



PII S0008-8846(96)00029-4

## ÉTUDE COMPARÉE DE GELS SILICO-CALCIQUES PRODUITS DES RÉACTIONS ALCALIS-GRANULATS DANS LES BÉTONS ET DE GELS SYNTHÉTIQUES TYPES

J. Lombardi \*, A. Perruchot \*, P. Massard \* et C. Larive\*\*

\* Laboratoire de Géochimie des Roches Sédimentaires, Université Paris-Sud, Bât. 504,  
U.R.A 723 du C.N.R.S., 91405 ORSAY Cedex.

\*\*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Division Ouvrages d'Art, Section  
Durabilité des Ouvrages d'Art 58 bd Lefebvre 75732 PARIS Cedex 15.

(Refereed)

(Received April 21, 1995; in final form December 4, 1995)

### RÉSUMÉ

Comparative study of Ca-Si gels products of alkali-aggregate reaction in hydraulic concretes and synthetic type gels.

Morphological characteristics and chemical compositions of natural Ca-Si gels are determined from samples taken from test cylinders (16 x 32 cm), altered 28 days at 60°C under 100% H.R.. Synthetic gels which compositions are well known (fixed CaO/SiO<sub>2</sub> ratio) are placed under the same conditions of evolution.

Using a S.E.M., a comparison between morphological and chemical characteristics of both gels is performed.

The main results are :

- after evolution both types of gels show that their CaO/SiO<sub>2</sub> ratio values have characteristic values of 0.43 on an average;
- both types of gel show the same domain of variation of their SiO<sub>2</sub> and CaO content;
- under similar conditions, natural and synthetic gels present the same morphological characteristics;
- Na and K do not seem to be incorporated into the structure of natural and synthetic gels.

The study of physico-chemical properties of synthetic gels seems to be a good way to understand the formation processes of gels products of alkali-aggregate reactions.

### RÉSUMÉ

Les caractéristiques morphologiques et les compositions chimiques des gels silico-calciques naturels sont déterminées à partir d'échantillons provenant d'éprouvettes cylindriques de béton (16 cm x 32 cm) préalablement altérées pendant 28 jours à 60°C sous 100% H.R.. Des gels synthétiques de compositions connues (rapports CaO/SiO<sub>2</sub> fixés) sont soumis aux mêmes conditions d'évolution.

La comparaison entre les différentes caractéristiques morphologiques et chimiques des deux types de gels est effectuée à l'aide d'un M.E.B.

Les principaux résultats sont:

- après évolution, les deux types de gels montrent leurs rapports CaO/SiO<sub>2</sub> groupés autour de valeurs caractéristiques dont le mode principal est 0,43;
- les teneurs en SiO<sub>2</sub> et CaO des deux types de gels présentent les mêmes domaines de variation ;
- sous les mêmes conditions d'évolution, les gels naturels et les gels synthétiques présentent les mêmes caractéristiques morphologiques;
- Na et K ne semblent pas s'incorporer aux structures des gels naturels et synthétiques.

L'étude des propriétés physico-chimiques des gels synthétiques semble être une bonne voie pour comprendre les processus de formation des gels de réaction alcalis-granulats.

## Introduction

Identifiées pour la première fois aux États Unis par Stanton en 1940 (1), les réactions alcalis-granulats (R.A.G.) se révèlent chaque jour davantage être à l'origine de désordres, gonflements et fissurations, observés dans les ouvrages courants. Les mécanismes physico-chimiques de ces réactions demeurent encore l'objet d'études et de controverses nombreuses, mais on admet généralement que ces désordres sont imputables aux gels silico-calciques produits par ces R.A.G.. La croissance de ces gels "pathogènes" dans l'espace poreux des bétons, espace par nature limité, induit en effet des pressions expansives pouvant atteindre 5 MPa (2), et reconnues responsables des gonflements et fissurations observés. Ces désordres peuvent altérer gravement les caractéristiques mécaniques des ouvrages particulièrement sensibles tels que ponts ou barrages.

