

Aktywność pucolanowa mączek kwarcowych jako składnika betonów z proszkami reaktywnymi

Pozzolanic reactivity of ground quartz as a component of concrete with reactive powders

1. Wstęp

Zastosowanie dobrze dobranych domieszek i dodatków we współczesnej technologii betonu pozwoliło uzyskać zarówno mieszanki betonowe, jak i dojrzały beton o nowych właściwościach. Ten postęp doprowadził do podjęcia wytwarzania nowych materiałów opartych o matrycę cementową, a mianowicie betony o wysokiej wytrzymałości, wyższej niż C50/60 lub betony samozagęszczalne. W połowie lat dziewięćdziesiątych, po dziesięciu latach badań we francuskim laboratorium Bouygues opracowano skład betonu z proszków reaktywnych (BPR). Ten wieloskładnikowy materiał, wytwarzany z cementu, pyłu krzemionkowego, kwarcu mielonego, piasku, oraz włókien stalowych, osiąga przeciętną wytrzymałość na ściskanie na poziomie około 200 MPa.

Podstawowymi założeniami podczas projektowania składu betonu z proszków reaktywnych jest:

- wzrost jednorodności materiału w wyniku zastosowania bardzo drobnego kruszywa,
- wzrost gęstości upakowania suchej mieszanki poprzez odpowiedni dobór uziarnienia poszczególnych składników ziarnistych,
- modyfikacja mikrostruktury na drodze obróbki termicznej,
- zmniejszenie kruchości materiału dojrzałego w wyniku dodania włókien o odpowiednich właściwościach i wymiarach,
- obniżenie porowatości kompozytu poprzez znaczne zmniejszenie ilości wody zarobowej oraz prasowanie mieszanki w początkowej fazie hydratacji cementu.

Spełnienie takich założeń prowadzi do uzyskania materiału o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych. W badaniach prowadzonych przez Richarda i Cheyrey'ego (1) beton prasowany i dojrzewający w temperaturze 400°C osiągnął wytrzymałość na ściskanie i zginanie odpowiednio 800 oraz 100 MPa.

Z powodu małego współczynnika wodno – cementowego, skurcz wysychania praktycznie nie występuje. Odkształcenia skurczowe wynikają jedynie ze skurczu autogenicznego. Kształtują się one na

1. Introduction

The application of well selected admixtures and additions in the contemporary concrete technology gives the possibility to produce as well mixes as hardened concrete with new properties. This progress leads to the production of new materials with cement matrix namely concrete high strength concrete, higher than C50/60 or self compacting concrete (SCC). In the middle ninetieth, after ten years of research in the French laboratory Bouygues the composition of concrete with reactive powders (CRP) was elaborated. This multicomponent material produced of cement, silica fume, ground quartz, sand and steel fibers has average strength on compression on the level of about 200 MPa.

Fundamental assumptions for CRP composition designing are as follows:

- increase of material homogeneity as a result of use of very fine aggregate,
- increase of close packing of dry mixture as a result of suitable selection of grain size distribution of individual grain components,
- modification of microstructure by heat treatment,
- the decrease of brittleness of hardened material by fibers addition of suitable properties and dimensions,
- the decrease of composite porosity by w/c ratio diminution and pressing of the mix during cement hydration.

Fulfilling of these assumptions gives the material of extremely good mechanical properties. Richard and Cheyvery obtained the pressed and heat treated at 400°C concrete which has compressing and sending strength equal 800 and 100 MPa respectively.

Because of small w/c coefficient shrinkage practically does not appear. Shrinkage is only limited to autogenic shrinkage and it is equal from 300 to 400 $\mu\text{m/m}$ after 100 days of curing in laboratory condition. The standard treatment in autoclave at 90°C practically totally eliminates shrinkage.

poziomie 300 do 400 $\mu\text{m}/\text{m}$ po 100 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych. Standardowa autoklawizacja tego materiału, w temperaturze 90°C, praktycznie całkowicie eliminuje skurcz.

