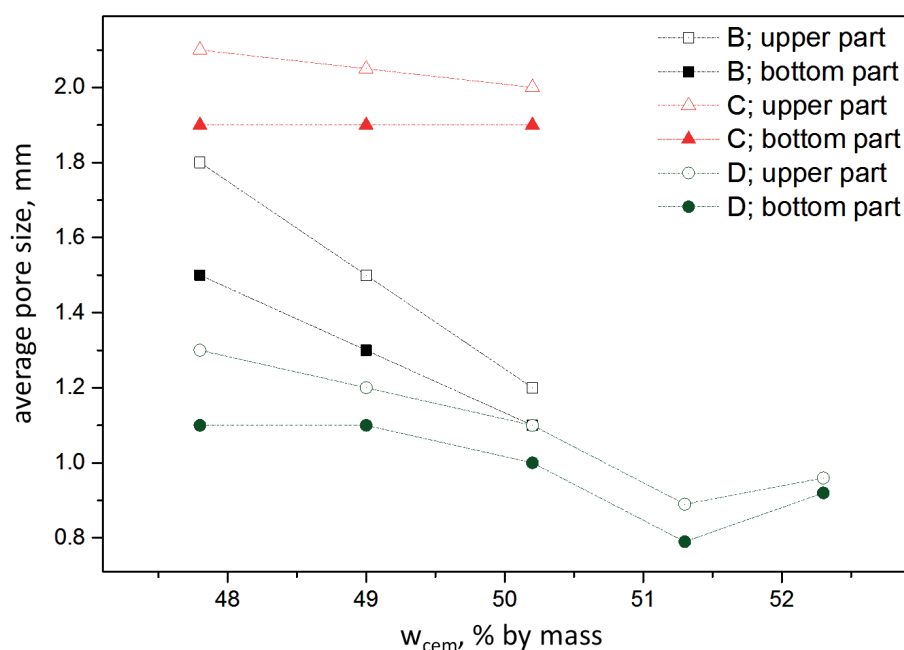
concrete. They have presented the hypothesis that also the size of cement particles plays important role during the mixing of the paste with the foam. The 'close packing' of finer cement particles will result in a more stable wall and potentially more uniform balance of surface charges and hence stability. Therefore, sufficient content of cement particles in the base mix is needed to provide enough yield stress against the tendency of the bubbles to expand.

Secondly, by the interaction of cement particles with foaming agent, which contains organic species with the hydrophilic groups and nonpolar chains; the hydrophilic groups are adsorbed on the cement particles surfaces. The nonpolar chains are located in the air bubbles. Thus, the cement particles surfaces became partial hydrophobic due to the nonpolar carbon chains and bubbles adhere to the cement or sand particles (11). With increasing content of cement paste, while the amount of surfactant is maintained constant, the molecules of surfactant cannot or can only partially cover the surfaces of added cement particles. This occurs especially when finer particles with higher surface area are used instead of coarser ones. The hydration of these cement particles starts faster with the sooner stabilization of the foam concrete. From literature is known, that increasing content of a foaming agent retards the rate of hydration of PC (6). These studies support our results that increasing content of cement paste can result in the formation of uniform coating around each bubble and thereby preventing their merging in the foam. But at lower content of cement paste merging of bubbles results in wider distribution of void sizes.

3.2. Bulk density

Increasing content of FN1 in the technical foam resulted in the apparent decrease of initial bulk density [Fig. 3]. Since the content of cement used for preparation of samples from series A together with the amount and bulk density of technical foam were kept constant, lower values of bulk density mean that smaller amount of bubbles collapsed during mixing process when higher addition of FN1 was used. Although this interpretation can appear as in conflict with our general statement that higher contents of foaming agent has destabilizing effect, it has to be not valid in the case of technical foam. As it was mentioned previously, the destabilization effect of foaming agent arises from its retardation influence on the cement hydration which is not the matter of technical or fresh foam concrete.

