

N° d'ordre : 42 271

MINES DOUAI



UNIVERSITÉ DE LILLE 1



THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Géosciences, Écologie, Paléontologie, Océanographie

par

Angélique ROUSSELET

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Titre de la thèse :

Inhibition de la réaction alcali-silice par le lithium:
efficacité en milieu modèle et en matrice cimentaire
et compréhension des mécanismes d'inhibition

Soutenue le 13 décembre 2016 devant le jury d'examen :

Rapporteur	<i>Martin CYR, Professeur, Université de Toulouse</i>
Rapporteur	<i>André LECOMTE, Professeur, Université de Lorraine</i>
Membre	<i>Loïc DIVET, Docteur, IFSTTAR</i>
Membre	<i>Éric GARCIA-DIAZ, Professeur, Mines Alès</i>
Membre	<i>Jean-Gabriel HAMMERSCHLAG, Docteur, Holcim</i>
Directeur de thèse	<i>David BULTEEL, Professeur, Mines Douai</i>
Encadrant de thèse	<i>Vincent THIÉRY, Maître-assistant, Mines Douai</i>

Laboratoire d'accueil : Département de Génie Civil et Environnemental de Mines Douai
École Doctorale SMRE 104 (Lille 1)

REMERCIEMENTS

Contrairement à la légende, une thèse n'est pas réalisée par des thésard-es tout-es seule-s dans leur coin. Il faut s'y mettre à plusieurs, c'est pourquoi je prends quelques instants pour remercier les personnes qui m'ont accompagnée tout au long de ces trois années de travail. Je commencerai par remercier mon directeur de thèse, David Bulteel, pour m'avoir guidée dans les méandres de la réaction alcali-silice avec son expertise et sa bonhomie naturelle. Mon encadrant, Vincent Thiéry, n'a pas non plus chômé en termes de guidage, je le remercie de m'avoir initiée aux arcanes de l'identification des minéraux en lame mince et autres rites étranges d'adorateurs de cailloux. Je ne pourrai les remercier assez pour toutes les discussions et toutes les opportunités qu'ils m'ont offertes au cours de ces trois années alors je m'en tiendrai là.

Il me faut également remercier les collègues de Holcim Suisse avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : Jean-Gabriel Hammerschlag, Alain Bonvallat, Stéphane Cuchet et Manuel Eggimann. Cette thèse n'aurait pas eu lieu sans leur participation et ne serait pas ce qu'elle est sans leurs compétences et nos nombreux échanges. Qu'ils en soient ici tous remerciés.

Derrière une thèse, il y a tout un labo ; je remercie donc l'ensemble du personnel du département GCE et plus particulièrement les techniciens, Guillaume Potier, Michaël D'Helft, Johanna Caboche, Dominique Dubois et Damien Betrancourt pour leur support technique et leurs nombreuses autres qualités. Je tiens également à remercier ici Jacqueline Woitrain, secrétaire de son état, pour son travail à toute la logistique que peut engendrer une thèse, mais surtout pour sa très grande gentillesse.

Comme démontré ci-dessus, réaliser une thèse nécessite la collaboration de plusieurs personnes et comme évoqué précédemment, une thésarde n'est pas toute seule dans son coin. Je tiens donc à remercier mes différents co-bureaux, par ordre chronologique de rencontre : Florimond Delobel (parce qu'il fait du poney et que dire qu'on connaît quelqu'un qui fait du poney, c'est un peu marrant), Angel Belles-Limeul (même s'il a été insupportable au cours de ces trois années et qu'il ne lira probablement jamais les remerciements dans lesquels je prends la peine de le citer), Tristan Lecomte (parce qu'il lira les remerciements dans lesquels je prend le temps de le citer) et Antoine Massardi (même s'il ne boit que de l'eau plate à température ambiante et que c'est un peu bizarre quand même).

Le monde entier n'étant pas contenu dans mon bureau, je me dois également de remercier Jean Ducasse Lapeyrusse qui m'a poussé à participer à la pause thé entre doctorants et Coralie Deparis qui a eu la brillante idée de créer la pause thé entre doctorants. La thèse aurait été bien moins agréable à vivre sans eux tous.

Pour finir, je remercie ma sœur, Mélanie, qui mettrait ma vie en danger si je ne la nommais pas dans ces remerciements. Maintenant que cela est fait et que je me sens un peu plus rassurée, je veux remercier ma mère ; la liste de tout ce que je lui dois et de comment j'ai pu arriver là où j'en suis grâce à elle pourrait faire l'objet d'une autre thèse, mais une seule me suffit, on se contentera donc de celle qui suit.

SOMMAIRE

Liste des figures.....	11
Liste des tableaux.....	17
Glossaire	19

INTRODUCTION	21
--------------------	----

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	25
---	----

I. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RAS	25
--	----

I.1. Les <i>granulats</i>	25
I.1.1. Réactivité de la silice.....	25
I.1.1.1. Nomenclature de la silice	25
I.1.1.2. Caractère amorphe et réactivité	27
I.1.1.3. Réactivité du quartz.....	28
I.1.2. Roches réactives et cinétique de réaction	29
I.1.3. Granulométrie.....	31
I.2. Les <i>alcalins</i>	31
I.2.1. Source des alcalins	31
I.2.2. Influence de la quantité d'alcalins et effet pessimum	33
I.2.3. Influence de la nature des alcalins	34
I.3. Le <i>calcium</i>	35
I.4. L' <i>eau</i>	35
I.5. La <i>température</i>	36
I.6. <i>Synthèse</i>	37

II. MÉCANISMES DE RÉACTION ET DE GONFLEMENT	37
---	----

II.1. Mécanismes réactionnels	37
II.1.1. Mécanismes topochimiques	37
II.1.1.1. Mécanisme proposé par Dent Glasser & Kataoka	37
II.1.1.2. Mécanisme proposé par Poole	38
II.1.1.3. Mécanisme proposé par Wang & Gillott.....	38
II.1.2. Mécanisme trans-solution	39
II.2. Mécanismes de gonflement.....	40
II.2.1. Pression osmotique ou pression d'imbibition	40
II.2.2. Double couche électrique.....	40
II.2.3. Pression de cristallisation	41
II.2.4. Bilan de matière des flux entrant et sortant d'un granulat.....	41

II.2.5. Barrière de diffusion	41
II.2.6. Gonflement structural	42
II.3. Synthèse.....	42
III. INHIBITION DE LA RAS À L'AIDE D'ADDITIONS MINÉRALES.....	43
III.1. Quelques additions minérales courantes	43
III.1.1. SCM et pouzzolanes : définition	43
III.1.2. Fumées de silice	45
III.1.3. Cendres volantes.....	45
III.2. Réduction de l'expansion par les additions.....	46
III.3. Mécanismes d'inhibition	48
III.3.1. Diminution de la perméabilité	48
III.3.2. Augmentation des propriétés mécaniques	48
III.3.3. Diminution des quantités de portlandite dans la solution interstitielle.....	48
III.3.4. Diminution des quantités d'ions alcalins dans la solution interstitielle	49
III.3.5. Changement de composition des produits de réaction	50
III.4. Synthèse.....	50
IV. INHIBITION DE LA RAS PAR LE LITHIUM	51
IV.1. Composés à base de lithium : influence du contre-ion	51
IV.2. La RAS en présence de lithium.....	52
IV.2.1. Comportement expansif et quantité de lithium nécessaire à l'inhibition	52
IV.2.2. Influence de la nature du granulat sur l'efficacité du lithium	54
IV.2.3. Produits et faciès de réaction en présence de lithium	54
IV.3. Mécanismes d'inhibition	56
IV.3.1. Augmentation de la stabilité de la silice	56
IV.3.2. Formation d'une barrière de protection autour des grains.....	56
IV.3.3. Faible expansivité des produits de réaction	57
IV.4. Aspects économiques et industriels liés à l'utilisation du lithium.....	57
IV.5. Synthèse.....	61
IV. CONCLUSION	61
 CHAPITRE II : DÉMARCHES ET MÉTHODES.....	 63
I. TECHNIQUES ANALYTIQUES COURANTES	63
I.1. Imagerie	63
I.2. Analyse de la composition chimique et minéralogique	64
II. DÉMARCHES SPÉCIFIQUES LIÉES À LA CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	64
II.1. Granulat alluvionnaire de Praz.....	64
II.1.1. Étude pétrographique.....	65
II.1.2. Proportion des types pétrographiques et composition modale	65
II.1.3. Composition chimique et minéralogique.....	66
II.1.4. Tests de réactivité : essais Microbars	66
II.2. Scories de recyclage de batterie lithium.....	66