Trwałość betonów z proszków reaktywnych jest także bardzo dobra, o czym świadczą badania karbonatyzacji, dyfuzji jonów Cl^- czy odporności na działanie środowisk chemicznie agresywnych. Takie właściwości wynikają z bardzo szczelnej mikrostruktury materiału, uzyskanej przez zastosowanie specjalnych warunków dojrzewania betonu, a także z małego współczynnika wodno – cementowego wynoszącego około 0,20. Tak mała ilość wody zarobowej wpływa na niski stopień hydratacji cementu, co w konsekwencji umożliwia dalszy postęp reakcji cementu z wodą w przypadku pojawienia się zarysowań w materiale (samoleczenie) (1, 2).

2. Składniki i ich wpływ na właściwości BPR

Ogólnie przedstawione właściwości betonu z proszków reaktywnych wynikają z zastosowania bardzo starannie dobranych składników. Muszą one spełniać szczególne wymagania zarówno chemiczne jak i fizyczne.

2.1. Cement

Dobór odpowiedniego cementu zakłada spełnienie kilku warunków. Bardzo ważna jest ilość C_3A , który w przypadku dużej zawartości powoduje znaczne zmniejszenie skuteczności działania superplastifikatora. Analiza literatury dotycząca kompozytów z grupy BPR wykazała, że zawartość glinianu trójwapniowego powinna być mała, a na pewno nie może przekraczać 4%. Kolejnym założeniem jest, aby nie stosować cementów o zbyt dużej powierzchni właściwej, gdyż wykazują one dużą wodożądność. Ustalono, że najlepsze właściwości materiału uzyskuje się, gdy cement ma powierzchnię właściwą około 340 cm^2/g według Blaine'a. Równie ważny jest moduł krzemowy cementu, który zapewnia dobre właściwości zarówno reologiczne mieszanki, jak i mechaniczne dojrzalego betonu (1, 3, 4).

2.2. Pył krzemionkowy

Pył krzemionkowy modyfikuje właściwości betonów z proszków reaktywnych w wyniku reakcji chemicznych jak i wpływu fizycznego. Jego podstawową funkcją, związaną z uziarnieniem jest wypełnienie pustych przestrzeni między znacznie większymi ziarnami cementu i kruszywa. W materiałach w rodzaju BPR stosuje się bardzo duże ilości pyłu krzemionkowego (ok. 20 – 30% masy cementu) w celu uzyskania maksymalnie szczelnego upakowania. Jest to także zawartość, która teoretycznie może przereagować z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pochodzącym z cementu. Sferyczny kształt ziaren pyłu wpływa także na właściwości reologiczne mieszanki betonowej. W przypadku zaczynu cementowego dodatek pyłu krzemionkowego w ilości 3 – 5% powoduje jego upłynnienie. Pozostała ilość nie pozostaje jednak obojętna z punktu widzenia wodożądności mieszanki betonowej. Z uwagi na zachodzące reakcje chemiczne w materiale, pył ma duży udział w tworzeniu dodatkowych ilości fazy C-S-H. Powoduje nie tylko wzrost ilości tej fazy, lecz również

CRP has a very good durability which is confirmed by the research of carbonation, Cl^- ions diffusion and resistance to chemically aggressive environments. These properties are due to very dense microstructure of material are caused by special curing conditions of concrete and also by small w/c coefficient equal 0.20. This small mixing water causes small degree of cement hydration which gives the possibility of farther cement reaction with water in case of microcracks formation (self curing) (1,2).

2. The components and their influence upon CRP properties

The presented properties of CRP are caused by application of very carefully selected components. They must fulfill special requirements as well chemical as physical.

2.1. Cement

Selection of appropriate cement assumes fulfilling of some conditions. Very important is the content of C_3A , which in case of high quality causes significant decrease of effectiveness of superplasticizer influence. The literature data concerning CRP show that the content of C_3A should be small, under 4%. Another assumption is the use of cement with moderate specific surface because high surface increase water demand. It was establish that the best properties of material were assured when cement has a specific surface of about 340 cm^2/g according to Blaine. Also important is silica modulus of cement which assures good properties: rheological of the mix and mechanical of hardened concrete (1, 3, 4).