The final bulk density of samples contrary to the initial values increased with FN1 content. The composition of samples containing higher addition of foaming agent thus allowed stronger demonstration of destabilization mechanisms. Liquid descending, caused by gravitation, pulled down cement particles that were not adsorbed on the surfaces of bubbles, too. Besides the sample A_{1,0}, the appearance of drainage was evident also in the case of samples A_{1,5} and A_{2,3}. Significant amount of outflowed liquid was on the bottom of vessels, already 2 hours after the preparation of particular samples. Besides, the air leaving the systems, as a result of collapsing bubbles, decreased the volume and in turn led to the higher bulk densities of particular samples.



Rys. 2. Średnia wielkość porów dla próbek z serii B,C, D jako funkcja udziału cementu. Próbkę przygotowano z $H_2O / FN1 = 3,0$. W celu zwiększenia przejrzystości punkty dla poszczególnych serii połączono liniami

Fig. 2. The average pore size of samples from series B, C, D plotted as a function of cement mass fraction. Samples were prepared with $H_2O / FN1 = 3,0$. Coherent data points are connected with lines to enhance the lucidity only

większego dodatku domieszki pianotwórczej spowodowało zmniejszenie gęstości pozornej pianobetonu. Oznacza to, że mniejsza ilość pęcherzyków powietrznych uległa zniszczeniu podczas procesu mieszania. Chociaż może to wydawać się sprzeczne z postawionym wcześniej ogólnym stwierdzeniem, że większa zawartość domieszki pianotwórczej ma destabilizujący wpływ, nie musi to być słuszne w przypadku piany technicznej. Jak wspomniano wcześniej, destabilizujący wpływ domieszki pianotwórczej w betonie wynika z opóźnienia hydratacji cementu.

Końcowa gęstość pozorna próbek, w przeciwieństwie do gęstości początkowych, zwiększyła się wraz ze zwiększeniem dodatku domieszki pianotwórczej. W próbkach o większej zawartości domieszki pianotwórczej destabilizacja zachodzi łatwiej. Opadanie cieczy, spowodowane siłami grawitacji, pociąga w dół cząstki cementu, które nie zostały zaadsorbowane na powierzchni pęcherzyków powietrza. Poza próbką A1.0, wydzielanie cieczy było widoczne również w przypadku próbek A1.5 i A2.3. Znaczna ilość opadającej cieczy znajdowała się na dnie naczyń już po 2 godzinach od przygotowania poszczególnych próbek. Poza tym wydostające się z próbek powietrze, w wyniku niszczenia pęcherzyków powietrza, zmniejszyło ich objętość, co z kolei doprowadziło do większej gęstości pozornej poszczególnych próbek.

Zwiększenie zawartości cementu spowodowało nieznaczne i oczekiwane zwiększenie gęstości pozornej wszystkich próbek. Próbkę serii C miały największe gęstości pozorne, potwierdzając tym samym większy wpływ mechanizmów destabilizacji, gdy ostateczna stabilizacja poprzez wiązanie i twardnienie cementu

The increase of cement content resulted in all samples in the slight and the expected rising of bulk density. The highest bulk densities were found in the samples of series C, thus again confirming stronger influence of destabilization mechanisms when the final stabilization by cement setting and hardening was not fast enough [Table 3].

3.3. Compressive strength

Results of compressive strength measurement support the previously mentioned conclusions [Table 3]. The implication of the air-void size in prepared foam concrete samples as presented in Fig.2, the bulk density which is increasing with cement content and the use of three different types of cements show the lowest compressive strength for the samples prepared from Portland cement CEM I 42.5R [series C] followed by the foam concrete made of CEM I 52.5N [series B] and the samples from Portland cement CEM I 52.5R [series D].

