



## MESURE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE FORMATION D'UN GEL SILICOCALCIQUE, PRODUIT DE LA RÉACTION ALCALIS-SILICE

J. Lombardi, P. Massard et A. Perruchot

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

(Refereed)

(Received February 20, 1997; in final form July 14, 1997)

### ABSTRACT

The alkali-silica reaction (ASR) is an internal physical and chemical process that appears to be the cause of functional disorders observed in concrete structures. These disorders are attributable to the growth, in the limited porous space of concrete, of gels produced by those ASR. So the kinetics of formation of gel produced by the ASR is followed by indirect method using the properties of silicate gels to exchange ions. The ASR properly so called is done under a closed system by making an alkaline dissolution upon an opal in the presence of an excess of calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and an exchangeable cation, the strontium. The main results are:

- The quantity of formed gel as a function of time corresponds with a kinetics of formation of gel constant and very quick under the experimental conditions chosen (25 and 38°C).
- The experimental results, at both temperatures, suit with the thermodynamic approach used. © 1997 Elsevier Science Ltd

### RÉSUMÉ

La réaction alcalis-silice est un processus physico-chimique interne à l'origine de désordres importants affectant les ouvrages en béton. Ces désordres sont imputables au développement, dans l'espace poreux limité du béton, de gels silicocalciques, produits immédiats de ces réactions. La cinétique de formation du gel produit par la réactions alcalis-silice est suivie par une méthode indirecte utilisant les propriétés d'échanges cationiques des gels. La réaction alcalis-silice proprement dite est réalisée en système clos par dissolution alcaline d'une opale en présence d'un excès de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , et d'un cation échangeable, le strontium. Les principaux résultats obtenus sont les suivants:

- La quantité de gel formé en fonction du temps correspond à une cinétique de formation du gel constante et très rapide dans les conditions expérimentales choisies (25 et 38°C).
- Pour les deux températures étudiées, il y a accord avec ce que prévoit l'approche thermodynamique utilisée.

## Introduction

La réaction alcalis-silice (RAS) au sein des bétons, consiste essentiellement en l'attaque de la silice du granulat par la solution interstitielle alcaline en présence de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Le produit immédiat de cette réaction est un gel silicocalcique dont le développement dans l'espace poreux du béton est à l'origine des gonflements et fissurations fréquemment décrits sur les ouvrages atteints. La modélisation du comportement à long terme des structures en béton atteintes par la RAS nécessite donc la connaissance de la cinétique de formation du gel.

La détermination directe de la cinétique de formation d'un gel par attaque alcaline d'un minéral est impossible, dans la mesure où le gel produit par la réaction ne passe pas en solution, mais demeure lié à la surface du minéral aux dépens duquel il se développe.

La cinétique de formation du gel silicocalcique produit par la RAS est suivie par une méthode indirecte utilisant les propriétés d'échanges cationiques gel/solution. La réaction alcalis-silice proprement dite est réalisée en système clos par l'attaque alcaline d'une opale en présence d'un excès de portlandite. La Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) fournit, dans son approximation linéaire, un lien phénoménologique quantitatif simple entre la cinétique du processus et le paramètre énergétique qui en est le moteur, l'affinité chimique.

## Méthode et Matériaux

Principe de la méthode. Des travaux antérieurs relatifs aux gels silicocalciques produits par les réactions alcalis-granulats ont montré qu'ils sont caractérisés par un rapport molaire moyen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = \text{C}/\text{S} = 0,43$  (1,2), et que la quantité d'eau consommée lors de leur formation demeure négligeable (3). Dans ce qui suit, ce type de gels silicocalciques de composition  $(\text{SiO}_2\text{-}0,43\text{CaO-nH}_2\text{O})$ , avec  $n \ll 1$  sera noté GCa.

La cinétique de formation de ces gels est donc suivie en utilisant la méthode indirecte fondée sur leurs propriétés d'échanges cationiques, propriétés étudiées dans le cas des gels silicatés d'éléments divalents tels que  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (4,5,6).

Mis en présence d'une solution d'un cation divalent  $\text{X}^{2+}$ , le gel GCa donne lieu à la réaction d'échange:



où GCa et GX désignent respectivement les pôles Ca et X du gel assimilé à une solution solide binaire G(Ca, X). Cette réaction d'échange est régie par la loi d'action de masse.

Ainsi, partant d'une quantité initiale connue de  $\text{X}^{2+}$  en solution (système clos), le suivi analytique de la quantité restant en solution à l'instant  $t$  fournit par différence la quantité de X incorporée au gel, d'où la quantité de gel formé à l'instant  $t$ .

L'utilisation de cette réaction d'échange pour suivre la cinétique de formation du gel suppose que le cation  $\text{X}^{2+}$  remplisse les conditions suivantes:

- La cinétique propre de la réaction d'échange doit être grande devant celle de formation du gel.
- Le cation choisi doit induire une perturbation minimale dans la structure du gel, ce qui implique la mise en jeu de faibles quantités de ce cation et une faible sélectivité de la réaction d'échange.