2.2. Silica fume

Silica fume influence upon the properties of CRP by chemical reaction and by physical effect as well. Its basic function linked with grain size distribution is filling of empty space between much grater grains of cement and aggregate. In CRP very high quantities of silica fume are used (about 20 – 30% of cement) in order to obtain very dense packing. It is also the content, which can theoretically react with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from cement. Spherical shape of fume grains influences also on rheological properties of concrete mix. In case of cement paste the addition of 3 – 5% of silica fume causes its fluidization. However, the remaining quantity is not inert as far as the water demand of concrete mixture is regarded. Owing to chemical reactions occurring in the material silica fume has a very important participation in the formation of additional quantity of C-S-H. It causes not only the increase of the quality of this phase, but also gives the change of its chemical composition. The addition of silica fume to the concrete cured in normal condition changes c/s ratio of C-S-H from 1.5 – 1.7 to about 1.2. As a consequence C-S-H phase with small c/s ratio is near the tobermorite 1.4 structure which influence farowably on its stability.

The requirements concerning silica fume are linked principally with the degree of particles aggregation and the dimension of conglomerates is in the range 1 – 5 μm , but the average grains dimension is about 0.2 μm . Bigger conglomerates can lead to the corrosion of

powoduje zmiany w jej składzie chemicznym. Dodatek pyłu krzemionkowego do betonów dojrzewających w warunkach normalnych zmienia stosunek C/S fazy C-S-H z 1,5 – 1,7 do wartości około 1,2. W konsekwencji faza C-S-H o małym stosunku C/S jest bliższa strukturze tobermorytu 1,4 nm, co korzystnie modyfikuje jej trwałość.

Wymagania dotyczące pyłu krzemionkowego związane są przede wszystkim ze stopniem agregacji cząstek, a wielkość konglomeratów kształtuje się przeciętnie na poziomie 1 – 5 μm , natomiast średnia wielkość ziaren wynosi około 0,2 μm . Większe konglomeraty mogą doprowadzić do procesów korozyjnych w betonie w wyniku reakcji z jonami alkalicznymi (5). Ponadto, nie bez znaczenia pozostają oczywiście zanieczyszczenia pyłu krzemionkowego, a przede wszystkim zawartość węgla. Im będzie ona większa, tym wzrastać będzie wskaźnik wodno – cementowy mieszanki betonowej (1, 4, 6, 7).

2.3. Piasek kwarcowy

Podstawowe wymagania odnoszące się do piasku dotyczą przede wszystkim jego uziarnienia. Uzyskanie maksymalnie szczelnego upakowania ziaren kruszyw w przypadku BPR wymaga bardzo dokładnego ustalenia proporcji pomiędzy poszczególnymi jego frakcjami. Jedną z możliwości jest dopasowanie rzeczywistego uziarnienia do przyjętej krzywej optymalnej. Punktem wyjścia może być zaproponowana na początku XX wieku przez Fullera funkcja $y = ax^n$ o wykładniku $n = 0,5$. W przypadku betonów z proszków reaktywnych maksymalna wielkość ziarna kruszywa nie przekracza 600 μm . Dla tak drobnych kruszyw krzywa Fullera musiała ulec pewnym modyfikacjom dotyczącym w zasadzie zmiany wykładnika n . Duża zawartość piasku ma także na celu obniżenie znacznych kosztów tego materiału (8).

2.4. Kwarc mielony

Uziarnienie mączki kwarcowej powinno być bardzo zbliżone do cementu. Pełni ona rolę kruszywa, które powinno stanowić uzupełnienie drobnych frakcji piasku. Kwarc znany z małej reaktywności w stosunku do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ może reagować stosunkowo dobrze z jonami Ca^{2+} , gdy jego cząstki są mniejsze od 5 μm . Zawartość krystalicznej jak i amorficznej krzemionki (pył krzemionkowy) powinna być tak dobrana, aby zapewnić stosunek molowy C/S w zakresie w przedziale od 0,83 do 1,0. Taki skład przy zastosowaniu dodatkowo podwyższonej temperatury dojrzewania betonu, może doprowadzić do pojawienia się krystalicznych form uwodnionych krzemianów wapniowych, a mianowicie tobermorytu i ksonotlitu. Ze względu na zmienne pochodzenie i uziarnienie krystalicznych mączek kwarcowych w części doświadczalnej poddano także badaniom ich aktywność pucolanową (1, 9, 10).