Within the successive series, compressive strength increased with increasing bulk density

of samples following the higher cement content, showing the highest value of 0.51 MPa for as low bulk density as $199 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. In comparison Ramamurthy and Nambiar (13) presented an overview of 28 days compressive strength of foam concretes for various mixture composition and densities. Aldridge (14) prepared cement – sand foam concrete with bulk density as low as of $400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ and compressive strength of 0.5 MPa. Tan et al. (15) produced foam concretes with bulk density of $290 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. The best 28 days compressive strength, reached by optimizing the fly ash and fly ash activator content, did not exceed 0.55 MPa. On the other hand, when superplasticizer and ultrafine blastfurnace slag powder was used, foam concrete samples reached the compressive strength of 0.95 MPa after 28 days, with bulk density of $250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (8).

Regarding the above mentioned results and considering final bulk densities of the samples lower than $200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, the compressive strengths attained, especially in the case of series D [max. 0.51 MPa], can be considered as sufficient for practical application (16-18).

3.4. XRD analysis

Hydration of cement in the prepared samples led to the formation of portlandite [P], as the main crystalline phase detected by XRD after 28 days of curing [Fig. 4]. Except portlandite, relatively low content of calcium silicate hydrates [G], ettringite [E], calcite [C] and unreacted larnite [L] were found in all prepared samples. Even though C-S-H gel was one of the basic products of cement hydration, its poor crystallinity resulted in relatively low peaks intensities in XRD patterns. Comparing the XRD patterns of the samples C and

nie była wystarczająco szybka [tablica 3].

3.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie potwierdzają wcześniej wspomniane wnioski [tablica 3]. Analogicznie do wielkości pustek powietrznych w pianobetonie [rysunek 2] gęstość pozorna zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości cementu. Najmniejszą wytrzymałość na ściskanie mają próbki serii C, przygotowane z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, a następnie pianobeton serii B z CEM I 52,5N i serii D z cementu portlandzkiego CEM I 52,5R.

W poszczególnych seriach, wytrzymałość na ściskanie zwiększa się wraz ze wzrostem gęstości pozornej. Próbka z największą zawartością cementu, miała największą wytrzymałość na ściskanie równą 0,51 MPa, przy gęstości pozornej wynoszącej 199 kg m⁻³. Ramamurthy i Nambiar (13) dokonali przeglądu wytrzymałości na ściskanie pianobetonów o różnych składach mieszanek i różnych gęstościach po 28 dniach hydratacji. Aldridge (14) otrzymał pianobeton cementowo – piaskowy o gęstości pozornej 400 kg m⁻³ i wytrzymałości na ściskanie równej 0,5 MPa. Tan i inni (15) otrzymali pianobeton o gęstości pozornej 290 kg m⁻³. Największą wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach osiągnięto w wyniku korzystnej zawartości popiołu lotnego i aktywatora popiołu, jednak nie była większa od 0,55 MPa. Z drugiej strony, gdy zastosowano superplastyfikator i żużel wielkopiecowy o bardzo dużym rozdrobieniu, próbki pianobetonu miały wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 0,95 MPa po 28 dniach i gęstość pozorną 250 kg m⁻³ (8).

W odniesieniu do wyżej wymienionych prac i przy uwzględnieniu ostatecznych gęstości pozornych próbek mniejszych niż 200 kg m⁻³, osiągnięte wytrzymałości na ściskanie, szczególnie w przypadku serii D [maks. 0,51 MPa], można uznać za wystarczające do praktycznych zastosowań (16-18).