—Enfin, le cation doit être aisément dosable en solution et ne pas être susceptible de précipiter sous une forme minérale exprimée (hydroxyde, carbonate, . . .) dans les conditions expérimentales imposées.

L'étude systématique des échanges cationiques Ca-X, menés à 25°C à partir de gels de synthèse avec des cations divalents stables dans les conditions normales ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ), a montré que le strontium remplissait au mieux les conditions précédentes (5.6).

### Protocole expérimental

#### *Matériaux*

- Phases minérales: a) Portlandite: 5 g; b) Opale de Saint Pierre Eymac (Massif Central Français), broyée, tamisée, lavée et séchée: 20 g de la fraction granulométrique 1.25 – 2.5 mm.
- Solution d'attaque: 20 ml de solution KOH 0.6 M; 10 ml de solution  $\text{SrCl}_2$   $4.2 \cdot 10^{-3}$  M, soit 30 ml de solution KOH 0.4 M et  $\text{Sr}^{2+}$   $1.4 \cdot 10^{-3}$  M

*Conditions expérimentales.* Les expériences sont effectuées à 25 et 38°C. Elles sont statiques, c'est-à-dire sans aucune agitation, afin d'être aussi proches que possible des conditions caractérisant le milieu béton. La méthode utilisée est celle des échantillons multiples initialement identiques. Chacun d'eux constitue ainsi un système clos indépendant des autres. De plus, à chaque échantillon est associé un témoin, c'est-à-dire un échantillon sans opale, toutes choses égales d'ailleurs. Enfin, à chaque échéance correspondent deux échantillons et deux témoins : toutes les mesures sont ainsi doublées. La durée des expériences est déterminée par la limite de sensibilité de la technique analytique utilisée (ICP).

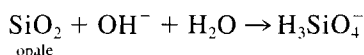
Par ailleurs, des essais préliminaires ont montré la nécessité de traiter au préalable la portlandite du commerce pour en améliorer la cristallinité et la taille des particules. Ceci a été réalisé dans un ballon en téflon, par le contact avec une solution de KOH 0.7 M à ébullition sous balayage  $\text{N}_2$  pendant une semaine. Cette même série d'essais a également fait apparaître la nécessité d'opérer à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, eu égard aux carbonatations parasites, notamment pour le traceur cinétique  $\text{Sr}^{2+}$ . En conséquence, les expérimentations ont été effectuées sous balayage  $\text{N}_2$ , dans une enceinte munie de pièges et de filtres à chaux sodée.

Les solutions surnageantes ont été prélevées aux échéances choisies à l'aide d'une seringue graduée munie d'un filtre à 0,2  $\mu\text{m}$ , afin d'éliminer les éventuelles fines de portlandite et de gel. Ces prélèvements, ainsi que les transferts dans les récipients de stockage avant analyse, ont été effectués dans l'enceinte sous balayage  $\text{N}_2$ . Ils ont porté à chaque fois sur les deux échantillons correspondant à l'échéance donnée et sur deux témoins.

### **Approche Thermodynamique et Cinétique**

#### TPI linéaire et RAS

*Dissolution de l'opale.* La dissolution de l'opale par attaque alcaline est considérée comme étant le seul phénomène irréversible intervenant dans le processus global de formation du gel. Le bilan réactionnel correspondant s'écrit alors:



Compte tenu des résultats déduits de la TPI linéaire appliquée à la dissolution des minéraux (7,8), la cinétique  $v$  de la dissolution est donnée par la relation:

$$v = k_0 M s R \ln \frac{K_d}{u} \quad (1)$$

où:  $k_0$  est la constante caractéristique du minéral vis-à-vis du bilan réactionnel global de la dissolution à la température considérée;  $M$ , la masse de poudre soumise à la dissolution;  $s$ , la surface spécifique de cette poudre;  $R$ , la constante des gaz parfaits;  $K_d$ , la constante de la loi d'action de masse associée à la température considérée au bilan réactionnel de la dissolution;  $u$ , le paramètre d'affinité qui définit, à l'instant  $t$ , l'écart à l'équilibre de la réaction, et vérifiant  $0 < u \leq K_d$ , soit:

$$R \ln \frac{K_d}{u} \geq 0 \quad (2)$$

ce terme désignant l'affinité chimique de la réaction.

La constante  $k_0$  exprime le couplage stationnaire entre la réaction de dissolution du minéral et les processus de transport par diffusion des réactants et réactifs à l'interface minéral/solution. Elle est généralement fonction croissante de la température.

$$\text{On a donc ici : } u = \frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}{(\text{OH}^-)} \quad (3)$$

où  $(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)$  et  $(\text{OH}^-)$  désignent les activités des espèces correspondantes en solution à l'instant  $t$ .