Les réactions alcalis-granulats ont été regroupées en trois grandes familles: les réactions alcalis-silice, alcalis-silicates et alcalis-carbonates. Plusieurs facteurs favorisent leur apparition. Ce sont, pour l'essentiel, la nature du granulat, la teneur en alcalins du ciment, l'humidité de l'environnement et la température. Toutefois, à l'échelle des constituants du béton, le facteur déclenchant principal, reste le système ciment - granulat - solution alcaline interstitielle. Dans l'ensemble de ces réactions, le rôle de la silice apparaît déterminant, même dans le cas des réactions alcalis-carbonates.

Le produit des réactions alcalis-silice est un gel hydraté contenant de la silice, du calcium et des alcalins. Ces trois composants sont présents en proportions variables: SiO<sub>2</sub> de 28 à 86%, CaO de 0,1 à 60%, K<sub>2</sub>O de 0,4 à 19% et Na<sub>2</sub>O de 0 à 20%, (3-17). Toutefois, les deux constituants les plus importants sont SiO<sub>2</sub> et CaO, dont le rapport CaO/SiO<sub>2</sub>, noté C/S, permet de définir pratiquement la composition. Cette composition conditionne en effet certaines de leurs propriétés physico-chimiques telles que l'adsorption et l'expansion (18-23).

La présente étude a pour but la caractérisation morphologique et chimique de gels naturels prélevés dans des éprouvettes de béton atteintes par la R.A.G. La synthèse de gels types, de composition chimique la plus proche des gels naturels, permettra de suivre expérimentalement leurs évolutions morphologiques et chimiques dans les conditions standard de développement de la R.A.G.. Les données obtenues à partir des gels synthétiques et des gels naturels seront confrontées.

### Matériaux et Méthodes

Gels Naturels. La réalisation du programme d'analyses morphologiques et chimiques envisagé sur les gels naturels nécessite que l'on dispose d'une quantité de produit suffisamment importante, représentative et homogène. Nous avons donc choisi de placer une série d'éprouvettes de béton dans les conditions favorisant le développement rapide de la réaction alcalis-granulats.

Le béton a été préparé à partir des constituants suivants: ciment CPA 55, granulat calcaire de Spratt, classé alcalis réactif d'après la norme P 18-589, et sable fluviatile silico-calcaire. Les caractéristiques du mélange sont données dans le tableau 1.

Les éprouvettes, des cylindres 16-32 (16 cm de diamètre, 32 cm de hauteur), sont placées pendant 28 jours à 60°C et 100% d'humidité relative dans des maturateurs.

A l'issue de ce traitement, les gels sont isolés et prélevés après fragmentation des éprouvettes à la presse hydraulique. Leur morphologie est étudiée à différentes échelles, à la loupe binoculaire d'abord, puis au MEB après métallisation au carbone. La composition chimique des gels est déterminée à partir de nombreuses analyses ponctuelles (environ 600) par spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS, LINK AN 10000 couplé à un Microscope Électronique à Balayage PHILIPS 505). Les résultats, normalisés à 100%, sont exprimés en pourcents d'oxydes à l'aide du programme LINK ZAF 4 PB, adapté à l'analyse des surfaces rugueuses.

Gels Synthétiques. On a choisi de préparer des gels silico-calciques présentant des valeurs simples du rapport C/S. En outre, les valeurs retenues, respectivement 0,5 et 1, se sont révélées voisines de la valeur de C/S caractéristique des gels naturels, et correspondent aux modes opératoires les plus simples. La technique utilisée (24-26) permet d'obtenir de façon simple et reproductible des quantités importantes de gels de compositions contrôlées.

- C/S = 1

A x ml d'une solution de  $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$  0,1M on ajoute x ml d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,1M. Il précipite immédiatement un gel de composition  $\text{SiO}_2\text{,CaO,nH}_2\text{O}$  selon le bilan réactionnel:



- C/S = 0,5

A x ml d'une solution de  $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$  0,1M, on ajoute x/2 ml d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,1M et x/10 ml d'une solution de HCl 1M. Il précipite un gel de composition  $2\text{SiO}_2\text{,CaO,nH}_2\text{O}$ . La précipitation, légèrement plus lente que dans le cas du gel de C/S = 1, correspond au bilan réactionnel:

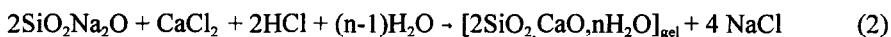


TABLEAU 1

Composition et rapports E/C du béton utilisé pour la fabrication des éprouvettes.  
Composition and E/C ratio of concrete used for the test cylinders fabrication