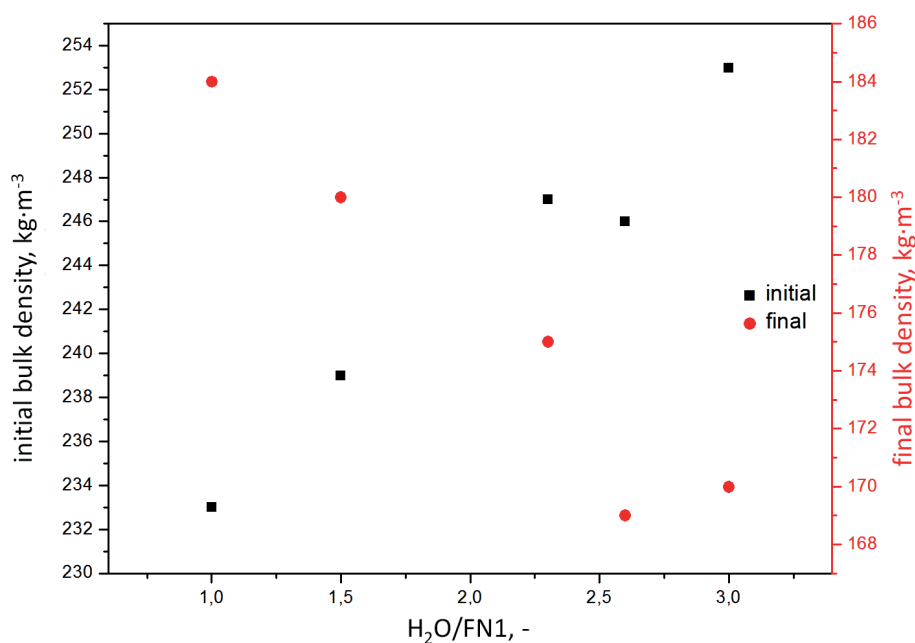
3.4. Analiza dyfraktometryczna

Główną fazą w próbkach po 28 dniach hydratacji był portlandyt [P] [rysunek 4]. Poza tą fazą we wszystkich próbkach stwierdzono Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE [CS] I KOŃCOWA GĘSTOŚĆ POZORNA [BD_F] PO 28 DNIACH HYDRATACJI

COMPRESSIVE STRENGTH [CS] AND FINAL BULK DENSITY [BD_F] DETERMINED AFTER 28 DAYS OF CURING

	Seria A / Series A					Seria B / Series B			Seria C Series C			Seria D / Series D				
Próbka Sample	A ₃	A _{2,6}	A _{2,3}	A _{1,5}	A _{1,0}	B	B ₅	B ₁₀	C	C ₅	C ₁₀	D	D ₅	D ₁₀	D ₁₅	D ₂₀
BD _F , kg m ⁻³	170	169	175	180	184	168	164	169	170	180	191	172	176	181	195	199
CS, MPa	0.15	0.15	0.12	0.11	-	0.15	0.22	0.24	0.12	0.12	0.13	0.24	0.30	0.38	0.46	0.51



Rys. 3. Zależność początkowej i końcowej gęstości pozornych próbek z serii A od ilości środka pianotwórczego wyrażona jako stosunek masowy H₂O / FN1

Fig. 3. The dependence of the initial and the final bulk density of samples from series A on the content of the foaming agent FN1 expressed by H₂O / FN1 mass ratio

D cured for the same time [28 days] under the same conditions it is obvious that the hydration ratio was more notable in the sample D. Higher fineness of cement of the class 52.5 R resulted in higher hydration rate which is demonstrated by higher peaks intensities on XRD patterns of portlandite and lower of initial clinker phases, in comparison with cement of class 42.5 R. Higher content of hydrates, better stabilization of the cellular structure with the smaller air-void size caused double increase of compressive strength of foam concrete with cement class 52.5 R in comparison to 42.5 R despite almost the same bulk densities of the samples [Table 3].