Cette dissolution s'effectue en présence des trois contraintes d'équilibre suivantes:

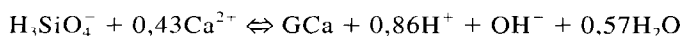
*Saturation en portlandite.* La portlandite est à tout instant posée à l'équilibre de saturation avec la solution:



$$\text{avec: } K_s = (\text{Ca}^{2+}).(\text{OH}^-)^2 \quad (4)$$

où  $K_s$  désigne le produit de solubilité de la portlandite, exprimé en activités.

*Formation du gel silicocalcique.* La formation quasi-instantanée du gel par précipitation directe (6) ainsi que le rapide établissement de l'équilibre d'échange Ca-Sr suggèrent de poser à tout instant le gel à l'équilibre avec la solution à son contact, suivant le bilan réactionnel



avec, d'après la loi d'action de masse:

$$K_t = \frac{(\text{OH}^-).(\text{H}^+)^{0,86}.N_{\text{GCa}}}{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-).(\text{Ca}^{2+})^{0,43}} \quad (5)$$

Dans cette expression, les termes  $(\text{OH}^-)$ ,  $(\text{H}^+)$ ,  $(\text{Ca}^{2+}) \dots$  désignent les activités des espèces correspondantes en solution.  $N_{\text{GCa}}$  est la fraction molaire du pôle calcique GCa de la solution solide  $\text{G}(\text{Ca}, \text{Sr})$  supposée idéale, et  $K_f$  est la constante de formation du gel. Ce qui précède revient à dire que la formation du gel est contrôlée par la cinétique de dissolution de l'opale.

*Echange cationique Ca-Sr.* Pour le gel à l'équilibre avec la solution, la réaction d'échange Ca-Sr:



est régie par la constante d'échange  $K_e$ :

$$K_e = \frac{(\text{Ca}^{2+}) \cdot N_{\text{GSr}}}{(\text{Sr}^{2+}) \cdot N_{\text{GCa}}} \quad (6)$$

où  $(\text{Ca}^{2+})$  et  $(\text{Sr}^{2+})$  sont les activités des espèces  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  en solution, et  $N_{\text{GCa}}$  et  $N_{\text{GSr}}$  sont les fractions molaires des pôles GCa et GSr dans la solution solide  $\text{G}(\text{Ca}, \text{Sr})$  supposée idéale.

*Cinétique.* Compte tenu de la stœchiométrie de la formation du gel vis-à-vis de la dissolution de l'opale d'une part, et du fait que le gel soit posé à tout instant à l'équilibre avec la solution d'autre part, la cinétique de formation du gel est identifiée à celle de la dissolution de l'opale.

*Équation de conservation de Sr.* Le strontium initialement introduit dans le système comme traceur cinétique se distribue à chaque instant entre le gel et la solution à l'équilibre. Il satisfait donc à l'équation de conservation:

$$n_{\text{Sr}}^0 = 0,43n_{\text{GSr}} + n_{\text{Sr}^{2+}}$$

où  $n_{\text{Sr}}^0$  est le nombre de moles de Sr introduites dans le système à l'instant  $t = 0$ ;  $n_{\text{GSr}}$  et  $n_{\text{Sr}^{2+}}$  sont les nombres de moles présentes à l'instant  $t$ , respectivement du pôle strontianique GSr et de  $\text{Sr}^{2+}$  en solution.

*Nombre de moles de gel formé à l'instant  $t$ .* Dans le gel  $\text{G}(\text{Ca}, \text{Sr})$  assimilé à une solution solide idéale, par définition:

$$N_{\text{GSr}} = \frac{n_{\text{GSr}}}{n_{\text{GSr}} + n_{\text{GCa}}}$$

où  $n_{\text{GCa}}$  est le nombre de moles du pôle calcique GCa présentes à l'instant  $t$ . Si  $n_{\text{G}}$  est le nombre total de moles de gel  $\text{G}(\text{Ca}, \text{Sr})$  formé à l'instant  $t$ :

$$n_{\text{G}} = n_{\text{GSr}} + n_{\text{GCa}} = \frac{n_{\text{GSr}}}{N_{\text{GSr}}}$$

et l'équation de conservation de Sr fournit alors:

$$n_{\text{G}} = \frac{n_{\text{Sr}}^0 - n_{\text{Sr}^{2+}}}{0,43} \cdot \frac{1}{N_{\text{GSr}}}$$

Mais, puisque  $N_{\text{GCa}} + N_{\text{GSr}} = 1$ , on tire de l'expression de  $K_e$ :

$$N_{\text{GSr}} = \frac{K_e \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})}{1 + K_e \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})}$$

d'où finalement:

$$n_G = \frac{n_{\text{Sr}}^0 - n_{\text{Sr}^{2+}}}{0,43} \cdot \frac{1 + K_e \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})}{K_e \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})} \quad (7)$$

Toutes ces grandeurs peuvent être déterminées pour chaque série d'expériences à température donnée.