Composants	Ciment	Eau	Sable de Seine	Granulat de Spratt	E/C
Poids(Kg)	12,3	6,15	20	34,5	0,5
Pourcentage(%)	16,86	8,43	27,42	47,29	

Afin de récupérer des gels exempts, autant que possible, de NaCl (réactions 1 et 2), ceux-ci sont lavés par une solution de KOH 0,2 M, dont le pH, égal à 13,3 est très proche de celui des solutions interstitielles des bétons (27), puis séparés de la solution de lavage par centrifugation. La justification de cette opération est double. D'une part, les pH des systèmes gels-solutions étant respectivement égaux à 13 (C/S = 1) et 11,6 (C/S = 0,5) un simple lavage à l'eau distillée (pH ≈ 7) conduirait à la dissolution des gels. D'autre part, ce lavage avec KOH offre la possibilité de suivre le comportement des ions potassium vis-à-vis des gels synthétiques, en particulier de tester leur éventuelle incorporation dans leur structure.

L'évolution morphologique et chimique des gels synthétiques C/S = 0,5 et 1 a été suivie expérimentalement dans des conditions proches de celles conduisant au développement des gels dans les éprouvettes de béton. Sur des supports constitués de blocs d'environ 4 cm<sup>2</sup> d'un matériau silico-alumineux inerte, dont la porosité est voisine de celle des bétons, on dépose une petite quantité (environ 1 cm<sup>3</sup>) de chacun de ces gels synthétiques lavés avec KOH et encore fortement hydratés. Ces préparations sont placées pendant 28 jours à 60°C et 100% humidité relative.

## RÉSULTATS

### Gels Naturels

*Morphologie.* L'observation des éprouvettes de béton, à l'œil nu et à la loupe binoculaire, fait apparaître que les gels se développent préférentiellement dans la porosité millimétrique ou centimétrique des bétons (Pl.1,a,b). La présence de gels au contact des granulats, ou disséminés dans la pâte de ciment, n'a pu être observée directement. Toutefois, le test à l'acétate d'uranyle (28 - 30) a permis de mettre ces derniers en évidence. La localisation et la quantification précises de la totalité des gels n'ont pu être effectuées sur les éprouvettes étudiées; seuls les gels présents dans les cavités ont été isolés et analysés.

Les gels encore fortement hydratés, observés dès la fragmentation des éprouvettes, se caractérisent par leur couleur homogène blanc-laitueux. Dans les cavités millimétriques, le gel occupe entièrement l'espace disponible (Pl.1,a). En revanche, les cavités centimétriques ne sont que partiellement remplies (Pl.1,b). La dessiccation à l'air du gel, très rapide, conduit à des faciès caractéristiques. Dans les cavités millimétriques, celui-ci s'organise en unités grossièrement sphériques que l'on peut aisément prélever (Pl.1,a); dans les cavités centimétriques, il présente rapidement les fissures de dessiccation caractéristiques de ce type de matériau (Pl.1,b).

L'aspect morphologique des gels est, bien entendu, fonction de l'échelle d'observation. Au grossissement de 2400, (Pl.1,c), le gel présente une surface très irrégulière, à texture d'éponge.

*Composition chimique.* Un grand nombre d'analyses chimiques ponctuelles - environ 600 - ont été effectuées sur les gels présents dans des cavités de différentes tailles. Ces analyses montrent que les constituants majeurs des gels sont les quatre oxydes SiO<sub>2</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O. Les teneurs en ces différents oxydes varient dans de larges proportions : de 3,20% à 85,40% pour SiO<sub>2</sub>, de 1,45% à 68,45% pour CaO, de 1,10% à 33,70% pour K<sub>2</sub>O et de 0 à 7,60% pour Na<sub>2</sub>O. Ces variations s'observent dans toutes les cavités analysées, et, à plus petite échelle, au sein des ensembles délimités par les fissures de dessiccation. L'étendue du domaine de variation des