3.5. Calorimetric tests

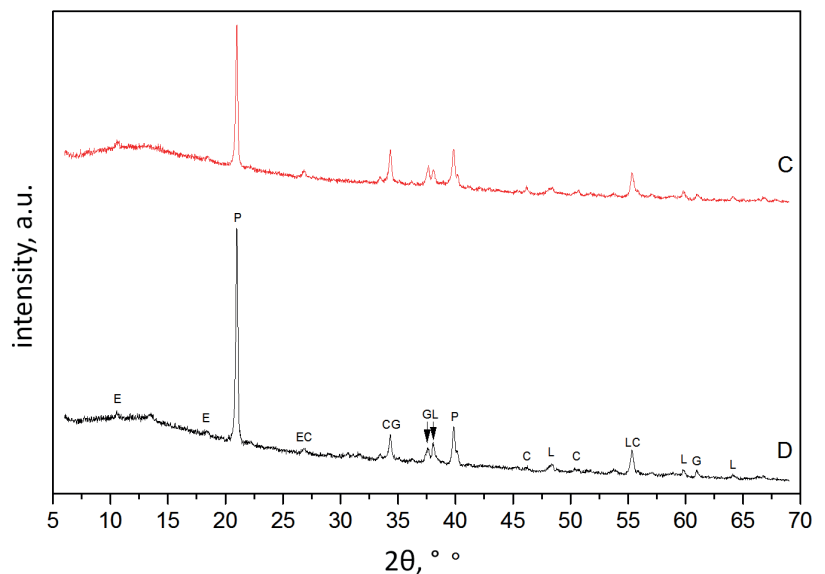
Fig. 5 shows the heat evolution curves of the foam concretes prepared from white and ordinary CEM I 52.5 N and R, respectively. Samples denoted as B₁₀₀ and D₁₀₀ were prepared from FN1 originally supplied by producer, whilst samples B and D with H₂O / FN1 = 3.0. Initial bulk densities of samples B₁₀₀ and D₁₀₀ reached the values of 210 kg m⁻³ and 230 kg/m³, initial bulk densities of B and D 250 kg m⁻³ and 270 kg m⁻³, respectively. Parts of the curves responding to the dissolution and wetting process during the initial

no małą zawartość uwodnionych krzemianów wapnia [G], ettringitu [E], kalcytu [C] i nieprzereagowanego larnitu [L]. Mimo, że żel C-S-H jest głównym produktem hydratacji cementu, to jego mała krystaliczność powodowała stosunkowo małe intensywności pików na dyfraktogramach. Porównując dyfraktogramy próbek C i D po 28 dniach, stwierdzono, że hydratacja była bardziej zaawansowana w próbkach serii D. Większa ilość cementu klasy 52,5 R spowodowała szybszą hydratację, czego dowodem są większe intensywności refleksów portlandytu i mniejsze intensywności refleksów faz klinkierowych w porównaniu z cementem klasy 42,5 R. Większa zawartość produktów hydratacji oraz lepsza stabilizacja struktury komórkowej z mniejszą wielkością pęcherzyków powietrza spowodowała dwukrotny wzrost wytrzymałości na ściskanie pianobetonów z cementu klasy 52,5 R w porównaniu do pianobetonu z cementu klasy 42,5 R, mimo porównywalnych gęstości [tablica 3].

3.5. Kalorymetria

Na rysunku 5 pokazano krzywe wydzielania ciepła pianobetonów wykonanych odpowiednio z białego i zwykłego cementu CEM I 52,5 N i R. Próbkę oznaczoną jako B₁₀₀ i D₁₀₀ zostały przygotowane ze środka pianotwórczego FN1 dostarczonego przez producenta, podczas gdy próbki B i D z domieszki rozcieńczonej wodą w stosunku H₂O / FN1 = 3,0. Początkowa gęstość pozorna próbek B₁₀₀ i D₁₀₀ wynosiła odpowiednio 210 kg m⁻³ i 230 kg m⁻³, końcowa gęstość pozorna dla próbek B i D wynosiła odpowiednio 250 kg m⁻³ i 270 kg m⁻³. Na wykresie przedstawiono odcinki krzywych pokazujące główne maksimum, natomiast pominięto pierwszy efekt egzotermiczny oraz okres powolnego zmniejszania szybkości hydratacji.