2.5. Włókna stalowe

Poza omówionymi, ostatnim składnikiem betonu z proszków reaktywnych są włókna stalowe. Stwardniały kompozyt powstały w wyniku zmieszania powyższych składników z wodą i domieszką superplastyfikatorów jest materiałem bardzo kruchym, wykazują-

concrete due to the reaction with sodium and potassium hydroxides (5). Additionally important are obviously the content of impurities in silica fume, and namely the content of carbon. With increase of the content of carbon the w/c coefficient of concrete mixture will increase as well (1, 4, 6-7).

2.3. Quartz sand

The basic requirements for sand concern principally its grain size distribution. The obtaining of maximum dense packing of aggregate grains in case of CRP needs very accurate proportion among its individual fractions. One possibility is to match the real grain size distribution. With the admitted optimal curve. The starting point can be proposed in the beginning of XX century by Fuller (the function where $n = 0.5$, $y = ax^n$) In case of CRP maximum grain dimension of aggregate is smaller than 600 μm . For such fine fractions the Fuller curve must be modified by changing the exponent n . The great sand content has also to decrease of material cost (7).

2.4. Ground quartz

The grain size distribution of ground quartz should be similar to cement. It plays the role of aggregate, which should make up the completion of sand fine fraction. Quartz is known of small reactivity towards $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can react relatively well with Ca^{2+} ions when its particles are smallest than 5 μm . Content of crystalline as well as amorphous silica (silica fume) should be so selected to assure the c/s molar ratio in the paste in the range 0.83 – 1.0. This composition with additionally elevated curing temperature may lead to the formation of crystalline forms of hydrated calcium silicates, namely of tobermorite and ksonotlite.

For the sake of changeable origin and grain size distribution of crystalline ground quartz in the experimental parts also its pozzolanic reactivity was determined (1, 8, 9).

2.5. Steel fibres

Apart of described components of CRP the last one is steel fibres. The hardened composite formed by mixing these components with water and with superplasticizer is a very brittle material, showing very small strains till the destruction. Average modulus of elasticity for the CRP kind of composites is in the range of 60 to 75 GPa. In order to increase the strength of brittle cracking of composite the steel fibres are added in the quantity of 2 – 2,5% and to keep the material homogeneity their dimensions should be smaller than 0.2 x 12 mm.

In same cases apart of significant increase of strength to brittle cracking of the composite the increase of compressive strength ranging a few dozen percent (10).

3. Experimental

For experiments six quartz flours (QF) were used of different origin and specific surface, silica fume (SF) and sand (S) for glass production. All silica flours have greater than 99% content

cym niewielkie odkształcenia aż do momentu zniszczenia. Przebieg modułu sprężystości dla kompozytów w rodzaju BPR waha się w przedziale 60 – 75 GPa. W celu zwiększenia wytrzymałości na kruche pękanie kompozytu dodawane są włókna stalowe w ilości 2 – 2,5%, a ze względu na jednorodność materiału ich rozmiar nie przekracza wymiaru 0,2 x 12 mm. W niektórych przypadkach oprócz wyraźnego zwiększenia wytrzymałości na kruche pękanie tego kompozytu, obserwowano także znaczny przyrost wytrzymałości na ściskanie wynoszący kilkadziesiąt procent (11).

3. Część doświadczalna

Badaniom poddano sześć mączek kwarcowych (MK) o różnym pochodzeniu i powierzchni właściwej, pył krzemionkowy (PK) oraz piasek szklarski (P). Wszystkie mączki zawierały więcej niż 99% SiO₂, natomiast pył krzemionkowy i piasek odpowiednio 94 i 95,8%. W celu aktywacji części mączek kwarcowych oraz piasku, poddano je mieleniu w młynku planetarnym przez okres 3 i 5 godzin, przy stosunku mielników do materiału mielonego 10:1 i prędkości 500 obrotów na minutę. Oznaczono powierzchnię właściwą metodą BET tak przygotowanego materiału oraz stosując wzór [1] w przybliżony sposób, przy założeniu sferycznego kształtu, obliczono średni wymiar ziaren.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{S_0 \cdot \rho} \quad [1]$$

gdzie: d – średnica ziaren, μm

S₀ – powierzchnia właściwa, m²/g

ρ – gęstość właściwa, g/cm³

Tablica 1 / Table 1

CHARAKTERYSTYKA UZIARNIENIA PYŁU KRZEMIONKOWEGO, MAŁCZEK KWARCOWYCH I PIASKU
GRANULOMETRY OF SILICA FUME, GROUND QUARTZ AND SAND