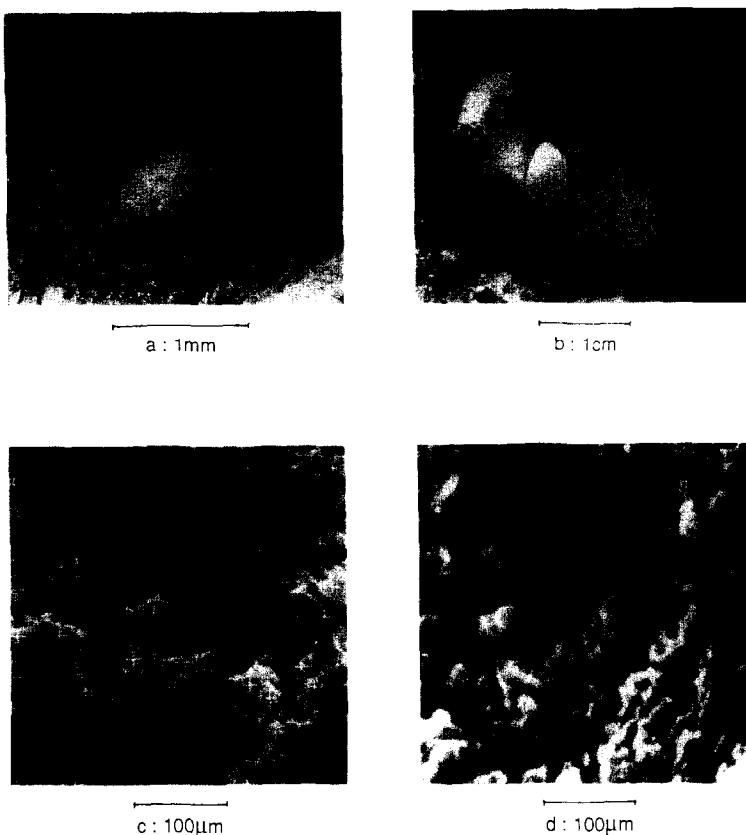


PLATE 1

- a: Gel frais, fortement hydraté, dans une cavité millimétrique de béton.  
Fresh gel, still very wet, into a millimetric cavity of concrete.
- b: Gel frais, partiellement déshydraté, dans une cavité centrimétrique de béton.  
Fresh gel, partially dehydrated, into a centimetric cavity of concrete.
- c: Morphologie M.E.B. (électrons secondaires) d'un gel naturel ( $\times 2400$ ).  
S.E.M. morphology (secondary electrons) of a naturel gel ( $\times 2400$ ).
- d: Morphologie M.E.B. (électrons secondaires) d'un gel synthétique ( $\times 2400$ ).  
S.E.M. morphology (secondary electrons) of a synthetic gel ( $\times 2400$ ).

valeurs du rapport C/S, entre 0,05 et 13, confirme la grande diversité de composition des gels à cette échelle d'observation.

Les données analytiques obtenues permettent de déterminer des relations entre les principaux oxydes intervenant dans la composition des gels. Ainsi, la représentation des teneurs en  $\text{SiO}_2$  en fonction de celles en  $\text{CaO}$  (Fig.1) permet de distinguer trois domaines principaux de composition.

Dans le premier, qui regroupe 23 % des points d'analyse, le pourcentage de  $\text{SiO}_2$  varie entre 55 et 70% et le pourcentage de  $\text{CaO}$  entre 10 et 18%. Dans le deuxième groupe, le plus

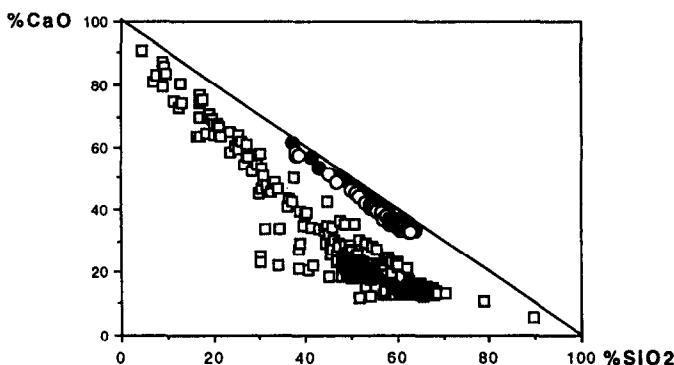


FIG. 1.