W przypadku obu wspomnianych cementów, większy dodatek domieszki spieniającej powoduje wydłużenie czasu do wystąpienia głównego maksimum na krzywej kalorymetrycznej. W przypadku próbek przygotowanych bez rozcieńczania domieszki pianotwórczej FN1, niższa maksymalna temperatura koresponduje z maksymalną szybkością tworzenia się C-S-H. Natomiast zastosowanie mniejszego dodatku domieszki pianotwórczej zmniejszyło jego opóźniający wpływ na hydratację. Tarasov i inni (6) wykazali także, że dodatek domieszki pianotwórczej zmniejsza zarówno szybkość wydzielania ciepła, jak i czas potrzebny do wystąpienia głównego maksimum. Innymi słowy, adsorpcja cząsteczek domieszki pianotwórczej na powierzchni cząstek cementu spowalnia hydratację. Następuje spowolnienie wiązania i twardnienia, co z kolei powoduje zmniejszenie trwałości pianobetonów, a w niektórych ekstremalnych przypadkach także zniszczenie struktury pęcherzyków piana.

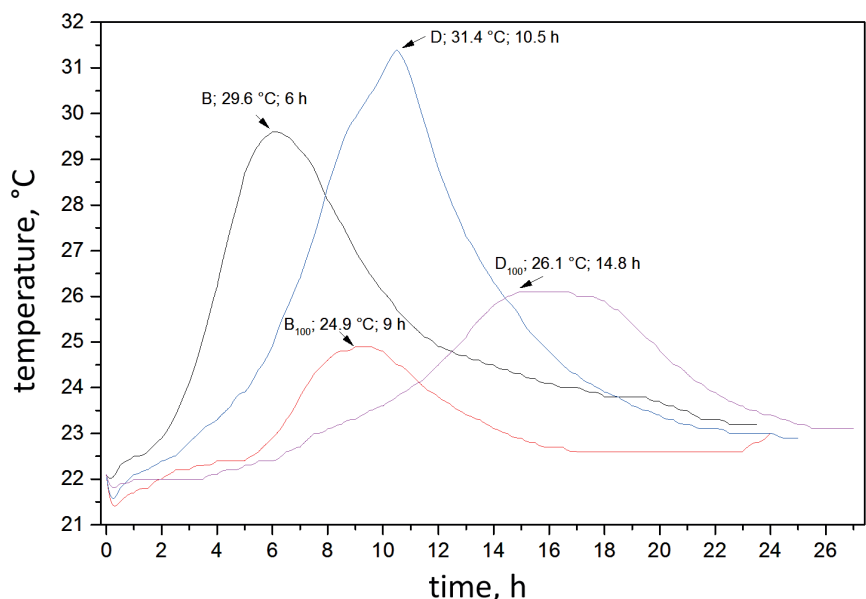


Rys. 4. Porównanie dyfraktogramów próbek serii C i D po 28 dniach hydratacji. C – kalcyt, E – ettringit, G – żel uwodnionych krzemianów wapniowych, L – larnit, P – portlandyt

Fig. 4. Comparison of XRD patterns belonging to sample C and D after 28 days of curing. Abbreviations: C – calcite, E – ettringite, G – calcium silicate hydrate gel, L – larnite, P – portlandite

hydration as well as the final deceleration of the cement hydration are extracted from the plot. Displayed peaks thus correspond with the acceleration of hydration and the main peak as well as the segment of deceleration period.

In the case of both mentioned cements, higher content of FN1 led to the shift of the main peak to the longer time. In addition, lower maximum temperatures corresponding to this main peak linked with C-S-H formation were observed in the samples prepared without adjustment of FN1. On the contrary, the lower addition of foaming



Rys. 5. Krzywe szybkości wydzielania ciepła próbek B, B₁₀₀ przygotowanych z CEM I 52,5 N i próbek D, D₁₀₀ wykonanych z CEM I 52,5 R

Fig. 5. Heat evolution curves of the samples prepared from CEM I 52.5 N [B, B₁₀₀] and CEM I 52.5 R [D, D₁₀₀]