**Validation.** En procédant de la même manière que pour la cinétique, les contraintes précédentes permettent d'exprimer le paramètre d'affinité  $u$  en fonction des activités  $(\text{Sr}^{2+})$  et  $(\text{Ca}^{2+})$  dans la solution d'attaque à l'instant  $t$  et d'en déduire l'expression correspondante de  $\ln K_d/u$ . En effet, compte tenu de (3), l'expression (5) peut se mettre sous la forme:

$$K_f = \frac{N_{\text{GCa}}}{u} \cdot \left[ \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{Ca}^{2+})} \right]^{0,43}$$

Or, d'après (4), avec  $K_w = (\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-)$ :

$$\frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_w^2}{K_s}$$

et, à partir de (6):

$$N_{\text{GCa}} = \frac{1}{1 + K_e \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})}$$

D'où:

$$u = K_u \cdot \frac{1}{1 + K_e \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})}$$

en posant:

$$K_u = \frac{(K_w^2/K_s)^{0,43}}{K_f} \quad (8)$$

Soit finalement:

$$\ln \frac{K_d}{u} = \ln \frac{K_d}{K_u} + \ln [1 + K_e \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})] \quad (9)$$

Cette relation met clairement en évidence le fait que  $\ln K_d/u$ , grandeur positive d'après (2), doit être à tout instant une constante à la température considérée, modulée ici par le terme correspondant à la présence du traceur cinétique  $\text{Sr}^{2+}$ .

Étant donné que la cinétique de formation du gel est identifiée à celle de la dissolution de l'opale, la relation (1) montre que, pour une masse donnée de poudre d'opale de granularité fixée ( $k_0 \text{MsR} = \text{cte}$ ), la cinétique de formation du gel doit être une constante. En conséquence, le nombre de moles de gel  $n_G$  doit croître linéairement en fonction du temps  $t$ . La

courbe expérimentale  $n_G = f(t)$  doit donc être une droite passant par l'origine. La vérification expérimentale de cette prévision constitue le test de validation de l'approche proposée. La validation sera complète si les valeurs de  $\ln K_d/K_u$ , respectivement à 25 et 38°C, sont des constantes positives dont le rapport est compris entre 1 et le rapport des pentes des droites expérimentales  $n_G = f(t)$  obtenues aux températures correspondantes, la constante  $k_0$  étant elle-même généralement fonction croissante de la température.

### Évaluation des constantes

$K_e$ . La détermination expérimentale de  $n_G$  en fonction du temps implique la détermination préalable de la valeur de  $K_e$ . Cette valeur a été déterminée à 25 et 38°C à partir d'échanges cationiques Ca-Sr réalisés avec des gels silicocalciques de synthèse de différentes valeurs de C/S. Le protocole expérimental employé est celui développé par Perruchot et Delbove (4) et Perruchot et al. (5,6) pour étudier les échanges cationiques d'ions divalents entre gels silicatés et solutions. Il ressort que:

- la stœchiométrie des gels obtenus est toujours très proche de celle prévue à partir des solutions de préparation;
- la valeur C/S = 0,5 semble correspondre à une stabilité optimale de ces gels, en accord avec les observations comparatives effectuées sur les gels naturels et de synthèse (1,2);
- en précipitant les gels en présence des ions  $\text{Sr}^{2+}$ , les équilibres d'échanges cationiques s'établissent quasi-instantanément pour toutes les valeurs de C/S envisagées;
- à température fixée, la valeur de  $K_e$  dépend peu de celle de C/S:  $K_e = 10^{-1.45}$  pour C/S = 1,  $K_e = 10^{-1.35}$  pour C/S = 0,5, à 25°C;
- pour la valeur de C/S = 0,5, la valeur de  $K_e$  varie sensiblement avec la température:  $K_e = 10^{-1.35}$  à 25°C,  $K_e = 10^{-1.03}$  à 38°C.

$K_e$  dépendant peu de C/S, ces dernières valeurs sont celles finalement retenues pour les gels de rapport C/S = 0,43.

L'estimation de  $\ln K_d/K_u$  à 25 et 38°C implique quant à elle, la détermination de  $K_d$  et  $K_u$ , c'est-à-dire de  $K_d$ ,  $K_s$ ,  $K_w$  et  $K_f$ , à ces mêmes températures.

$K_d$ . Les expérimentations cinétiques effectuées par Loos (9) sur la dissolution "libre" d'une opale permettent d'estimer  $K_d$  à 20 et 38°C. En effet, ces expérimentations sont réalisées dans des conditions voisines de celles du présent travail (minéral similaire, même fraction granulométrique, même milieu KOH, températures voisines . . .) et montrent que l'équilibre de dissolution, atteint en moins de 100 heures à 20°C, correspond à une concentration en silice solubilisée de 0,5 mole/l. A 38°C, l'équilibre de dissolution, atteint en moins de 21 heures, correspond à une concentration en silice solubilisée de 0,7 mole/l.