Corrélation entre les teneurs en CaO et SiO<sub>2</sub> pour les gels naturels et de synthèse (Coefficient de corrélation, R = 0,93). gels naturels; gels de synthèse, C/S = 0,5; gels de synthèse, C/S = 1. Correlation between CaO and SiO<sub>2</sub> contents for natural and synthetic gels (Correlation coefficient, R = 0,93), natural gels; synthetic gels, C/S = 0,5; synthetic gels, C/S = 1.

important avec 63% des points d'analyse, le pourcentage de SiO<sub>2</sub> varie de 45 à 65%, celui de CaO entre 15 et 30%. Enfin dans le troisième groupe, 14 % des points d'analyse, SiO<sub>2</sub> varie entre 5 et 40% alors que CaO varie entre 30 et 90%. La prise en compte de l'ensemble de ces données permet de déterminer une corrélation entre ces deux oxydes. Le coefficient est égal à 0,93, valeur très satisfaisante compte tenu du grand nombre d'analyses effectuées. La valeur moyenne du rapport C/S attachée aux gels d'alcalis-réactions analysés est égale à 0,43 et peut être considérée comme caractéristique (Fig.2)

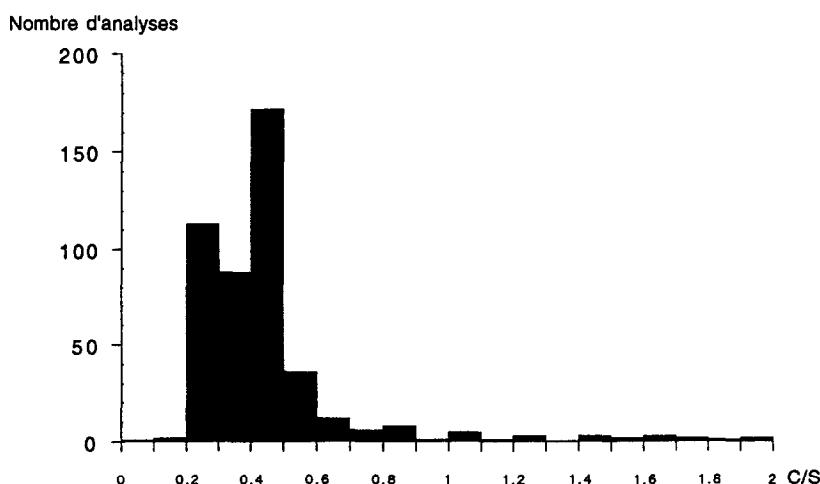


FIG. 2.

Histogramme des rapports C/S pour les gels naturels. Histogramm of C/S ratio for natural gels.

La représentation des teneurs en  $\text{SiO}_2$  en fonction de celles en  $\text{K}_2\text{O}$ , fournit en revanche une corrélation dont le coefficient, égal à 0,35 et comparé au coefficient précédent, laisse à penser que ces deux oxydes n'ont que peu de relations directes. Quant à  $\text{Na}_2\text{O}$ , il ne présente aucune relation avec les trois autres oxydes.

### Gels Synthétiques.

*Morphologie.* Tout comme les gels naturels, les gels synthétiques présents dans les cavités des supports inertes se caractérisent par leur couleur homogène blanc-laitueux. Leur déshydratation, tout aussi rapide, conduit à une morphologie identique à celle des gels naturels. On retrouve, à toutes les échelles d'observation, les mêmes figures caractéristiques: réseau de fissures de dessiccation et surfaces à texture d'éponge à fort grossissement (Pl.1d).

*Composition chimique.* L'analyse globale des gels récupérés à l'issue des lavages par KOH 0,2M montre d'une part que le sodium est totalement éliminé et, d'autre part, que le potassium n'est présent qu'à des teneurs de 4% au maximum. Les valeurs de C/S déterminées à partir de ces mêmes analyses sont respectivement égales à 0,48 et 1,06, en bon accord avec les stoechiométries des réactions [1] et [2]. Les concentrations en  $\text{Na}_2\text{O}$  mesurées dans les ultimes solutions de lavage des deux types de gels sont voisines de 1mg/l, ce qui correspond à la pureté de la solution de KOH utilisée pour ces lavages.