	PK SF	MK SF4000 QF	MK M0010 QF	MK SF300 QF	MK W12 QF	MK W10 QF	MK W3 QF	P OS43 S
d _{max} , μm	10	32	160	100	160	200	500	500
d _{BET} , μm	0,13	0,64	3,65	2,13	3,19	3,50	8,24	63,83
BET, m ² /g	20	4,0	0,7	1,2	0,8	0,7	0,3	0,04

3.1. Amorfizacja kwarcu

W czasie mielenia nie tylko rośnie powierzchnia właściwa kwarcu, ale także zachodzi zniszczenie ich struktury krystalicznej. Jak wykazała analiza rentgenograficzna mielenie przez trzy i pięć godzin powoduje rosnącą amorfizację materiału przy stosunkowo niewielkim przyroście powierzchni właściwej. Intensywność charakterystycznego refleksu kwarcu (2θ = 26,6°) w przypadku piasku spada do 56% po trzech godzinach mielenia, a po kolejnych dwóch osiąga 30% wartości początko-

of SiO₂, but silica fume and sand 94 and 95.8% respectively. In order to increase the reactivity quartz flours and sand were ground in laboratory satellite mill for 3 and 5 hours. The mill worked with 500 rotations per minute and the mass ratio of grinding media to ground material was 10:1. The BET specific surface of ground materials was measured and the medium grain size of grains was calculated using the formula [1] and with approximate assumption of their spherical shape.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{S_0 \cdot \rho} \quad [1]$$

where: d – grain diameter, μm,

S₀ – specific surface, m²/g,

ρ – specific density, g/cm³

3.1. Amorphisation of quartz

During grinding not only the specific surface of quartz is increasing, but also its crystalline structure became destructed. As the X-ray has shown grinding in the period of three and five hours causes increasing amorphisation, with relatively small increase of specific surface. The intensity of quartz line (2Q = 26.6°) in case of sand is decreased after three hours of grinding to 56% of its initial value and after two additional hours to 30%. With reference to quartz flours the changes are even more distinct, and first grinding decreases the peak intensity to 35% and second even to 18%. These changes are shown in Fig. 1.

3.2. Pozzolanic properties

In order to check the pozzolanic properties of quartz flours the Chapelle method was used. This method consists in measuring of decrease of Ca²⁺ in solution after the reaction with SiO₂. Measurement is done after boiling the sample at 100°C during 16 hours. The quantity of reacted SiO₂ is determined in assumption that the hydrated calcium silicate product of the

Tablica 2 / Table 2

CHARAKTERYSTYKA UZIARNIENIA PIASKU I MAŁCZEK KWARCOWYCH PO PROCESIE
MIELENIA

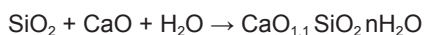
GRANULOMETRY OF SILICA FUME AND QUARTZ FLOURS AFTER GRINDING

	Mielenie 3 h Grinding time 3 hours		Mielenie 5 h Grinding time 5 hours	
	BET, m ² /g	d _{BET} , μm	BET, m ² /g	d _{BET} , μm
MK W10 QF	14,4	0,18	16,4	0,16
MK W3 QF	13,8	0,18	17,6	0,15
Piasek Sand	12,8	0,20	14,7	0,17

wej. W odniesieniu do mączek kwarcowych zmiany są jeszcze wyraźniejsze, ponieważ pierwszy etap mielenia zmniejsza intensywność refleksu do 35%, drugi zaś nawet do 18%. Zmiany te przedstawione zostały na rysunku 1.