En raison de la forte alcalinité initiale du milieu d'attaque (KOH 1M), la silice en solution est sous la forme  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . La stœchiométrie du bilan réactionnel de la dissolution fournit donc, à l'équilibre:

$$\text{à } 20^\circ\text{C}, [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mole/l et } [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mole/l}$$

$$\text{à } 38^\circ\text{C}, [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_{\text{eq}} = 0,7 \text{ mole/l et } [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 0,3 \text{ mole/l}$$

où les termes  $|i|$  désignent les concentrations.

Mais à l'équilibre, d'après l'expression (3):

$$u = \frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)_{\text{eq}}}{(\text{OH}^-)_{\text{eq}}} = K_d$$

Ainsi, en première approximation, pour le rapport des activités d'espèces ioniques de même charge et de concentrations comparables:

$$K_d = \frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)_{\text{eq}}}{(\text{OH}^-)_{\text{eq}}} \cong \frac{|\text{H}_3\text{SiO}_4^-|_{\text{eq}}}{|\text{OH}^-|_{\text{eq}}}$$

d'où  $K_d = 1,00$  à  $20^\circ\text{C}$  et  $K_d = 2,33$  à  $38^\circ\text{C}$ .

L'équation de Van't'Hoff permet alors d'estimer  $K_d$  à  $25^\circ\text{C}$  à partir des valeurs déduites à  $20$  et  $38^\circ\text{C}$ , soit finalement:

$$K_d = 1,28 \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ et } K_d = 2,33 \text{ à } 38^\circ\text{C}$$

$K_s$  et  $K_w$ . Les valeurs de  $K_s$  et  $K_w$  à  $25$  et  $38^\circ\text{C}$  sont tirées des tables de données thermodynamiques (10):

$$\text{à } 25^\circ\text{C}, K_s = 10^{-5,33}; K_w = 10^{-14}$$

$$\text{à } 38^\circ\text{C}, K_s = 10^{-5,53}; K_w = 10^{-13,6}$$

$K_f$ . Les données des déterminations de  $K_e$  à  $25$  et  $38^\circ\text{C}$  adoptées pour les gels de rapport C/S = 0,43 permettent d'estimer  $K_f$  à ces températures pour ces mêmes gels. En effet, au voisinage immédiat du pôle purement calcique,  $N_{\text{GCa}} = 1$ , et l'expression (5) s'écrit, pour le gel GCa pur à l'équilibre avec la solution à partir de laquelle il s'est formé:

$$K_f = \frac{(\text{H}^+)^{0,86} \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) \cdot (\text{Ca}^{2+})^{0,43}}$$

Or, dans ces conditions, les données expérimentales obtenues à  $25^\circ\text{C}$  sont:

$$|\text{H}_3\text{SiO}_4^-| = 5,20 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}; |\text{Ca}^{2+}| = 2,61 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}; \text{pH} \cong 10,6$$

Les coefficients d'activité de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution, évalués avec la formule de Davies (11), valent respectivement 0,63 et 0,22, soit:

$$(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = 3,28 \cdot 10^{-3}, (\text{Ca}^{2+}) = 5,70 \cdot 10^{-3}, (\text{H}^+) = 10^{-10,6}, (\text{OH}^-) = 10^{-3,4}.$$

D'où numériquement:  $K_f = 8,57 \cdot 10^{-10}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

De même, les données expérimentales obtenues à  $38^\circ\text{C}$  sont:

$$|\text{H}_3\text{SiO}_4^-| = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}; |\text{Ca}^{2+}| = 1,81 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}; \text{pH} \cong 10,3.$$

Les coefficients d'activité de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et de  $\text{Ca}^{2+}$ , évalués de la même façon, valent respectivement ici 0,67 et 0,27, soit:

$$(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = 1,93 \cdot 10^{-3}; (\text{Ca}^{2+}) = 4,90 \cdot 10^{-3}; (\text{H}^+) = 10^{-10,3}; (\text{OH}^-) = 10^{-3,3}$$

D'où, numériquement.  $K_f = 3,54 \cdot 10^{-9}$  à  $38^\circ\text{C}$ .

$K_u$ . Les valeurs de  $K_s$ ,  $K_w$  et  $K_f$  ainsi évaluées à  $25$  et  $38^\circ\text{C}$  permettent de calculer  $K_u$  d'après (8):  $K_u = 0,208$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $K_u = 0,136$  à  $38^\circ\text{C}$ .