II.2.1. Granulométrie.....	66
II.2.2. Composition chimique et minéralogique.....	66
II.2.3. Lixiviation	67
III. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES COMPOSÉS CONTENANT DU LITHIUM SUR L'INHIBITION DE LA RAS	67
<i>III.1. Essais en milieu réactionnel modèle</i>	<i>67</i>
III.1.1. Mode opératoire	68
III.1.2. Suivi des paramètres chimiques de réaction.....	69
III.1.3. Suivi des paramètres physiques de réaction	70
<i>III.2. Essais en matrice cimentaire.....</i>	<i>70</i>
III.2.1. Essais sur micro-mortiers	70
III.2.2. Essais sur mortiers	72
III.2.2.1. Étude de l'efficacité de l'hydroxyde de lithium	72
III.2.2.2. Étude de l'efficacité des scories lithinifères	73
III.2.3. Calcul de la valeur d'expansion.....	74
III.2.4. Localisation du lithium par ToF-SIMS.....	74
III.2.5. Analyse locale des composition chimiques par LA-ICP-MS.....	74
III.2.6. Étude de poudres de mortier par RMN	75
IV. CONCLUSION	76
 CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	 77
I. RAPPELS SUR LES MATÉRIAUX CONNUS.....	77
<i>I.1. Ciment.....</i>	<i>77</i>
<i>I.2. Silex de Conchil le Temple</i>	<i>78</i>
<i>I.3. Calcaire siliceux du Tournaisis.....</i>	<i>78</i>
II. CARACTÉRISATION DU GRANULAT ALLUVIONNAIRE DE PRAZ.....	80
<i>II.1. Contexte géologique.....</i>	<i>80</i>
<i>II.2. Proportion des types pétrographiques.....</i>	<i>80</i>
<i>II.3. Étude pétrographique et minéralogique.....</i>	<i>84</i>
II.3.1. Phases majeures	84
II.3.2. Composition modale.....	84
II.3.3. Étude des roches présentes dans l'alluvion	86
II.3.3.1. Roches siliceuses	86
II.3.3.1.1. Gneiss principal.....	86
II.3.3.1.2. Quartzite	90
II.3.3.1.3. Granite.....	92
II.3.3.1.4. Péridotite serpentinisée	94
II.3.3.1.5. Autres	95
II.3.3.2. Roches carbonatées	96
II.3.3.2.1. Marbre principal	96
II.3.3.2.2. Marbres secondaires et calcaires	98

II.4. Étude du comportement expansif.....	99
II.4.1. Essais Microbar sur l'alluvion.....	99
II.4.2. Essais Microbar sur les roches contenues dans l'alluvion	99
III. CARACTÉRISATION DES SCORIES DE RECYCLAGE DE BATTERIE.....	100
III.1. Granulométrie	100
III.2. Composition chimique et minéralogique	102
III.3. Comportement en solution : relargage de lithium	104
IV. CONCLUSION	105
 CHAPITRE IV : EFFICACITÉ DU LITHIUM À INHIBER LA RAS	 109
I. INHIBITION DE LA RAS PAR DIFFÉRENTS COMPOSÉS DE LITHIUM : ESSAIS EN MILIEU RÉACTIONNEL MODÈLE.....	109
I.1. Suivi des paramètres chimiques d'avancement	110
I.2. Suivi des paramètres physiques d'avancement.....	113
I.3. Discussion	115
II. INHIBITION DE LA RAS PAR LiOH : ESSAIS SUR MICRO-MORTIER ET MORTIER.....	117
II.1. Mortiers à base de silex	117
II.1.1. Essais sur micro-mortier	117
II.1.2. Essais sur mortiers	118
II.1.2.1. Suivi de l'expansion en fonction de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$	118
II.1.2.2. Courbes d'expansion et effet seuil	119
II.1.2.3. Quantité de lithium nécessaire à l'inhibition	121
II.2. Mortiers à base de calcaire siliceux et de granulats alluvionnaires de Praz.....	122
II.2.1. Effet du lithium sur le calcaire siliceux du Tournaisis	122
II.2.2. Effet du lithium sur l'alluvion de Praz.....	123
II.3. Discussion	125
III. INHIBITION DE LA RAS PAR DES SCORIES LITHINIFÈRES : ESSAIS SUR MORTIER	127
III.1. Mortiers contenant la scorie F	127
III.2. Mortiers contenant la scorie G.....	128
III.3. Discussion	129
IV. CONCLUSION	130
 CHAPITRE V : ÉTUDE DES MÉCANISMES D'ACTION DU LITHIUM SUR LA RAS	 133
I. LOCALISATION DES PRODUITS DE RÉACTION.....	134
I.1. Produits présents dans la formulation référence.....	134
I.2. Produits présents dans la formulation expansive contenant du lithium.....	137
I.3. Produits présents dans la formulation inhibée contenant du lithium.....	139
I.4. Discussion	140

II. DÉGRADATION DU RÉSEAU SILICEUX ET LOCALISATION DU LITHIUM : APPORT DE LA ToF-SIMS.....	140
<i>II.1. Dégradation du réseau siliceux : détection des groupes silanols</i>	<i>141</i>
<i>II.2. Localisation du lithium.....</i>	<i>143</i>
II.2.1. Formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25)	143
II.2.1.1. Dégradation avec présence de silanols.....	143
II.2.1.2. Produits de réaction remplissant des fissures	143
II.2.1.3. Produits de réaction remplissant les pores	146
II.2.2. Formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,41).....	147
II.2.2.1. Dégradation avec présence de produits de réaction dans les grains ..	147
II.2.2.2. Produits de réaction remplissant les pores	150
II.2.2.3. Faciès d'inhibition	152
<i>II.3. Discussion</i>	<i>155</i>
III. ANALYSES LOCALES DES COMPOSITIONS CHIMIQUES : APPORT DE LA LA-ICP-MS...157	157
<i>III.1. Pâte de ciment</i>	<i>157</i>
<i>III.2. Produits de réaction</i>	<i>158</i>
III.2.1. Front de réaction	158
III.2.2. Produit de réaction dans les pores	159
<i>III.3. Discussion</i>	<i>160</i>
IV. ÉTUDE DE POUDRES DE MORTIER EN RMN-MAS.....161	161
IV.1. Étude du silicium ²⁹ Si.....	161
IV.2. Étude de l'aluminium ²⁷ Al	162
IV.3. Étude du lithium ⁷ Li.....	164
IV.4. Discussion	164
V. CONCLUSION.....165	165
CONCLUSION 167	167
RÉFÉRENCES..... 171	171
ANNEXES 187	187

LISTE DES FIGURES

FIGURE I-1 : Connexions possibles entre les tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$ et exemple de tétraèdres a) Q_0 , b) Q_1 , c) Q_2 , d) Q_3 et e) Q_4 , d'après Moon et al. (2016).....	27
FIGURE I-2 : Expansion de prismes de béton après deux ans de cure à 38 °C en fonction de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ du ciment utilisé, extrait de Folliard et al. (2006).....	32
FIGURE I-3 : Illustration schématique de l'effet pessimum pour une teneur en alcalins de 6kg/m^3 , des rapports E/C de 0,4 et G/C de 2,75, d'après Hobbs (1988).....	34
FIGURE I-4 : Schéma du mécanisme réactionnel, d'après Wang & Gillott (1991).	39
FIGURE I-5 : Représentation schématique des structures des gels formés a) sans et b) avec additions minérales, extraite de Bonakdar et al. (2010).....	50
FIGURE I-6 : Clichés obtenus au MO en LPNA d'une LM de micro-mortiers dopés et immergés dans des solutions de a) hydroxyde de potassium et b) hydroxyde de lithium, à 150 °C, extraits de Lu et al. (2006b).	54
FIGURE I-7 : Clichés obtenus au MEB de a) produits de RAS sans lithium et b) produits de RAS avec du lithium, extraits de Leemann et al. (2015).	55
FIGURE I-8 : Répartition des usages du lithium pour l'année 2013 en pourcentage et tonnes d'équivalent lithium métallique, d'après Christmann et al. (2015).....	60
FIGURE II-1 : Schéma représentant les différentes étapes du protocole des essais en milieu réactionnel modèle.....	69
FIGURE II-2 : Schéma mettant en relation les matériaux bruts, les types d'essais et les analyses réalisés au cours de cette thèse.	76
FIGURE III-1 : Clichés pris au MO (LPA) de a) quartz microcristallins et de b) domaines de calcédoine dans une matrice de quartz microcristallins présents dans le silex C, d'après Bulteel et al. (2004).	78
FIGURE III-2 : Clichés pris au MO (LPA) d'un a) domaine de quartz microcristallin et d'un b) domaine de calcédoine présents dans le calcaire siliceux T, d'après Moundougou (2010).....	79
FIGURE III-3 : Silice diffuse a) observée au MEB et b) cartographie élémentaire de la zone correspondante obtenue par EDS, d'après Moundougou (2010).	79
FIGURE III-4 : Carte tectonique de la région entre Sierre et Brig, extraite de swisstopo. La légende est détaillée en page précédente.....	83
Figure III-5 : Carte lithologique de la région entre Sierre et Brig accompagnée de sa légende, extraite de swisstopo.....	83
FIGURE III-6 : Diffractogramme de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.	85