3.2. Właściwości pucolanowe

W celu zbadania właściwości pucolanowych mączek kwarcowych, zastosowano metodę Chapelle'a. Metoda ta polega na oznaczeniu ubytku jonów wapniowych Ca^{2+} w roztworze po reakcji z SiO_2 . Oznaczenie prowadzi się w temperaturze 100°C przez 16 godzin. Ilość przereagowanego SiO_2 wyznacza się, przy założeniu, że w wyniku reakcji powstaje uwodniony krzemian wapniowy o stosunku molowym $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.1$. Reakcję tę można przedstawić schematycznie:



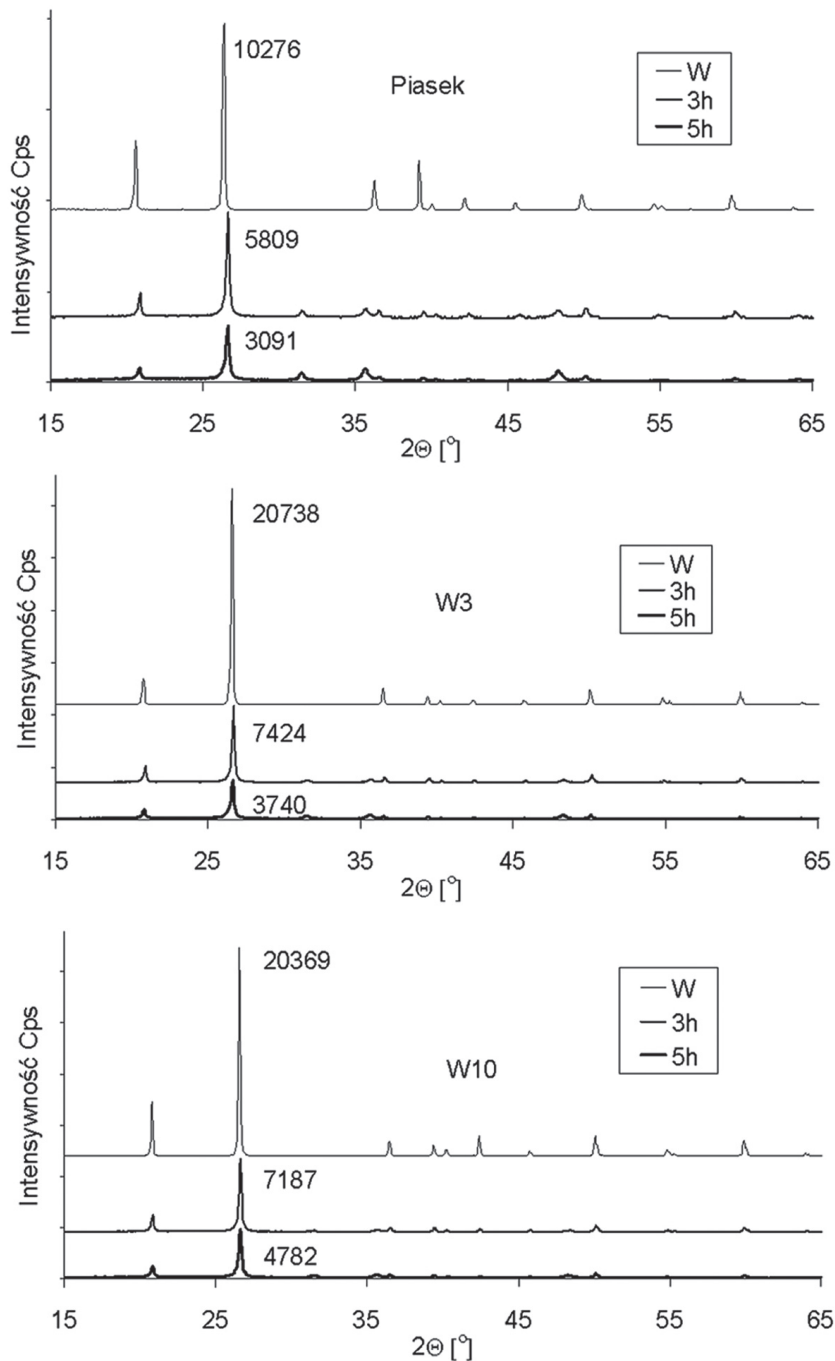
Obliczoną ilość przereagowanego SiO_2 w przeliczeniu na 1 g substratu pokazano na rysunku 2. Właściwości pucolanowe mączek kwarcowych niemielonych i po mieleniu (MA), pyłu krzemionkowego oraz piasku zależą bardzo wyraźnie od rozdrobnienia.