Après évolution, et de la même façon que dans le cas des gels naturels, on réalise un grand nombre d'analyses chimiques ponctuelles de gels synthétiques C/S=0,5 et C/S = 1 présents dans les cavités du support inerte. Ces analyses ne font apparaître en quantités notables que les 3 oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . Le pourcentage moyen de  $\text{K}_2\text{O}$  sur l'ensemble des points analysés est de 3,46%, pourcentage qui ne varie que dans de faibles proportions d'un site d'analyse à l'autre. En revanche, les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$  varient dans des proportions notables en fonction des sites analysés: de 33,08 à 62,40% pour  $\text{SiO}_2$  et de 10,27 à 51,38% pour  $\text{CaO}$  et ceci quelle que soit la valeur du rapport C/S du produit de départ.

## DISCUSSION

Les résultats obtenus, et les conditions de leur obtention, permettent de comparer les morphologies et les compositions chimiques des gels naturels et des gels de synthèse.

Les gels naturels et les gels de synthèse placés dans les mêmes conditions standard d'évolution, présentent les mêmes caractères morphologiques. Ces deux familles de gels montrent une texture d'éponge, bien visible au M.E.B. à des grossissements de l'ordre de 2400. Cette disposition observée à 28 jours semble être caractéristique de gels encore peu évolués.

L'examen des données reportées sur la Figure 1 montre que les compositions chimiques des deux familles de gels naturels et synthétiques présentent des évolutions parallèles au sein des mêmes domaines de concentration. Il convient toutefois de négliger les points représentatifs des teneurs extrêmes en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$  qui correspondent très probablement à des analyses faussées par la présence de grains silico-calcaires ou de pâte de ciment. L'écart à la droite des 100% de ces deux groupes de points est dû à la prise en compte des alcalins lors de l'analyse des gels. Ces éléments sont présents dans les solutions piégées par les gels lors de leur dessiccation. Dans le cas des gels naturels il s'agit des solutions interstitielles du béton, chargées en sodium et potassium; dans le cas des gels de synthèse, il s'agit des solutions de lavage qui ne renferment que du potassium.

Les variations des valeurs des teneurs en CaO et SiO<sub>2</sub>, et par conséquent des valeurs du rapport C/S, sont semblables pour les deux familles de gels. De plus, quelle que soit la valeur initiale de C/S, les gels synthétiques tendent à se regrouper autour de C/S = 0,5, valeur proche du mode principal C/S = 0,43 caractéristique des gels naturels (Fig.2).

Ceci permet d'envisager un mécanisme de formation, par coprécipitation des ions Ca et Si présents en solution, commun aux deux familles de gels.

Se pose alors le problème du devenir des alcalins lors de cette coprécipitation, donc des liens entre ces éléments et la structure silico-calcique des gels. L'examen des données relatives aux gels naturels a montré que le sodium ne fournit pas de corrélations avec les deux autres éléments majeurs Si et Ca. On a noté également que le lavage des gels synthétiques au moyen de la solution de KOH 0,2 M conduit à une élimination totale du sodium présent dans les solution de précipitation. Cette élimination du sodium n'est pas "compensée" par l'incorporation de potassium qui est présent, à l'analyse, à des teneurs de l'ordre de 4%, constantes d'un point d'analyse à l'autre, contrairement aux teneurs en SiO<sub>2</sub> et CaO. Le lavage à l'eau distillée de gels synthétiques séchés à température ambiante ou à 60°C conduit également et rapidement à une élimination totale du sodium des solutions rémanentes de la précipitation.

Ces divers résultats, qui confirment les observations de Davies et Oberholster (31), montrent que les structures silico-calciques, synthétiques ou non, n'incorporent pas les cations alcalins. Le sodium et le potassium toujours présents à l'analyse ne sont que les témoins du piégeage des solutions de précipitation dans la texture des gels.

## CONCLUSION

L'étude détaillée et comparée de gels développés au sein d'éprouvettes de bétons et de gels synthétiques conduit aux résultats essentiels suivants:

Placés dans les mêmes conditions d'évolution (60°C, 100%H.R., 28 jours), les gels de béton et les gels synthétiques présentent la même texture caractéristique "en éponge".

Les compositions chimiques des deux familles de gels, bien que variables, se groupent autour de valeurs proches correspondant à C/S = 0,5 pour les gels de synthèse et C/S = 0,43 pour les gels naturels. Ces valeurs paraissent être caractéristiques.