Les valeurs correspondantes de  $\ln K_d/K_u$  sont donc positives: 1,82 à 25°C et 2,84 à 38°C. En définitive, les expressions numériques de (7) et (9) sont alors:

$$\text{à } 25^\circ\text{C}, \quad G = \frac{n_{\text{Sr}}^0 - n_{\text{Sr}^{2+}}}{0,43} \cdot \frac{1 + 10^{-1,35} \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})}{10^{-1,35} \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})} \quad (10)$$

$$\text{avec:} \quad \ln \frac{K_d}{u} = 1,82 + \ln[1 + 10^{-1,35} \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})] \quad (11)$$

$$\text{à } 38^\circ\text{C}, \quad n_G = \frac{n_{\text{Sr}}^0 - n_{\text{Sr}^{2+}}}{0,43} \cdot \frac{1 + 10^{-1,03} \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})}{10^{-1,03} \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})} \quad (12)$$

$$\text{avec:} \quad \ln \frac{K_d}{u} = 2,84 + \ln[1 + 10^{-1,03} \cdot (\text{Sr}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})] \quad (13)$$

### Résultats et Discussion

**Solides.** Dans les réacteurs, le volume occupé par les solides augmente au cours du temps, aux dépens de la solution libre. Cette évolution semble corrélée à l'apparition dès les premiers jours, du gel qui, à 25°C, à partir de 21 jours a presque totalement piégé la solution libre. Le même phénomène est constaté dès 14 jours à 38°C. L'aspect blanc laiteux caractéristique du gel permet en effet de le distinguer aisément de la portlandite.

**Solutions.** Ca, Sr et K ont été analysés sur les témoins; Sr et K ont été analysés sur les échantillons. Les résultats analytiques sont rassemblés dans le tableau I. Ils représentent pour chaque échéance, les moyennes des mesures effectuées. De l'examen de ce tableau, il ressort que:

#### 1) Pour les témoins

—La teneur en Ca s'établit à  $1,40 \cdot 10^{-3}$  mole/l à 25°C et ne varie pas: c'est la valeur adoptée pour la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution à l'équilibre avec la portlandite. À 38°C, elle s'établit à  $1,08 \cdot 10^{-3}$  mole/l et ne varie également pas. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous adopterons cette valeur pour la concentration de Ca dans la solution à cette nouvelle température.

—Quelle que soit la température expérimentale (25 ou 38°C), les teneurs en Sr et en K ne varient pas, ce qui indique l'absence d'adsorption de ces éléments sur la portlandite, à la précision des mesures.

#### 2) Pour les échantillons

À 25 et 38°C, les teneurs en K et surtout en Sr décroissent rapidement en fonction du temps. Ces observations peuvent s'interpréter qualitativement de la façon suivante: la formation du gel dans les conditions statiques des expériences induit corrélativement le confinement progressif d'une partie de la solution d'attaque initialement homogène. Il apparaît donc, "piégée" dans le gel, une solution interstitielle de composition différente de celle du reste de la solution qui représente alors la solution libre directement accessible à l'analyse. En effet, à l'interface gel/solution, les ions  $\text{K}^+$  qui sont de loin les plus abondants en solution, viennent

TABLEAU 1

Données analytiques et résultats des expérimentations cinétiques de la réaction alcalis-silice effectuées sur l'opale de Saint Pierre Eymac:

$$|K^+|: \text{mole/l}; |Sr^{2+}|_m: 10^{-3} \text{ mole/l}; |Ca^{2+}|_m: 10^{-3} \text{ mole/l}; n_G: 10^{-3};$$

nombre de moles de gel formé, calculé pour chaque échéance à partir de ces données;  $\ln \frac{K_d}{u}$ : paramètre d'affinité chimique calculé pour chaque échéance à partir de ces données. Analytical data and results of kinetical experiments of alkali-silica reaction performed with Saint Pierre Eymac opal:  $n_G \cdot 10^{-3}$ : moles number of formed gel for each experiment duration from these data;  $\ln \frac{K_d}{u}$ : chemical affinity parameter computed for each experiment duration from these data.

Temp. (°C)	Durée (jours)	$ K^+ _m$ (mole/l)	$ Sr^{2+} _m \cdot 10^{-3}$ (mole/l)	$ Ca^{2+}  \cdot 10^{-3}$ (mole/l)	$n_G \cdot 10^{-3}$ (mole)	$\ln \frac{K_d}{u}$
25	0	0,3982	1,3872	1,40	0	1,863
	1	0,3875	0,9462	1,40	0,96	1,851
	3,25	0,3449	0,3843	1,40	4,72	1,834
	7	0,1798	0,1144	1,40	9,86	1,828
	14	0,1250	0,0472	1,40	18,07	1,825
	24,5	0,0745	0,0162	1,40	32,94	1,823
38	0	0,3989	1,4430	1,08	0	2,958
	1	0,3383	0,2230	1,08	3,71	2,862
	3,25	0,3009	0,0765	1,08	10,77	2,849
	7	0,2853	0,0397	1,08	20,28	2,845
	14	0,2755	0,0186	1,08	42,55	2,842

compenser les charges négatives des  $OH^-$  superficiels de la structure du gel: c'est le phénomène de la double couche. Dans la solution libre, les ions  $K^+$  diminuent donc lorsque la quantité de gel formé augmente. Cette interprétation est corroborée par la remobilisation totale des ions  $K^+$ , obtenue après quelques lavages avec NaOH 0,5 M dans tous les cas testés (3). Pour prendre en compte ce confinement progressif dans le suivi des ions  $Sr^{2+}$  en solution, les ions  $K^+$  sont utilisés comme étalon interne en raison de leur conservation totale.