Do wyznaczenia regresji liniowej reaktywności mączek kwarcowych w zależności od stopnia ich rozdrobnienia przyjęto wartości jedynie tych materiałów, które zawierają odmianę polimorficzną β kwarcu. Jak widać na wykresie (rysunek 2) zarysowują się wyraźnie dwie tendencje: brak znaczącego wzrostu reaktywności pucolanowej ze zmniejszeniem wielkości średniego ziarna w zakresie do $4 \mu\text{m}$ oraz jej gwałtowne zwiększenie dla mniejszych niż $4 \mu\text{m}$ cząstek kwarcu. Ta analitycznie wyznaczona wartość jest punktem przecięcia się dwóch funkcji regresji, obrazujących reaktywność kwarcu w całym badanym zakresie uziarnienia. Uzyskane wyniki są zgodne z prowadzonymi wcześniej badaniami przez Benezeta i Benhassaine'a (9).

4. Wnioski

Właściwości pucolanowe mączek kwarcowych zależą w decydującym stopniu od ich powierzchni właściwej. Mączki kwarcowe M0010, SF300, W12 i W10 nie poddawane procesowi mielenia wykazują właściwości pucolanowe stanowiące od 10% do 60% reaktywności pyłu krzemionkowego. Zatem w szacowaniu stosunku C/S w kompozycie z proszków reaktywnych zawartość mączki kwarcowej powinna być uwzględniana.

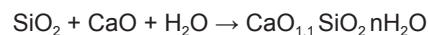
Jak wykazała analiza rentgenowska mączka SF4000 składa się z krystalitu. Można, zatem wnioskować, że ta odmiana polimor-



Rys.1. Rentgenogramy wyjściowych mączek kwarcowych i piasku kwarcowego (W) oraz po zmieleniu

Fig. 1. X – ray pattern of initial quartz (W) and sand (P) samples and after grinding

reaction has the molar ratio $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.1$. Thus the reaction can be presented schematically:



Values of reacted SiO_2 calculated for 1 g of substrate is depicted on Fig. 2. These pozzolanic reactivity of different silica samples are strongly dependent of mean grain size.

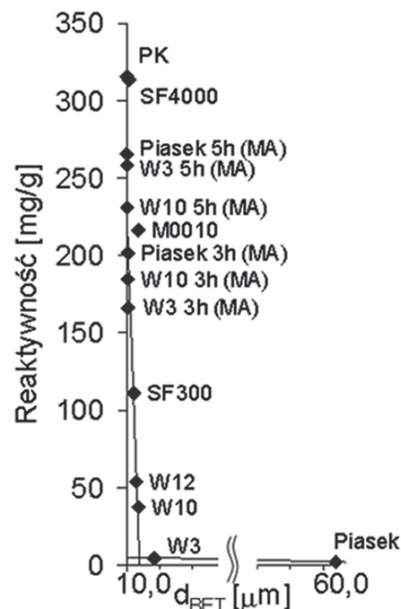
For determining of linear regression of quartz flours reactivity as a function of grain size only the measurements of these materials were taken into consideration which contained the β quartz modification. As it is evident from Figure 2 two tendencies clearly occur: lack of increase of pozzolanic reactivity with decrease of mean

ficzna SiO₂ będzie miała bardzo duży wpływ na reaktywność. Bardzo dobre właściwości pucolanowe, stanowiące 99% w stosunku do pyłu krzemionkowego, osiągnięto w przypadku powierzchni właściwej mączki wynoszącej 4 m²/g. Można jednak sądzić, że przy większym udziale wapna w metodzie Chapelle'a reaktywności pucolanowe mogłyby ulec większemu zróżnicowaniu.