LISTE DES FIGURES

FIGURE III-7 : Sections polies du gneiss principal contenu de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.	86
FIGURE III-8 : Foliation observée au MO (LPA) présente dans le gneiss principal contenu dans l'alluvion P.	86
FIGURE III-9 : Clichés réalisés au MO (LPA) a) de la crénulation et b) d'une texture mylonitique existant dans le gneiss principal contenu dans l'alluvion P.....	87
FIGURE III-10 : Clichés réalisés au MO (LPA) a) d'un porphyroblaste de quartz présentant une fracture et b) des quartz de recristallisation présents dans le gneiss principal de l'alluvion P.	87
FIGURE III-11 : Diffractogramme du gneiss principal contenu dans l'alluvion P.	88
FIGURE III-12 : Minéraux accessoires présents dans le gneiss principal contenu dans l'alluvion P : clichés principaux réalisés au MEB, encadrés réalisés au MO dans le même champ de vision et spectres EDS correspondants à a) un oxyde de manganèse, b) des oxydes de fer et c) des oxydes de titane et du zircon.	89
FIGURE III-13 : Sections polies du quartzite contenu de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.	90
FIGURE III-14 : Cliché réalisé au MO (LPA) de la texture granoblastique à grain fin et des quartz de recristallisation présentés par certains quartzites contenus dans l'alluvion P.	90
FIGURE III-15 : Clichés réalisés au MO (LPA) de a) la texture et de b) plages de quartz amiboïdes présents dans les quartzites granoblastiques à grain grossier contenus dans l'alluvion P.	91
FIGURE III-16 : Cliché réalisé au MO (LPA) de la texture porphyroblastique présentée par certains quartzites contenus dans l'alluvion P.	91
FIGURE III-17 : Sections polies du granite contenu dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.	92
FIGURE III-18 : Cliché réalisé au MO (fluorescence) des microfissurations présentées par le granite contenu dans l'alluvion P.....	92
FIGURE III-19 : Clichés réalisés au MO (LPA) de la texture du granite contenu dans l'alluvion P.	93
FIGURE III-20 : Diffractogramme du granite contenu dans l'alluvion P.....	93
FIGURE III-21 : Minéraux accessoires présents dans le granite contenu dans l'alluvion P : cliché principal réalisé au MEB, encadré réalisé au MO représentant le même champ de vision et spectres EDS des pointés correspondants.....	94
FIGURE III-22 : Sections polies de la péridotite serpentinisée contenue dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.....	94

LISTE DES FIGURES

FIGURE III-23 : Clichés réalisés en MO (LPA) de a) une péridotite très serpentinisée et b) une péridotite peu serpentinisée, contenant majoritairement des olivines contenues dans l'alluvion P.	95
FIGURE III-24 : Clichés réalisés en MO (LPA) de gneiss secondaires a) à staurolite et b) à amphibole contenus dans l'alluvion P.	95
FIGURE III-25 : Cliché réalisé en MO (LPA) d'un granitoïde contenu dans l'alluvion P.	96
FIGURE III-26 : Sections polies du marbre principal contenu dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.	96
FIGURE III-27 : Clichés réalisés au MO (LPA) de a) cristaux de quartz subautomorphes et de b) quartz en palissade présents dans le marbre principal contenu dans l'alluvion P.	97
FIGURE III-28 : Clichés réalisés au MO de a) micas blancs (LPA) et de b) oxydes de fer (LPNA) présents dans le marbre principal contenu dans l'alluvion P.	97
FIGURE III-29 : Diffractogramme du marbre principal contenu dans l'alluvion P.	98
FIGURE III-30 : Cliché réalisé au MO (LPA) de cristaux de quartz présents dans un marbre secondaire contenu dans l'alluvion P.	98
FIGURE III-31 : Essais Microbar réalisés sur les fractions 0/4 et 8/16mm de l'alluvion P.	99
FIGURE III-32 : Essais Microbar réalisés sur le gneiss et le marbre principal issu de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.	100
FIGURE III-33 : Courbe granulométrique obtenue au granulomètre laser pour la scorie F.	101
FIGURE III-34 : Courbes granulométriques obtenues a) au granulomètre laser du tamisat à 1mm et b) par tamisage du refus à 1mm de la scorie G.	101
FIGURE III-35 : Diffractogramme de la scorie F.	103
FIGURE III-36 : Diffractogramme de la scorie G.	103
FIGURE III-37 : Quantités de a) lithium et b) sodium et potassium relarguées par la scorie F pour différentes durées de lixiviation.	104
FIGURE III-38 : Quantités de a) lithium et b) sodium et potassium relarguées par la scorie G pour différentes durées de lixiviation.	105
FIGURE IV-1 : Évolution de FMQ ₄ en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO ₃ , LiCl, Li ₂ CO ₃ et Li ₂ SO ₄	111
FIGURE IV-2 : Évolution de FMQ ₃ en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO ₃ , LiCl, Li ₂ CO ₃ et Li ₂ SO ₄	111
FIGURE IV-3 : Évolution de FMQ ₀ en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO ₃ , LiCl, Li ₂ CO ₃ et Li ₂ SO ₄	113
FIGURE IV-4 : Évolution de la densité absolue en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO ₃ , LiCl, Li ₂ CO ₃ et Li ₂ SO ₄	114

FIGURE IV-5 : Évolution du volume poreux en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO ₃ , LiCl, Li ₂ CO ₃ et Li ₂ SO ₄	115
FIGURE IV-6 : Schéma de courbes des paramètres traduisant l'altération engendrée par la RAS ou son inhibition en fonction du rapport Li/Na pour les essais en milieu réactionnel modèle.....	116
FIGURE IV-7 : Expansion des éprouvettes de micro-mortier en fonction du rapport Li/Na _{éq}	118
FIGURE IV-8 : Expansion des éprouvettes de mortier a) en fonction du temps pour différentes teneurs en Na ₂ O _{éq} (2,8 ; 2,4 ; 2 ; 1,8 ; 1,6 et 1,5%) à Li/Na _{éq} =0 et b) en fonction de la teneur en Na ₂ O _{éq} à Li/Na _{éq} =0 à 15 semaines.....	119
FIGURE IV-9 : Expansion des formulations de mortier C-2,8%, C-2,4%, C-2,0% et C-1,8% en fonction du rapport Li/Na _{éq} à une échéance de 15 semaines.	120
FIGURE IV-10 : Courbes d'expansion en fonction du temps pour la série d'éprouvettes C-2,8%.	121
FIGURE IV-11 : Expansion a) des éprouvettes de mortier de la série de formulations T-2,8% en fonction du rapport Li/Na _{éq} et b) des éprouvettes de mortier de teneur Na ₂ O _{éq} de 1,4% avec lithium (T-2,8% - Li/Na _{éq} =1 ; à 7 semaines) et sans lithium (T-1,4% - Li/Na _{éq} =0 ; à 7 semaines).	122
FIGURE IV-12 : Courbes d'expansion en fonction du temps de la série de formulations T-2,8%.	123
FIGURE IV-13 : Expansion a) des éprouvettes de mortier de la série de formulations P-2,8% en fonction du rapport Li/Na _{éq} et b) des éprouvettes de mortier de teneur Na ₂ O _{éq} de 1,6% avec (P-2,8% - Li/Na _{éq} =0,74; à 28 semaines) et sans lithium (P-1,6% - Li/Na _{éq} =0; à 19 semaines).	124
FIGURE IV-14 : Courbes d'expansion en fonction du temps de la série de formulations P-2,8%.	124
FIGURE IV-15 : Expansion en fonction du temps de formulations contenant différentes quantités de scorie F.	128
Figure IV-16 : Expansion en fonction du temps de formulations contenant différentes quantités de scorie G.	129
FIGURE V-1 : Clichés réalisés au MO (LPA avec lame auxiliaire) de a) un faciès de dégradation commun et b) produits de réaction amorphes et cristallins remplissant une fissure se propageant le long des grains de silex jusque dans la pâte, observés dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0).	134
FIGURE V-2 : a) cliché réalisé au MEB et b) profil élémentaire obtenu en EDS correspondant d'une auréole de réaction observée dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0).	135

FIGURE V-3 : Clichés réalisés au MO (LPA avec lame auxiliaire) de produits de réaction de nature a) cristalline et b) amorphe, contenus dans des pores et observés dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0).	136
FIGURE V-4 : Cliché réalisé au MEB et pointés EDS correspondant d'un produit multicouche contenu dans un pore observé dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0).	136
FIGURE V-5 : Clichés réalisés a) au MO (LPA avec lame auxiliaire) et b) au MEB de produits de réaction remplissant des fissures intra- et extra-granulaires observés dans la formulation de mortier expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25).	137
FIGURE V-6 : Clichés réalisés a) au MO (LPA avec lame auxiliaire) et b) au MEB de produits de réaction contenus dans les pores et observés dans la formulation de mortier expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25).	138
FIGURE V-7 : a) cliché réalisé au MEB et b) profil élémentaire correspondant obtenu en EDS d'un produit de réaction multicouche contenu dans un pore et observé dans une formulation de mortier expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25).	138
FIGURE V-8 : Cliché réalisé au MO (LPA avec lame auxiliaire) d'une lame mince de mortier de formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,41).	139
FIGURE V-9 : Clichés réalisés au MEB de pores d'aspect a) lisse et b) texturé, observés dans la formulation de mortier inhibée contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,41). ..	139
FIGURE V-10 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la présence de groupements silanols dans un grain de silex altéré présent dans la formulation référence (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0). Les flèches présentes sur la cartographie de K ⁺ indiquent l'emplacement d'une auréole de réaction.	142
FIGURE V-11 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la présence de groupes silanols dans un grain de silex altéré présent dans la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25).	144
FIGURE V-12 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la présence d'un produit de réaction remplissant une fissure en bordure d'un grain de silex présent dans la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25).	145
FIGURE V-13 : Superpositions des cartographies obtenues par ToF-SIMS des fragments a) Ca ⁺ , Si ⁺ et Na ⁺ et b) Ca ⁺ , Si ⁺ et Li ⁺ d'un produit remplissant une fissure intra-granulaire et observé dans la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25)..	146
FIGURE V-14 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant un produit de réaction contenu dans un pore et observé dans la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na _{éq} =0,25).	148