Les alcalins, sodium et potassium, n'appartiennent pas à la structure silico-calcique des gels synthétiques; il en est très probablement de même pour les gels naturels.

L'approche des propriétés physico-chimiques des gels de réaction alcalis-granulats, de leur mécanisme de formation et de la cinétique attachée à ce mécanisme au moyen d'une étude expérimentale simple utilisant des gels synthétiques types, dont la composition est par nature bien contrôlée, est donc bien appropriée et prometteuse.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions Messieurs Pierre TREMBLAY et Philippe PRADEL (Laboratoire de Géochimie des Roches Sédimentaires) pour la réalisation des analyses M.E.B. et des photographies de gels.

## REFERENCES

1. T.E. Stanton, Proc. Amer. Soc. Civil Engineers 66, 1781 (1940).
2. L. Chongxi, Contribution à l'étude des réactions alcalis-granulat. Application au barrage de Sandouping, Chine, thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris, (1986).
3. T.E. Stanton, American Soc. Chem. Engineers Trans. 107, 54 (1942).
4. D. McConnell, R.C. Mielenz, W.Y. Holland and K.T. Greene, J. Amer. Concrete Inst. 44, 93 (1947).
5. J.A. Hester and O.F. Smith, Amer. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Publ. 205, (1956).
6. G.M. Idorn, The Danish National Institute of Building Research and the Academy of Technical sciences, Committee on Alkali Reactions in concrete (Copenhagen, Denmark), Prog. Rep 2(1), (1961).
7. A.D. Buck and K. Mather, Charleston Naval Shipyard, S.C., Misc. Pap. C-69-6, (1969).
8. A.D. Buck and K. Mather, Proc. 4th Int. Conf. Effects of Alkalies in Cement and Concrete (Purdue Univ.) 73, (1978).
9. Arsberetning, Beton forsknings laboratoriet Karlstrup. BFL Int. Rep. 225, (1969)
10. N. Thaulow and T. Knudsen, Transportation Res. Board, Karlstrup, (1975).
11. A.B. Poole, Proc. 3rd Int. Symp. Effect of Alkalies on the Properties of Concrete (Copenhagen, Denmark), 163, (1976).
12. W.J. French, Proc. 3rd Int. Symp. Effect of Alkalies on the Properties of Concrete (Copenhagen, Denmark), 177, (1976).
13. M. Regourd, H. Hornain and P. Poitevin, Proc. 5th Int. Conf. Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Cape Town, South Africa) Pap. S252/35, (1981).
14. R.E. Oberholster, Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Research and Practice, (Copenhagen, Denmark), 419 (1983).
15. S. Diamond, Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Research and Practice, (Copenhagen, Denmark), 155 (1983).
16. G. Baronio, Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Research and Practice, (Copenhagen, Denmark), 503 (1983).
17. M. Brouxel and A. Valiere, The 9th int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, (1992).
18. T.C. Powers and H.H. Steinour, J. Amer. Concrete Inst. 51, 497 (1955).
19. G.J. Verbeck and C. Gramlich, Proc. Amer. Soc. Testing Materials 55, 1110 (1956).
20. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Publishers Ltd., London, (1973).
21. L.S. Dent-Glasser and N. Kataoka, Proc. 5th Int. Conf. Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Cape Town, South Africa) Pap. S252/23, (1981).
22. S. Diamond, R.S. Barneyback and L.J. Struble, Proc. 5th Int. Conf. Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Cape Town, South Africa) Pap. S252/22, (1981).
23. H.E. Vivian, Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Research and Practice, (Copenhagen, Denmark), 187 (1983).
24. A. Perruchot and F. Delbove, Clay Minerals 17, 421 (1982).
25. A. Perruchot and F. Delbove, Sci. Geol. Bull. 35, 55 (1982).
26. A. Perruchot, F. Delbove and M. Dabira, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 312, Série II, 1539 (1991).
27. P. Longuet, L. Burglen and A. Zelwer, Publication Technique Cerilh 219, (1974).
28. J.S. Guedon and F. Martineau, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 100 (1991).
29. J.S. Guedon, F. Martineau and A. Le Roux, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 21 (1992).
30. K. Natesaiyer and K. C. Hover, Cement and Concrete Research, 18, 463 (1988).
31. G. Davies and R.E. Oberholster, Cement and Concrete Research, 18, 621 (1988).