W przypadku cementu białego szybciej występuje główne maksimum. Z drugiej strony jego temperatura była niższa niż odpowiadające im maksymalne temperatury próbek serii D. Ze względu na mniejsze początkowe gęstości pozorne próbek B i B₁₀₀, w porównaniu z gęstościami próbek D i D₁₀₀, niższe temperatury mogą być wyjaśnione bardziej „otwartą” budową poszczególnych próbek. Umożliwia to konwekcyjną wymianę ciepła. Analogiczne wyniki przedstawiono w pracy Jones i McCarthy (19). Ponadto większa początkowa gęstość pozorna i mniejsze średnie wielkości porów [rysunek 2] próbek serii D mogą wynikać z większej zawartości cementu w tych próbkach. W związku z tym, że większa zawartość cementu ulegała hydratacji, uzyskano wyższe temperatury maksymalne.

4. Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

- lekkie pianobetonu składające się z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R lub CEM I 52,5 R lub białego cementu portlandzkiego CEM I 52,5 N i domieszki pianotwórczej mają gęstość pozorną mniejszą od 200 kg m⁻³,
- stopniowe zmniejszanie dodatku domieszki pianotwórczej do 50% a nawet 25% typowej zawartości powoduje zwiększenie trwałości mieszanki betonowej lekkiego pianobetonu z powodu ograniczenia efektu spowolnienia hydratacji cementu. Powodem większej trwałości mieszanki betonowej jak i wytrzymałości na ściskanie po stwardnieniu betonu jest również większe rozdrobnienie zastosowanych cementów,
- próbki o większej trwałości mają mniejsze średnie wielkości porów oraz mniejszą gęstość pozorną,
- większa zawartość cementu o wyższej klasie wytrzymałości zwiększa wytrzymałość na ściskanie pianobetonu; największą wytrzymałość na ściskanie otrzymano dla pianobetonów z CEM I 52,5 R.

Zaprojektowane pianobetonu o przedstawionych właściwościach mogą mieć zastosowanie w praktyce.

Podziękowania

Niniejszą pracę zrealizowano ze środków Słowackiej Agencji Projektów Naukowych VEGA nr 1/0696/15. Pracę zrealizowano na podstawie wyników projektu Centrum Badań Stosowanych Nowych Materiałów i Transferu Technologii ITMS 26240220088, wspieranego przez Program Operacyjny Nauka i Badania Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Literatura / References

1. E. Kuzielová, L. Pach, M.T. Palou, Evolution of lightweight foam concretes by water procedure, *Ceram-Silikaty* **59**, 10 – 16 (2015).
2. E. Kuzielová, L. Pach, M.T. Palou, Effect of activated foaming agent on the foam concrete properties, *Constr. Build. Mater.* **125**, 998 – 1004 (2016).

agent suppressed its retarding influence on the hydration. Tarasov et al. (6) also proved that the foaming agent addition both reduces the rate of heat evolution and delays the time taken to reach the maximum temperature. In other words, adsorption of foaming agent molecules on the surface of cement particles slows down hydration. Subsequently also setting and hardening are decelerated which in turn results in the decreased stability of foam concretes and in some extreme cases also in the collapse of the foams.

Maximum temperatures were attained faster in the case of white cement. On the other hand, their values were lower than corresponding maximum temperatures of samples from series D. Owing to lower initial bulk densities of samples B and B₁₀₀, when compared with that of D and D₁₀₀, can be lower temperatures explained by more “open” and interconnected structure of particular samples that allows more pronounced convection currents. The same results were presented by Jones and McCarthy (19). Besides, higher values of initial bulk densities together with lower average pore sizes (Fig. 2) belonging to samples from series D could suggest higher contents of cement in these samples. Accordingly, the larger contents of cement were available to hydrate, the higher temperatures of the main peak were found.