FIGURE V-15 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la composition d'un front de réaction observé dans un grain de silex altéré présent dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	149
FIGURE V-16 : Superposition des cartographies obtenues par ToF-SIMS des fragments a) Ca^+ et Si^+ et b) Li^+ et Si^+ d'un front de réaction observé dans un grain de silex altéré présent dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	150
FIGURE V-17 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la composition d'un produit de réaction contenu dans un pore et observé dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$). Les flèches indiquent les zones d'anti-corrélation entre les fragments Li^+ et Na^+	151
FIGURE V-18 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire, b) au MEB de la zone étudiée en ToF-SIMS et c) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant un faciès d'inhibition observé dans un grain de silex présent dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	153
FIGURE V-19 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire, b) au MEB de la zone étudiée en ToF-SIMS et c) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant un faciès d'inhibition et un faciès de dégradation observés dans des grains de silex présents dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	154
FIGURE V-20 : Concentrations en alcalins en fonction des concentrations en calcium dans les pâtes de ciment des formulations expansive (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et inhibée (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	158
FIGURE V-21 : Concentrations en alcalins en fonction des concentrations en calcium dans les fronts de réaction des formulations expansive (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et inhibée (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	159
FIGURE V-22 : Concentrations en alcalins en fonction des concentrations en calcium dans les produits de réaction contenus dans les pores des formulations expansive (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et inhibée (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	159
FIGURE V-23 : Spectres RMN-MAS du ^{29}Si pour a) le silex, b) la formulation référence (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$), c) la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et d) la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	162
FIGURE V-24 : Spectres RMN-MAS du ^{27}Al pour a) la formulation référence (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$), b) la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et c) la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	163
FIGURE V-25 : Spectres RMN-MAS du ^7Li pour a) la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et b) la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).	164

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I-1 : Formes de silice, d'après Götze (2009).....	26
TABLEAU I-2 : Principales roches réactives et minéraux qui les constituent, d'après Le Roux (1991).....	30
TABLEAU I-3 : Rayons ioniques et hydratés des trois premiers alcalins de la classification périodique (Shomglin et al., 2003).	35
TABLEAU I-4 : Synthèse des rapports C/S de C-S-H formés en présence de SCM fournis par la littérature (CV=Cendre Volante ; FS=Fumée de Silice ; PN=Pouzzolane Naturelle ; OPC=Ciment Portland Ordinaire).....	44
TABLEAU I-5 : Synthèse sur les quantités de lithium nécessaires à l'inhibition de la RAS, d'après Tremblay (2012).....	53
TABLEAU I-6 : Tableau récapitulatif des brevets existants sur l'utilisation du lithium dans les bétons à des fins de prévention de la RAS.	59
TABLEAU I-7 : Origine des déchets lithinifères et leur destination, d'après Ziemann et al. (2012).....	60
TABLEAU III-1 : Composition chimique du ciment utilisé.	77
TABLEAU III-2 : Proportion des types pétrographiques dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.	81
TABLEAU III-3 : Proportion des types pétrographiques dans la fraction 1/4mm de l'alluvion P.	81
TABLEAU III-4 : Composition modale de la fraction 1/4mm de l'alluvion P.....	85
TABLEAU III-5 : Composition chimique obtenue par FX du gneiss principal contenu dans l'alluvion P.	88
TABLEAU III-6 : Composition élémentaire obtenue par FX du granite contenu dans l'alluvion P.	93
TABLEAU III-7 : Composition chimique en éléments majeurs et en lithium des scories F et G obtenues par minéralisation.	102
TABLEAU III-8 : Réactivité (*) et abondance relative (✧) des formes de silice présentes dans le silex C, le calcaire siliceux T et l'alluvion P.....	106
TABLEAU IV-1 : Synthèse des valeurs de FMQ ₄ au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.....	111
TABLEAU IV-2 : Synthèse des valeurs de FMQ ₃ au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.....	112

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU IV-3 : Synthèse des valeurs de FMQ_0 au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.....	113
TABLEAU IV-4 : Synthèse des valeurs de la densité absolue au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.	114
TABLEAU IV-5 : Synthèse des valeurs de la densité absolue et du volume poreux au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.....	115
TABLEAU IV-6 : Synthèse des rapports Li/Na au seuil obtenus pour les différents paramètres chimiques et physiques étudiés et pour les cinq composés comparés.....	116
TABLEAU IV-7 : Valeurs des rapports Li/Na _{éq} au seuil, teneurs en Na ₂ O _{éq} et quantité de lithium correspondantes pour les formulations réactives de mortier C-2,8%, C-2,4%, C-2,0% et C-1,8%.....	121
TABLEAU IV-8 : Quantités de lithium nécessaires à l'inhibition de la RAS pour les trois granulats étudiés en pourcentage par rapport à la masse de ciment.	126

GLOSSAIRE

ATG : Analyse thermogravimétrique

C : Silex de Conchil le Temple

C-L/N/K-S-H : Silicate de calcium et lithium, sodium et potassium hydraté

C-S-H : Silicates de calcium hydratés

CEM : ciment contenant du clinker de type Portland, la classe I désigne le ciment Portland (OPC)

CV : Cendre Volante

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, spectroscopie à dispersion d'énergie

FS : Fumée de Silice

FX : Fluorescence des rayons X

HR : Humidité Relative

ICP-OES : *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*, spectrométrie d'émission optique à plasma induit

ICP-MS : *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*, spectrométrie de masse à plasma induit

LA-ICP-MS : *Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*, ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit

LHF : Laitier de Haut Fourneau

LPA : Lumière Polarisée Analysée

LPNA : Lumière Polarisée Non Analysée

Li/Na : Rapport élémentaire de lithium et sodium en solution

Li/Na_{éq} : Rapport élémentaire de lithium apporté par la solution de gâchage et de sodium équivalent dont une part est apportée par la solution de gâchage et l'autre part est apportée par le ciment (sous forme de sodium et de potassium)

MEB : Microscope Électronique à Balayage

MO : Microscope Optique

Na₂O_{éq} : sodium équivalent, désigne la quantité d'alcalins réactifs et prend en compte la présence de sodium et de potassium

NR : Non Réactif

OPC : *Ordinary Portland Cement*, ciment Portland ordinaire

P : Alluvion de Praz

PN : Pouzzolane Naturelle

PR : Potentiellement Réactif

PRP : Potentiellement Réactif à effet Pessimum

RAS : Réaction Alkali-Silice

RMN-MAS : Résonance Magnétique Nucléaire à rotation à angle magique (*Magic Angle Spinning*)

SCM : *Supplementary Cementitious Materials*

T : Calcaire siliceux du Tournaisis

ToF-SIMS : *Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry*, spectrométrie de masse à ionisation secondaire et temps de vol

INTRODUCTION

La réaction alcali-silice (RAS) est une réaction d'endommagement du béton qui a lieu entre les alcalins présents dans la solution interstitielle et certaines formes de silice réactives présentes dans les granulats, elle se déroule en présence de calcium (portlandite issue de l'hydratation du ciment) et d'une certaine humidité. Cette réaction interne au béton engendre, entre autres, le gonflement de ce dernier, sa fissuration et l'exsudation d'un gel à travers sa porosité. Cette réaction a été observée et identifiée entre 1935 et 1940 aux États-Unis (Stanton, 1940), il faudra cependant attendre la fin des années 70 pour constater la présence d'ouvrages atteints par la RAS en France, les ouvrages majoritairement touchés étant les barrages et les ponts.

La plupart des ouvrages diagnostiqués datent de la même époque : le début des années 70. Deux changements datant de cette époque peuvent expliquer ce phénomène : tout d'abord, l'ouverture de carrières afin de remplacer les ressources alluvionnaires réduites par une limitation du dragage en rivière, ainsi que des changements dans les procédés de fabrication du ciment pour des raisons de protection environnementale (Godart & Le Roux, 2008). L'utilisation de roches issues de carrières aurait alors augmenté la probabilité de bâtir des ouvrages avec des granulats réactifs et la modification des procédés aurait généré des ciments plus riches en alcalins, ce qui aurait conduit à favoriser la réaction.

Les recommandations faites par le LCPC (1994), bien qu'efficaces, défavorisent l'emploi de granulats dits « potentiellement réactifs ». En effet, employer de tels granulats implique de prendre des précautions qui peuvent être contraignantes. Seulement, aux vues des tonnages utilisés lors de la construction d'ouvrages de Génie Civil, le béton se doit de rester un matériau de construction de relativement bas coût, ce qui induit notamment que l'approvisionnement en matière première, comme les granulats, soit local, d'où la nécessité de devoir opérer avec des granulats réactifs.