La rétention des ions  $K^+$  à l'interface gel/solution et l'incorporation des ions  $Sr^{2+}$  dans la structure du gel sont deux interactions gel/solution proportionnelles à la quantité de gel formé. On admet alors qu'à chaque instant, les ions  $Sr^{2+}$  se répartissent entre la solution libre et la solution interstitielle de la même façon que les ions  $K^+$ . Soit  $|K^+|_0$  la concentration initiale en ions  $K^+$  dans la solution d'attaque et  $|K^+|_m$  la concentration mesurée dans la solution libre à l'instant t. Si  $|Sr^{2+}|_m$  est la concentration en ions  $Sr^{2+}$  mesurée dans la solution libre au même instant t, le raisonnement précédent permet d'écrire:

$$|Sr^{2+}| = |Sr^{2+}|_m \cdot \frac{|K^+|_0}{|K^+|_m}$$

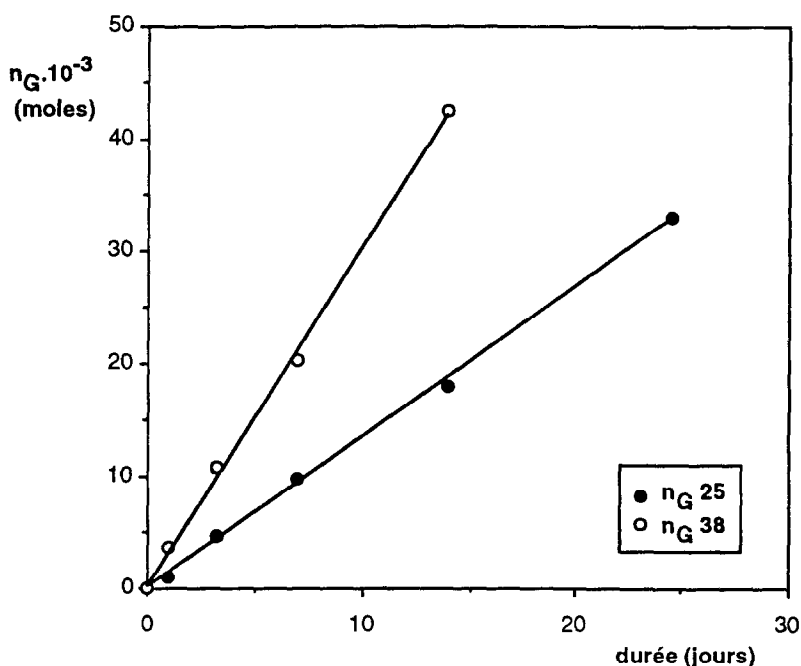


FIG. 1.

Nombre de moles  $n_G$  de gel formé en fonction du temps. Moles number,  $n_G$ , of formed gel as a function of time.

où  $|\text{Sr}^{2+}|$  est la concentration moyenne des ions  $\text{Sr}^{2+}$  présents en solution à cette échéance.

Par ailleurs, du fait que les activités de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  n'interviennent que par leur rapport dans les expressions de  $n_G$  et  $\ln K_d/u$ , et que ces deux alcalino-terreux sont voisins immédiats dans cette famille chimique, leurs coefficients d'activité respectifs en solution sont égaux. D'où:

$$\frac{(\text{Sr}^{2+})}{(\text{Ca}^{2+})} = \frac{|\text{Sr}^{2+}|}{|\text{Ca}^{2+}|}$$

si les termes  $|i|$  désignent les concentrations correspondantes. Compte tenu du facteur correctif défini ci-dessus, les données expérimentales en concentrations du tableau 1 sont donc utilisées directement pour calculer les valeurs de  $n_G$  et  $\ln K_d/u$  à partir des expressions numériques (10) à (13) établies précédemment à 25 et 38°C. La figure 1 montre que les courbes  $n_G = f(t)$  construites à partir de ces données expérimentales sont des droites passant par l'origine. Les pentes de ces droites, respectivement  $\alpha_{25}$  et  $\alpha_{38}$ , sont entre elles dans le rapport  $\alpha_{38}/\alpha_{25} \cong 2,26$ . Par ailleurs, les valeurs de  $\ln K_d/u$  respectivement associées à ces droites montrent que, dans les deux cas, ce terme est positif et quasi-constant, et peut être assimilé à  $\ln K_d/K_u$  en raison de la faible incidence du terme correspondant au traceur cinétique  $\text{Sr}^{2+}$ . Enfin, le rapport des valeurs de  $\ln K_d/K_u$  respectivement associées aux droites obtenues est égal à 1,56, valeur comprise entre 1 et 2,26.