Długi czas mielenia, zawarty pomiędzy 3 a 5 godziną, nie przynosi znaczących zmian wynikających z przyrostu powierzchni właściwej mączek. Ponadto, jak wynika z danych zawartych w tabelicy 2, po pięciu godzinach mielenia uziarnienie wyjściowe przestaje mieć znaczenie dla końcowego ($S_{ow3} > S_{ow10}$). Jednak ze względu na zmianę stopnia amorfizacji mączki, w tym okresie mielenia, obserwuje się dalszy przyrost reaktywności pucolanowej badanych materiałów.

Literatura / References

1. P. Richard, M. Cheyrezy, Composition of reactive powder concrete, *Cement and Concrete Research* 25, pp. 1501 – 1511 (1995).
2. P. Acker, M. Behloul, Ductal technology: a large spectrum of properties, a wide range of applications, *International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, pp.11-23, Kessel Germany 2004.
3. M. Cherezy, V. Maret, L. Frouin, Microstructural analysis of RPC (Reactive powder concrete), *Cement and Concrete Research* 25, pp. 1491 – 1500 (1995).
4. L. Coppola, R. Troli, T. Cerulli, M. Collepardi, Innovate cementitious materials from HPC to RPC part. II. The effect of cement and silica fume type on the compressive strength of Reactive Powder Concrete, *L'Industria Italiana del Cemento*, pp. 112 –125 (1996).
5. W. Ehrenfeld, M. Fiertak, J. Śliwiński, Granulowany pył krzemionkowy jako potencjalne źródło korozji betonu wywołanej reakcją alkalia – krzemionka, *Cement Wapno Beton*, s. 251-254 (2003).
6. W. Nocuń – Wczelik, Pył krzemionkowy – właściwości i zastosowanie w betonie, *Polski Cement*, Kraków 2005.
7. W. Nocuń – Wczelik, Uwodnione krzemiany wapniowe. Część II, *Cement Wapno Beton*, s. 65 – 69 (1997).
8. K. Droll, Influence of additions on ultra high performance concretes – grain size optimisation, *International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, pp. 285-301, Kessel Germany 2004.
9. J. C. Benezet, A. Benhassaine, The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder, *Powder Technology* 103, pp. 26 – 29 (1999).
10. J. C. Benezet, A. Benhassaine, Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders, *Powder Technology* 105, pp. 167 – 171 (1999).
11. A. Katz, A. Dancygier, D. Yankelevsky, D. Sherman, Ductility of high performance cementitious composites, *Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur*, International RILEM Symposium, Evanston, IL, USA, pp.117 – 127 (2004).
12. M. Reverdy, F. Brivot, A. M. Pailler, R. Dron, 7th ICCI Paris, t. III, pp. IV – 36, Paris 1980.



Rys. 2. Właściwości pucolanowe mączek kwarcowych (oznaczenia w tabelicy 1), pyłu krzemionkowego (PK) oraz piasku w funkcji średniego wymiaru ziaren

Fig. 2. Dependence of pozzolanic properties of quartz flour (as in Table 1), silica fume (PK) and sand (PK).

grain size until 4 μm quartz particles. This analytically determined value is the intersection of two regression functions, showing quartz reactivity in total examined range of grain size distribution. These results are in accordance with earlier research of Benezet and Benhassaine (8).

4. Conclusions

Pozzolanic properties of quartz flours are dramatically dependent of their specific surface. Quartz flours M0010, SF300, W12 and W10 before grinding have pozzolanic properties in the range of 10 to 60% of silica fume reactivity. Thus in estimating the C/S ratio in composite with reactive powders the content of quartz flour should be taken into account.

As X-ray examination has shown the four SF4000 is composed of cristobalite. It can be concluded that this SiO₂ polymorph will have a very great influence on reactivity. Very good pozzolanic properties, reaching 99% of silica fume reactivity was obtained in case of flour having specific surface equal 4 m²/g. It can be expected that in case of greater share of lime in Chapelle's method the pozzolanic reactivity could be greater differentiated.

Long time of grinding between third and fifth hours does not give significant changes resulting from the increase of flours specific surface. Additionally, as it is evident from the results shown in Table 2 after five hours of grinding the initial grinding is not important for final ($S_{ow3} > S_{ow10}$). However, because of amorphisation degree changes of the flour in this period of grinding the further increase of pozzolanic reactivity of materials is observed.