L'utilisation de granulats réactifs implique donc l'utilisation de moyens de prévention de la réaction. Plusieurs de ces moyens existent déjà, ils consistent en une limitation des quantités d'alcalins dans une formulation donnée. Ceci peut être opéré de deux manières : en diminuant l'apport en alcalins dans la formulation, comme le rend possible l'utilisation de ciments à faible teneur en alcalins, ou en consommant les alcalins présents dans la formulation, c'est ce dont les additions minérales, souvent dénommées par le terme de SCM (*Supplementary Cementitious Materials*), sont capables de faire par le biais de la réaction pouzzolanique entre autres. Ces méthodes d'inhibition sont cependant, elles aussi, limitées ; en effet, l'approvisionnement en ces deux matériaux peut présenter les mêmes contraintes de distance entre le site de production et le chantier que pour les granulats : le ciment et les SCM étant utilisés en grande quantité, l'approvisionnement se doit d'être local, or les sources locales de ciment et de SCM ne fournissent pas nécessairement des matériaux de composition chimique adéquate.

Ceci explique l'intérêt de développer des moyens d'inhibition qui puissent être utilisés en présence de granulats réactifs ou de ciment riche en alcalins, et ce, en petites quantités, afin de limiter les coûts d'acheminement. Il s'agit donc de mettre en œuvre une démarche préventive. Dans le cadre d'un partenariat avec Holcim Suisse, l'intérêt a été porté sur les composés contenant du lithium. En effet, la capacité inhibitrice de ces composés est connue depuis les travaux de McCoy & Calwell (1951) ; de nombreuses études sur l'inhibition de la RAS ont depuis été réalisées, utilisant différents composés de lithium, dans des conditions expérimentales également diverses. Ces études ont globalement démontré l'efficacité du lithium à inhiber la RAS ; seulement, cette efficacité varie en termes de quantités nécessaires à introduire selon les paramètres expérimentaux et les matériaux utilisés. De plus, malgré tous les éléments de la littérature confirmant son efficacité, les mécanismes par lesquels agit le lithium pour inhiber la RAS sont encore mal connus.

Néanmoins, plusieurs hypothèses sont couramment avancées dans la littérature pour expliquer l'effet inhibiteur du lithium. Tout d'abord, la présence de lithium est soupçonnée d'être responsable d'une stabilisation de la silice, ce qui aurait pour conséquence de réduire la dissolution du réseau siliceux et ainsi limiter la dégradation du granulat réactif (Collins et al., 2004; Qi & Zi-yun, 2007; Tremblay et al., 2010). Ensuite, ce sont les produits de réaction formés en présence de lithium qui sont soupçonnés de jouer un rôle dans l'inhibition, soit en créant une barrière de protection autour des granulats, empêchant ainsi les ions hydroxydes de continuer leurs attaques sur le réseau siliceux (Mitchell et al., 2004; Feng et al., 2010a, 2010b; Leemann et al., 2014), soit en étant moins expansifs que ceux formés en l'absence de lithium (Mo & Fournier, 2007; Feng et al., 2010a). L'une des limitations à la compréhension des mécanismes d'action du lithium est, entre autres, la faible masse atomique du lithium qui rend ce dernier indétectable, à l'heure actuelle, par les techniques couramment utilisées et aisément accessibles dans le domaine des matériaux cimentaires comme la spectroscopie EDS.

Dans le cadre du partenariat industriel, les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont, dans un premier temps, attachés à évaluer l'efficacité du lithium sous plusieurs formes et sur différents granulats d'intérêt pour Holcim Suisse : le silex de Conchil le Temple (C), le calcaire siliceux du Tournaisis (T) et l'alluvion de Praz (P). C'est ainsi que cinq composés de lithium (hydroxyde, nitrate, chlorure, carbonate et sulfate de lithium) ont été testés en milieux réactionnels modèles (qui sont des milieux simplifiés permettant de simuler la RAS) afin de comparer les efficacités de chacun de ces composés à inhiber la RAS en présence du silex C. L'étude s'est ensuite intéressée à la capacité inhibitrice de l'hydroxyde de lithium en matrice cimentaire à l'aide de micro-mortiers (1x1x4cm) et de mortiers (4x4x16cm) ; dans ce dernier cas, l'étude a concerné les trois granulats fournis par les partenaires industriels.

L'utilisation de composés de lithium purs avait pour but d'instaurer des conditions expérimentales simples, afin de rendre l'interprétation du comportement inhibiteur du lithium la plus aisée possible. Cependant, le potentiel de deux déchets lithinifères à inhiber la RAS a également fait l'objet d'une étude préliminaire. Il s'agit de deux scories issues du recyclage de batteries au lithium, qui, de par leur contenu en cet élément,

pourraient constituer une source de lithium à bas coût et dont l'usage, à des fins d'inhibition de la RAS dans le domaine du Génie Civil, représenterait une voie de valorisation. Dans cet esprit, les deux scories ont été testées sous leur forme brute, c'est-à-dire telles qu'à la sortie de leur processus de production respectif, afin de ne pas leur imposer de traitements qui pourraient induire un coût supplémentaire à l'échelle industrielle.

Dans un second temps, les travaux de recherche ont été dirigés vers une amélioration de la compréhension des mécanismes d'inhibition mis en jeu en présence de lithium. Cette étude a été effectuée sur les mortiers dopés en hydroxyde de lithium et contenant le silex C. La caractérisation de ces éprouvettes de mortiers contenant différentes quantités de lithium a fait appel à plusieurs techniques, ces dernières répondant toutes au défi posé par la difficulté à détecter le lithium ; l'utilisation de telles techniques constitue l'originalité de cette thèse. Le premier point abordé était la localisation du lithium dans la matrice cimentaire ; la spectrométrie de masse de type ToF-SIMS a été employée à cette fin. L'étude s'est ensuite essayée à la quantification du lithium dans différents constituants de la matrice cimentaire grâce à la technique d'ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit (LA-ICP-MS). Pour finir, des premières analyses en résonance magnétique nucléaire du solide (RMN) ont été effectuées afin de détecter des changements d'environnement chimique pour les trois noyaux étudiés, le silicium ^{29}Si , l'aluminium ^{27}Al et le lithium ^7Li .

Ce rapport de thèse se décompose en cinq chapitres. Le premier est une synthèse bibliographique, élément indispensable à la connaissance et la compréhension des mécanismes de la RAS et de son inhibition. Cette synthèse est axée sur les moyens de prévention de la RAS et dresse l'état des connaissances concernant l'efficacité, les modes d'action et l'utilisation du lithium dans le cadre de l'inhibition de la RAS.

Le second chapitre présente les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques mis en œuvre afin d'étudier l'influence du lithium sur l'inhibition de la RAS et de caractériser les matériaux utilisés ou produits au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des matériaux utilisés au cours de cette thèse. Il revient rapidement sur les matériaux caractérisés au cours de travaux antérieurs, comme le silex C et le calcaire siliceux T (Bulteel, 2000; Monnin, 2005; Moundougou, 2010), mais s'attarde sur les matériaux caractérisés au cours de cette thèse : l'alluvion P et les deux scories lithinifères.

Le quatrième chapitre s'attache à évaluer l'efficacité des différents composés de lithium et des scories lithinifères à inhiber la RAS, et ce, par le suivi de paramètres physico-chimiques en milieu réactionnel modèle, ou par le suivi de l'expansion d'éprouvettes de micro-mortier et de mortier. L'étude de l'efficacité de l'hydroxyde de lithium, introduit via les solutions de gâchage, dans des formulations de mortier réalisées à l'aide des trois granulats fournis par Holcim Suisse y est présentée.

Le cinquième et dernier chapitre est dédié à la caractérisation des éprouvettes de mortier réalisées avec le silex C et contenant différentes quantités en hydroxyde de lithium. Cette caractérisation, réalisée à l'aide de plusieurs techniques (ToF-SIMS,

LA-ICP-MS et RMN), a pour but d'améliorer la compréhension des mécanismes d'action du lithium.

Ce rapport s'achève par une conclusion synthétisant les observations qui sont présentées dans ce rapport, ainsi que les perspectives dessinées par les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre couvre différents aspects de la réaction alcali-silice (RAS). Dans un premier temps, les paramètres influents, voire indispensables au déroulement de la RAS, seront présentés. Les mécanismes de réaction et de gonflement liés à la RAS seront ensuite expliqués. Une fois l'état de l'art sur la RAS dressé, l'intérêt sera porté sur l'inhibition de cette dernière par des additions minérales (SCM) et par le lithium, puisque l'utilisation de cet élément est au centre des travaux de recherche présentés dans ce rapport.

I. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RAS

Il est couramment admis que la RAS nécessite quatre éléments sans lesquels elle n'aurait pas lieu : de la silice réactive, des alcalins, du calcium et de l'eau, tous en quantités suffisantes. Cependant, la quantité en réactifs n'est pas le seul paramètre influençant la RAS. C'est ce qui sera démontré dans les paragraphes suivants. Un intérêt particulier sera tout d'abord porté sur la réactivité des granulats puisque cet élément permettra d'évaluer l'alcali-réactivité de l'alluvion P caractérisé au cours de cette thèse. L'influence de la quantité et de la nature des alcalins sera ensuite présentée. Le rôle et l'influence du calcium, puis ceux de l'humidité seront également discutés. Pour finir, les effets de la température sur la réaction seront abordés.

I.1. LES GRANULATS

La réactivité des granulats dépend de la nature de la silice qu'ils contiennent. Ce paragraphe s'attachera donc à décrire les différentes formes de silice responsables de la RAS.