Dans les limites de cette approche, les conditions de validation définies précédemment sont donc satisfaites.

### Conclusions

L'étude expérimentale de la RAS, réalisée à 25 et 38°C sur une opale, a permis de mettre en évidence les caractéristiques cinétiques essentielles du processus global de formation du gel, ceci en accord avec les prévisions de l'approche thermodynamique.

- Tout d'abord, la cinétique est rapide lorsqu'elle se développe dans des conditions favorables: minéral très réactif, alcalinité élevée comparable à celle des solutions interstitielles des bétons, . . .
- Ensuite, la cinétique est constante sur toute la durée étudiée, à la différence de ce qui est observé dans le cas de la dissolution libre d'une opale, où le système atteint un équilibre de saturation vis-à-vis de la dissolution (9). La formation du gel empêche en effet le système d'atteindre un état d'équilibre tant que la portlandite est présente et joue le rôle de source de calcium. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les observations et les conclusions de divers auteurs (12,13,14,15).
- Enfin, la cinétique du processus global double approximativement lorsque la température augmente d'une dizaine de degrés au voisinage de l'ambiante. L'équation d'Arrhenius permet alors d'estimer l'énergie d'activation  $E_a$  du processus global, soit:  $E_a \cong 48$  kJ.

Toutefois, ces expérimentations sont limitées dans le temps, principalement en raison:

- de l'impossibilité de suivre valablement Sr en solution lorsqu'il est présent en très faible quantité;
- de l'impossibilité de récupérer des quantités suffisantes de solution libre surnageante, conséquence du confinement progressif de la solution d'attaque au sein du gel. Néanmoins, les valeurs cinétiques déterminées dans cette étude, représentent, très probablement, les limites supérieures de la cinétique réelle de la RAS au sein d'un béton pris aux températures correspondantes. Les conditions expérimentales réalisées favorisent en effet le développement rapide et uniforme de la RAS: opale réactive de surface spécifique élevée et aisément accessible à la solution alcaline; portlandite abondante et uniformément répartie. En revanche, il existe des microsites très différenciés minéralogiquement et chimiquement au sein d'un béton, milieu par nature poreux et hétérogène. La cinétique de la RAS au sein d'un béton peut donc varier localement dans de larges proportions d'un microsite à l'autre et compte tenu de l'espace poreux disponible pour son développement, ses effets peuvent être très divers. En conséquence, les observations effectuées sur les bétons atteints par la RAS traduisent macroscopiquement l'effet moyen des cinétiques locales, très variables d'un microsite à l'autre, compte tenu de l'incidence de la porosité.

En conclusion, pour un granulats donné susceptible de développer la RAS, ces caractéristiques doivent donc être regardées comme indicatives de la rapidité de dégradation de l'ouvrage concerné, compte tenu des conditions climatiques, c'est à dire de l'effet de la température.

### Remerciements

Cette étude a bénéficié des supports financiers et scientifiques du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.

### Références

1. J. Lombardi, A. Perruchot, P. Massard et C. Larive, *Cem. Concr. Res.*, 26, 623 (1996).
2. J. Lombardi, A. Perruchot et P. Massard, Etude des gels silicocalciques produits des réactions alcalis granulats dans les bétons, approche expérimentale de leur cinétique de formation. In *Des Géomatériaux aux Ouvrages*, ed. Hermes, 179 (1995).
3. J. Lombardi, P. Massard et A. Perruchot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 323, 283 (1996).
4. A. Perruchot and F. Delbove, *Clay Minerals*, 17, 421 (1982).
5. A. Perruchot, F. Delbove, J.M. Paulus and J.P. Adloff, *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue No. 1, 95 (1992).
6. A. Perruchot, F. Delbove et M. Dabira, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 312, 1539 (1991).
7. P. Massard, *Bull. Minéral.* 104, 23 (1981).
8. P. Massard, *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue No. 1, 167 (1992).
9. G. Loos, Solubilisation de la silice en milieu alcalin. LRPC Strasbourg, Rapport de thème: Réactions de gonflement dans les bétons, 28 pp (1995).
10. *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th edition, CRC Press (1988).
11. K.N. Davies, in "Equilibres chimiques dans les eaux naturelles", p. 267, Publisud Ed., G. Michard (1989).
12. S. Chatterji, *Cem. Concr. Res.* 9, 185 (1979).
13. J.H.P. van Aardt and S. Visser, NBRI report BRR 574, 14 pp, Pretoria (1982).
14. S. Chatterji, A.D. Jensen, N. Thaulow and P. Critensen, *Cem. Concr. Res.* 16, 246 (1986).
15. G. Davies and R.E. Oberholster, *Cem. Concr. Res.* 18, 621 (1988).