4. Conclusions

The following conclusions may be drawn from the experimental results:

- lightweight foam concretes consisting of ordinary Portland cement (CEM I 42.5 R and CEM I 52.5 R) or white Portland cement (CEM I 52.5 N), water and foaming agent FN1 achieved the bulk densities below 200 kg m⁻³,
- gradual decrease in foaming agent content from 50% to 25%, of the ordinary used additions in practice leads to higher stability of the light foam concrete due to suppressed retardation of hydration. Better stability and compressive strength is also ensured by higher fineness of the used cements,
- the samples having higher stability are characterized by descended average pore sizes and bulk density values,
- higher the contents of cements of higher strength class increased compressive strength, - the best compressive strength showed the used CEM I 52.5 R.

Designed lightweight foam concretes with such technically defined properties can be applicable to practice.

Acknowledgements

This work was supported by courtesy of the Slovak Grant Agency VEGA No. 1/0696/15. This work is based on the results of the project Center for Applied Research of New Materials and Technology Transfer, ITMS 26240220088, supported by the Science and Research Operational Program by the European Regional Development Fund.

3. X. Zhao, S.K. Lim, C.S. Tan, B. Li, T.C. Ling, R. Huang, Q. Wang, Properties of Foamed Mortar Prepared with Granulated Blast-Furnace Slag, *Materials* **8**, 462 – 473 (2015).
4. E.K. Kunhanandan Nambiar, K. Ramamurthy, Air-void characterisation of foam concrete, *Cem.Concr. Res.* **37**, 221 – 230 (2007).
5. S. Wei, C. Yiqiang, Z. Yunsheng, M.R. Jones, Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete, *Constr. Build. Mater.* **47**, 1278 – 1291 (2013).
6. A.S. Tarasov, E.P. Kearsley, A.S. Kolomatskiy, H.F. Mostert, Heat evolution due to cement hydration in foamed concrete, *Mag. Concr. Res.* **62**, 895 – 906 (2010).
7. P.C. Hiemenz et al., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd ed. Marcel Dekker Inc, New York, ISBN 0-8247-9397-8, 1997.
8. P. Zhihua, L. Hengzhi, L. Weiqing, Preparation and characterization of super low density foamed concrete from Portland cement and admixtures, *Constr. Build. Mater.* **72**, 256 – 261 (2014).
9. J.A. Nelson, J.C. Wurst, Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 109 (1972).
10. M.R. Jones, K. Ozlutas, A. Ouzounidou, R.F. Rathbone, Behaviour of PC/CSA/FA Blends in Foamed Concrete, 2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference - April 22-25, 2013 in Lexington, KY.
11. P. Kreijger, Action of air-entraining agents and water-reducing agents and the difference between them. Topic II: Physico-chemical principles of the action of the admixtures with various cements and concretes, Proceedings of the international RILEM symposium on admixtures for mortar and concrete, Brussels, 33-37 (1967).
12. M. Visagie, E.P. Kearsely, Properties of foamed concrete as influenced by air-void parameters, *Concrete/Beton*, **101**, 8–14 (2002).
13. K. Ramamurthy, E.K. Kunhanandan Nambiar, A classification of studies on properties of foam concrete, *Cem. Concr. Res.* **31**, 388–396 (2009).
14. D. Aldridge, Foamed concrete, *Concrete* **34**, 20–22 (2000).
15. X. Tan, W. Chen, Y. Hao, X. Wang, Experimental Study of Ultralight (<300 kg/m³) Foamed Concrete, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2014**, 514759 (2014).
16. S. Van Deijk, Foam concrete, *Concrete*, **29**, 49–54 (1991).
17. http://www.concreteconstruction.net/how-to/materials/advances-in-lightweight_o
18. H. Binici, O. Aksogan, M. Nuri Bodur, E. Akca, S. Kapur, Thermal isolation and mechanical properties of fibre reinforced mud bricks as wall materials, *Constr. Build. Mater.* **21**, 901 – 906 (2007).
19. M.R. Jones, A. McCarthy, Heat of hydration in foamed concrete: Effect of mix constituents and plastic density, *Cem. Concr. Res.* **36**, 1032 – 1041 (2006).