I.1.1. Réactivité de la silice

I.1.1.1. Nomenclature de la silice

La silice désigne tous les composés de composition chimique SiO_2 , ces derniers peuvent cependant présenter diverses structures, comme l'illustre le *Tableau I-1* présentant les différentes formes de silice connues à ce jour. Le quartz α est le polymorphe de silice le plus abondant et représente entre 12 et 14% de la lithosphère

(Flörke et al., 2000). La silice peut également se trouver sous forme microcristalline^a ; ces formes microcristallines comprennent le micro-quartz, la calcédoine, la quartzine, l'opale-C et l'opale-CT (Flörke et al., 1991). Il est alors important de préciser que le terme opale désigne des matériaux hydratés et de cristallinité médiocre, voire amorphe. Ainsi, les opales peuvent être soit complètement amorphes, il s'agit alors des opales désignées par les termes opale-A, opale-AG et opale-AN, soit être microcristallines comme les opales C et CT dont les structures sont composées de cristobalite (opale-C) ou de cristobalite et trydimite (opale-CT), mais n'en reste pas moins très désordonnées. Quant à la calcédoine et la quartzine, il s'agit de deux formes microcristallines de quartz qui présentent l'aspect de fibres submicroniques. La calcédoine est couramment retrouvée dans les silex et les chailles, tandis que la quartzine se trouve principalement dans les agates (Flörke et al., 2000).

TABLEAU I-1 : Formes de silice, d'après Götze (2009).

Fomes cristallines de basse pression	Formes cristallines de haute pression	Phases amorphes
• Quartz α • Quartz β • Tridymite α • Tridymite β • Cristobalite α • Cristobalite β • Mélanophlogite • Moganite	• Kéatite • Coésite • Stishovite • Seifertite	• Lechatelierite • Opale

Toutes les formes de silice, à l'exception de la stishovite (forme de silice cristalline de haute pression), sont construites à partir d'une unité de base qui est le tétraèdre $\text{SiO}_{4/2}$ (Flörke et al., 1991). Le centre d'un tel tétraèdre est occupé par un atome de silicium et ses sommets par des atomes d'oxygène (*Figure I-1 a*). Les atomes d'oxygène peuvent, soit être liés à deux atomes de silicium et ainsi être au sommet de deux tétraèdres, il s'agit alors d'oxygènes pontants, soit être liés à un seul tétraèdre et ainsi être non-pontant. Un tétraèdre donné est alors désigné selon le nombre d'oxygènes pontants n qu'il possède en utilisant la notation Q_n , comme illustré par la *Figure I-1*. La liaison Si-O-Si est nommée liaison siloxane, tandis que lorsque les oxygènes non-pontants sont liés à un atome d'hydrogène, le groupement résultant, Si-O-H, est nommé silanol.

Cette nomenclature s'applique à toutes les formes de silice où le silicium occupe un site tétraédrique dans la structure, que ce soit la silice libre, comme les différentes formes cristallines et amorphes de la silice qui viennent d'être présentées - à l'exception de la stishovite dans laquelle le silicium occupe un site octaédrique (Flörke et al., 2000), mais aussi pour tous les silicates.

^a Le terme « microcristalline » est ici entendu dans le sens de la définition donnée par Flörke et al. (1991) : une structure polycristalline composée de cristaux individuels dont l'observation ne peut être faite sans le recours à des techniques de microscopie.

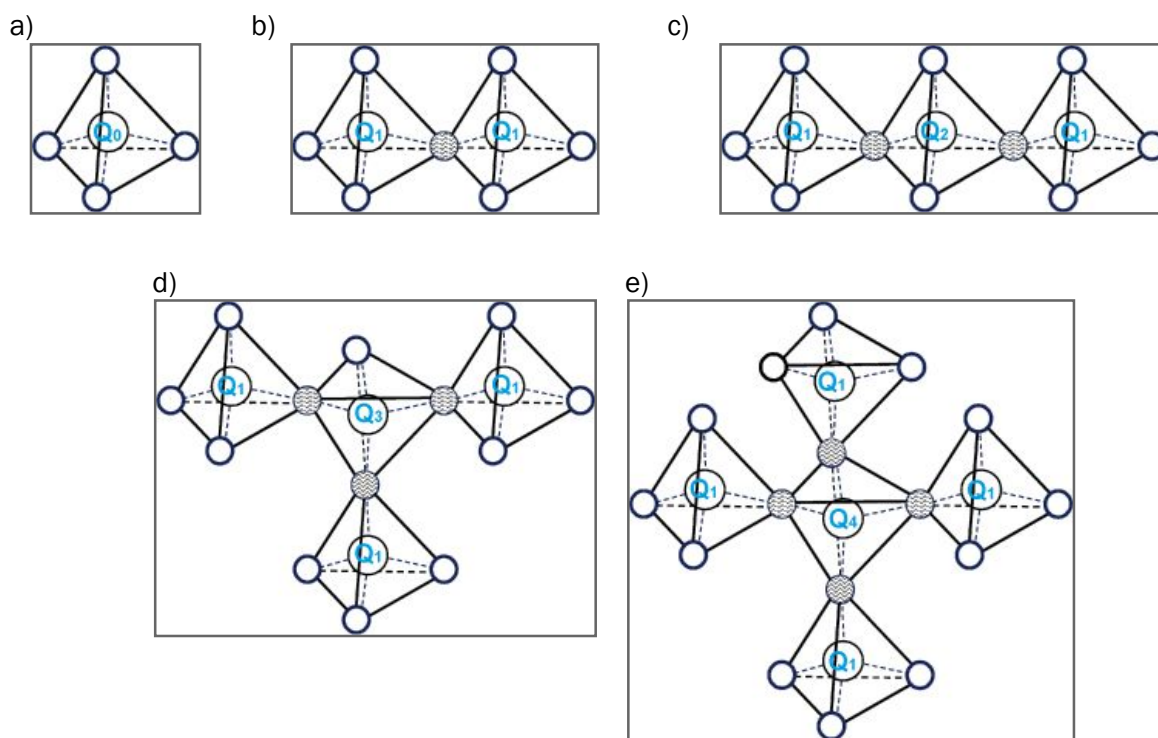


FIGURE I-1 : Connexions possibles entre les tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$ et exemple de tétraèdres a) Q_0 , b) Q_1 , c) Q_2 , d) Q_3 et e) Q_4 , d'après Moon et al. (2016).

1.1.1.2. Caractère amorphe et réactivité

La réactivité d'une forme de silice est communément associée à sa capacité à se dissoudre. Cette capacité est liée à l'énergie libre de Gibbs du composé ; en effet, plus cette dernière est faible, plus la solubilité de la silice est faible. D'après les données thermodynamiques recueillies, le quartz est le polymorphe de silice le moins soluble, donc le moins réactif, tandis que les verres de silice présentent la plus grande solubilité et donc, la plus grande réactivité (Robie et al., 1978). Cette tendance a été confirmée par des études mettant en lien cristallinité (quantifiée grâce à l'indice de cristallinité quartz défini par Murata & Norman (1976)) et expansion d'éprouvettes de mortier ou de béton (Wakizaka, 2000; McNally & Richardson, 2005; Mladenović et al., 2009). Bien que le lien entre cristallinité médiocre et expansion soit communément admis, il faut relativiser le lien entre indice de cristallinité quartz et expansion. En effet, ce dernier a été vivement critiqué, plusieurs auteurs mettant en évidence l'absence de corrélation simple et directe entre cet indice et l'expansion de mortiers et accusant ce dernier de ne pas refléter la cristallinité du quartz dans tous ses aspects, tels que la taille et la forme de ses cristallites, ainsi que ses micro-contraintes (Broekmans, 2004; Marinoni & Broekmans, 2013).

La longueur de la liaison Si-O et l'angle de la liaison Si-O-Si sont deux paramètres qui reflètent également la notion de désordre du réseau. Ainsi, la mesure des angles permet de classer les composés par degré de désordre. Grâce à leurs travaux en résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium, Couty & Fernandez (1996) ont montré que le quartz, polymorphe de silice de bonne cristallinité, possédait des angles de $144,7 \pm 0,7^\circ$ tandis que l'opale, forme de silice hydratée à la cristallinité médiocre,

possédait des angles de $152,6 \pm 6,9^\circ$. Il est donc communément admis qu'une faible ou une mauvaise cristallisation de la silice induit sa réactivité.

1.1.1.3. Réactivité du quartz

Du fait de sa bonne cristallinité, le quartz est le polymorphe de silice le plus résistant à l'altération. Cependant, la présence de défauts dans la matrice cristalline le rend sensible vis-à-vis de la RAS. En effet, chacun de ces défauts pourra constituer un site préférentiel pour l'attaque de la silice par la solution interstitielle alcaline. Les défauts du quartz peuvent être des déformations dues aux contraintes tectoniques subies par les roches concernées. Différents auteurs ont d'ailleurs mis en lien déformation des roches et expansions engendrées par ces dernières en matrice cimentaire (Monteiro et al., 2001; Leemann & Holzer, 2005; Wenk et al., 2008). Ces déformations peuvent mener à l'apparition d'une extinction ondulante dans les grains de quartz, à la génération de sous-grains, à la recristallisation des grains de quartz en des groupes de quartz de plus petites tailles (l'objectif de ce processus étant de réduire les contraintes internes des premiers) ou encore à l'apparition de micro-fractures dans la roche.

L'extinction ondulante est un faciès observable en microscopie optique qui reflète la présence de différents domaines aux propriétés optiques distinctes au sein du même cristal. Un temps considéré comme un paramètre quantitatif de l'alcali-réactivité sous la forme de l'angle d'extinction ondulante (Dolar-Mantuani, 1981), différents auteurs ont mis en évidence le manque de lien direct entre cet angle et l'expansion engendrée par la RAS en matrice cimentaire (Thomson & Grattan-Bellew, 1993; Monteiro et al., 2001). La présence de quartz à extinction ondulante dans une roche n'en reste pas moins un indicateur d'alcali-réactivité ; Gogte (1973) n'a d'ailleurs pu expliquer la réactivité de certaines roches que par la présence de ce type de quartz. Seulement, l'unique présence de quartz à extinction ondulante ne permet pas d'établir clairement la réactivité d'une roche (West, 1996).

Les contraintes internes des grains de quartz se manifestant par une extinction ondulante en microscopie optique sont rarement les seuls signes de déformation présents dans une roche. Ainsi, les quartz ayant atteint de faibles dimensions par génération de sous-grains ou recristallisation sont aussi responsables de la réactivité. En effet, la diminution de la taille des grains de quartz augmente la quantité de joints de grains ; or, les joints de grain sont des zones de grand désordre cristallin et constituent donc des sites préférentiels pour la RAS. Un lien direct a d'ailleurs été trouvé entre la surface totale de joints de grain présentés par les quartz dans différentes roches et les expansions des éprouvettes de mortier correspondantes (Wigum, 1995). De même, une relation a été établie entre surface spécifique des grains de quartz (paramètre intimement lié à la taille desdits objets) et expansion engendrée dans les éprouvettes de mortier contenant les roches correspondantes (Šachlová, 2013; Št'astná et al., 2015). Un autre paramètre reflétant la réactivité des joints de grains des espèces réactives est leur capacité à se dissoudre en milieu alcalin. Dans ce domaine, différents auteurs ont mis en évidence la dissolution préférentielle de la silice aux joints de grains des quartz, et ce pour divers types de roches (Kerrick & Hooton, 1992; Leemann & Holzer, 2005;

Šachlová et al., 2015). Les attaques alcalines sur différentes roches menées par Šachlová et al. (2016) ont par ailleurs montré que même les grains de quartz bien cristallisés étaient attaqués aux joints de grains. Pour finir, l'étude bibliographique réalisée par Alaejos & Lanza (2012), ainsi que leurs propres observations, indique que des dimensions de 60µm et inférieures font des cristaux de quartz des facteurs de réactivité importants. Ces observations sont d'ailleurs en concordance avec les recommandations de la RILEM AAR-1 (Sims & Nixon, 2003) qui préconisent la méfiance lorsqu'une roche contient des quartz crypto- et/ou microcristallins (respectivement décrits comme ayant des dimensions comprises entre 0 et 4µm, et 4 et 62µm).

I.1.2. Roches réactives et cinétique de réaction

En fonction des caractéristiques de la silice qu'elles contiennent, certaines roches peuvent s'avérer réactives. La liste des roches réactives dressée par Le Roux (1991) est reproduite dans le *Tableau I-2*. Elle indique les minéraux sensibles en milieu alcalin et récapitule les différentes formes réactives de silice évoquées précédemment (de faible cristallinité, déformée ou microcristalline) ; des feldspaths et des micas sont également cités dans cette catégorie. En effet, ces silicates sont également attaqués en milieu basique et sont capables de relarguer des ions alcalins en solution ; cet aspect sera abordé plus en détail dans un autre paragraphe (*cf. Chapitre I § I.2. Les alcalins – p.31*).

La texture des roches est également à prendre en considération lorsqu'il s'agit d'évaluer leur réactivité. En effet, la foliation que présentent certaines roches peut permettre à la solution alcaline environnante de s'infiltrer au cœur du matériau (Kerrick & Hooton, 1992; Monteiro et al., 2001; Ponce & Batic, 2006). De la même manière, les micro-fractures présentes dans les roches peuvent constituer des chemins privilégiés pour la diffusion de la solution interstitielle vers les zones réactives (Ponce & Batic, 2006; Velasco-Torres et al., 2010).

Selon les paramètres précédemment évoqués, les roches réactives peuvent présenter des cinétiques de réaction différentes. Une différence est généralement faite entre les roches à réaction rapide et celles à réaction lente. Jensen (2013) propose une division des roches réactives en trois catégories, faisant une distinction entre roches à réaction rapide et roches à réaction très rapide. Ces deux catégories de roches conduisant à des comportements similaires dans le béton ainsi que des faciès de dégradation semblables (selon l'auteur), la description qui suit englobe ces deux catégories en une seule : roches à réaction rapide. Les roches à réaction rapide, comme leur nom l'indique, ont pour caractéristique d'engendrer une expansion due à la RAS dans de courts délais. Elles sont constituées de roches magmatiques volcaniques, telles que les andésites, les basaltes et plus généralement, toutes les roches contenant de la silice amorphe ; de roches magmatiques plutoniques telles que les rhyolites et de roches sédimentaires telles que les calcaires siliceux et certains silex. Les faciès de réaction observés en microscopie sont la présence de produits de réaction amorphes ou parfois recristallisés présents dans des fissures au sein des grains réactifs et se propageant dans la pâte de ciment (Jensen, 2013).

Les roches à réaction lente présentent une expansion retardée dans le temps. Elles sont constituées de roches magmatiques plutoniques telles que certains granites, de roches sédimentaires telles que les quartzites, les grès, les siltstones, les grauwackes et autres roches argileuses et de roches métamorphiques telles que les phyllites, les gneiss, les mylonites, les cataclasites, les métarhyolites et certaines cornéennes. Les faciès de réaction observés dans ce type de roche sont similaires à ceux décrits plus haut, auxquels peut être ajoutée la présence de produits de réaction cryptocristallins dans les grains réactifs ainsi que celle d'une auréole de réaction autour des grains altérés (Jensen, 2013).

TABLEAU I-2 : Principales roches réactives et minéraux qui les constituent, d'après Le Roux (1991).

ROCHES		MINÉRAUX SENSIBLES EN MILIEU ALCALIN
MAGMATIQUES	Granites Granodiorites	Quartz à réseau déformé, présentant une extinction ondulante. Feldspaths altérés, joints de grains ouverts.
	Rhyolites Dacites Andésites Trachyandésites Basaltes	Présence de verres siliceux ou de verres basaltiques plus ou moins dévitrifiés, présence de tridymite, de cristobalite, d'opale.
	Obsidiennes Tufs volcaniques Rétinites	Verres riches en silice, plus ou moins dévitrifiés, souvent microfissurés.
MÉTAMORPHIQUES	Gneiss Micaschistes	Quartz à extinction ondulante. Micro quartz de seconde génération; joints de grains ouverts, minéraux feldspathiques et micacés altérés.
	Quartzites Cornéennes	Quartz associés à un ciment quartzeux et opalin. Présence de micro-quartz de seconde génération. Présence de phyllosilicates. Présence de quartz à extinction ondulante ou de quartz micro-fissurés.
SÉDIMENTAIRES	Grès Quartzites	Ciment siliceux mal cristallisé, joints de grains élargis.
	Grauwackes Siltites Schistes quartzeux	Minéraux phylliteux associés. Présence d'opale, de quartz microcristallins.
	Chailles Silex	Présence de calcédoine, d'opale.
	Calcaires Calcaires dolomitiques Dolomies	Présence de silice de type opale en micronodules ou diffuse en réseau, associée ou non à des sulfures sédimentaires et des phyllites

I.1.3. Granulométrie

L'influence de la granulométrie sur la RAS et son expansion est complexe et la littérature présente des résultats contradictoires. En effet, deux tendances contraires ont été mises en évidence : certains travaux ont montré une augmentation de l'expansion avec la réduction de la taille des granulats (Hobbs & Gutteridge, 1979; Zhang et al., 1999; Kuroda et al., 2004), tandis que d'autres ont montré que les particules de faibles diamètres n'engendraient pas d'expansion significative et qu'elles permettaient même de la diminuer (Guédon-Dubied et al., 2000; Poyet et al., 2007; Carles-Gibergues et al., 2008; Multon et al., 2008, 2010; Cyr et al., 2009a; 2009b). Ces deux tendances opposées peuvent être expliquées par des différences dans les conditions expérimentales appliquées, ainsi que les fractions granulométriques comparées et la nature du granulat étudié. Ce dernier point est d'ailleurs d'une grande importance puisque c'est bien la nature du granulat qui conditionne la plus ou moins grande réactivité de ses fines.

La réduction de l'expansion avec la réduction de la taille des particules de granulat réactif serait due à la réaction pouzzolanique qui aurait lieu lorsque les granulats sont réduits à l'état de fines (particules de diamètre inférieur à 80µm) (Moisson, 2005; Cyr et al., 2009a; 2009b; Multon et al., 2010). Moisson (2005) a d'ailleurs mis en évidence la diminution du rapport C/S des gels C-S-H formés, ainsi qu'une plus grande consommation des alcalins en présence de fines, ce qui correspond bien à la réaction pouzzolanique (*cf. Chapitre I § III.1.1. SCM et pouzzolanes : définition – p.43*). Ainsi, un matériau contenant de la silice réactive peut être considéré, selon sa granulométrie, soit comme une pouzzolane, soit comme un granulat réactif, c'est-à-dire soit comme un inhibiteur de RAS, soit comme un réactif participant à la réaction. La taille des particules est donc un paramètre d'une influence capitale sur la RAS.

I.2. LES ALCALINS

Les alcalins sont l'un des réactifs nécessaires à la RAS ; cependant, leur quantité n'est pas le seul paramètre à influencer la réaction. En effet, les différents alcalins n'ont pas les mêmes comportements vis-à-vis de la RAS ; c'est ce qui sera développé dans ce paragraphe.

I.2.1. Source des alcalins

La principale source d'alcalins est le ciment Portland lui-même puisqu'il en contient entre 0,2 et 1,1% (Folliard et al., 2006). Bien que ce pourcentage soit faible par rapport aux autres éléments que contient le ciment, la majeure partie de ces alcalins va se dissoudre et s'associer avec des ions hydroxydes donnant ainsi à la solution interstitielle un pH compris entre 13 et 14. La quantité d'alcalins que fournit le ciment à la réaction a un impact direct sur l'expansion engendrée par la RAS, comme le montre la

Figure I-2, donnant l'expansion d'un prisme de béton en fonction de la teneur en alcalins ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) du ciment.

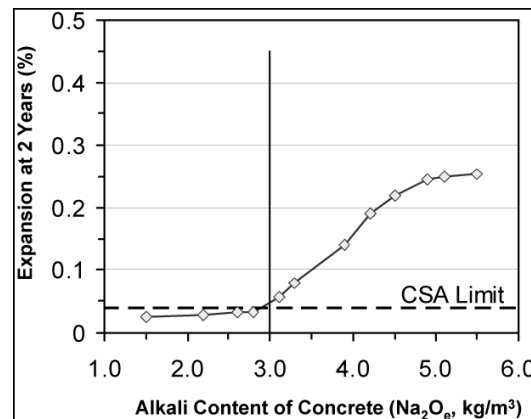


FIGURE I-2 : Expansion de prismes de béton après deux ans de cure à 38°C en fonction de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ du ciment utilisé, extrait de Folliard et al. (2006).

Les granulats utilisés pour la confection du béton sont également source d'alcalins susceptibles de participer à la RAS (Stark & Bhatti, 1986; Menéndez et al., 2016; Soares et al., 2016). En effet, il a été démontré que les feldspaths sont particulièrement susceptibles de relarguer des alcalins (van Aardt & Visser 1977a; van Aardt & Visser 1977b; van Aardt & Visser 1978; Bérubé et al. 2002; Constantiner & Diamond 2003; Leemann & Holzer 2005). Les micas pourraient également être responsables d'un relargage d'alcalins (Leemann & Holzer, 2005), ce qui peut expliquer l'augmentation des expansions d'éprouvettes de béton observée par Grattan-Bellew & Beaudoin (1980) avec l'ajout de ces minéraux aux formulations.

Une étude thermodynamique réalisée par Wang et al. (2008) a confirmé que la libération d'alcalins dépendait des minéraux en présence et qu'elle était soumise à différents paramètres tels que le rapport solution interstitielle/granat, le type d'alcalins déjà présent en solution, ainsi que le pH de la solution interstitielle. Cette étude suggère également que l'emploi d'un ratio E/C faible, ainsi que la limitation de la pénétration dans le béton d'eau en provenance de l'extérieur pourrait limiter le relargage d'alcalins par les minéraux.

Pour finir, la solution interstitielle peut être concentrée en alcalins grâce à des sources externes telles que l'eau de mer et les sels de déverglaçage. Les principaux sels de déverglaçage sont : les chlorures de sodium, de calcium et de magnésium, les acétates de calcium-magnésium, les acétates et les formates de potassium et sodium (Shi et al., 2009). En ce qui concerne le chlorure de sodium, une étude a montré que son utilisation pouvait contribuer à l'apport d'une quantité suffisante en alcalins pour engendrer la RAS dans des formulations non réactives du fait de leur faible teneur initiale en alcalins (Katayama et al., 2004) ; cependant l'apport de sodium n'est pas le seul responsable de la RAS puisque les ions chlorures vont également jouer un rôle en favorisant la dissolution de la silice (Giebson et al., 2016; Heisig et al., 2016). Quant à l'acétate et le formate de potassium, une étude indique également que l'apport

supplémentaire d'alcalins peut engendrer la RAS (Giebson et al., 2010).

I.2.2. Influence de la quantité d'alcalins et effet pessimum

La quantité d'alcalins contenue dans le ciment Portland est typiquement exprimée en teneur en oxyde de sodium équivalent, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$, dont la valeur est obtenue grâce à l'Équation I-1.

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658. \text{K}_2\text{O} \quad \text{I-1}$$

où $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ est le pourcentage massique en oxyde de sodium équivalent, Na_2O le pourcentage massique en oxyde de sodium et K_2O le pourcentage massique en oxyde de potassium.

Pour une quantité donnée en alcalins, il existe une teneur en silice réactive dite pessimale donnant lieu à une expansion maximale. La courbe d'expansion d'une éprouvette en fonction de la teneur en silice réactive se présente alors sous la forme d'une courbe passant par un maximum, comme illustrée par la *Figure I-3* : il s'agit de l'effet pessimum. En suivant l'expansion d'une matrice cimentaire en fonction de la quantité de silice réactive apportée par les granulats, Hobbs (1988) décompose l'effet pessimum en quatre zones :

- Zone A : les granulats contiennent peu de silice réactive, la réaction a donc lieu, mais n'a pas d'effets délétères sur l'éprouvette.
- Zone B : les alcalins sont en excès par rapport à la silice réactive, ainsi, plus il y a de silice disponible pour la réaction, plus le gonflement est important. L'éprouvette gonfle jusqu'à atteindre un maximum.
- Zone C : à partir du maximum de la courbe, la silice devient excédentaire par rapport aux alcalins. L'augmentation du taux de silice réactive augmente la capacité du milieu à neutraliser les alcalins sans effets délétères, c'est pourquoi l'expansion diminue jusqu'à atteindre un minimum.
- Zone D : la quantité de silice réactive est maintenant suffisante pour pouvoir neutraliser tous les alcalins présents ; aucune expansion n'est observée sur l'éprouvette.

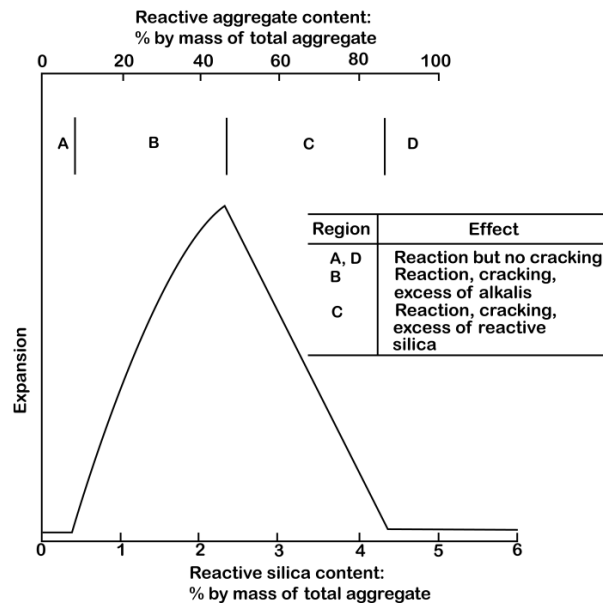


FIGURE I-3 : Illustration schématique de l'effet pessimum pour une teneur en alcalins de 6kg/m^3 , des rapports E/C de 0,4 et G/C de 2,75, d'après Hobbs (1988).

I.2.3. Influence de la nature des alcalins

Utiliser la teneur en oxyde de sodium équivalent $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ pour évaluer la quantité d'alcalins est un raccourci puisque cela implique que tous les alcalins ont le même comportement, les mêmes propriétés et les mêmes conséquences vis-à-vis de la RAS. Ceci n'est pas le cas, comme l'ont montré Leemann & Lothenbach (2008) grâce à une étude sur des bétons constitués de ciments ayant des teneurs $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ similaires mais des rapports K/Na différents : les compositions des solutions interstitielles et des produits de réaction, de même que les comportements expansifs diffèrent selon le rapport K/Na. D'autres auteurs ont également constaté des différences de comportement expansif selon les alcalins en présence et avaient pu mettre en évidence une tendance générale : le sodium conduirait à une expansion plus importante que le potassium (Oberholster & Davies, 1986; Lu et al., 2006a).

Selon Shomglin et al. (2003), les différences seraient dues aux rayons hydratés des cations en solution (*Tableau I-3*). Le rayon hydraté du sodium étant plus grand que celui du potassium, les produits de réaction contenant du sodium présenteraient une expansion plus importante que ceux contenant du potassium. Cette hypothèse prête à confusion puisqu'elle est contradictoire avec le comportement du lithium, qui possède le plus grand rayon ionique hydraté, mais dont la capacité à réduire et supprimer le gonflement dû à la RAS est connue (*cf. Chapitre I § IV. Inhibition de la RAS par le lithium – p.51*). Les différences entre les comportements expansifs engendrés par les alcalins restent donc encore mal comprises.

TABLEAU I-3 : Rayons ioniques et hydratés des trois premiers alcalins de la classification périodique (Shomglin et al., 2003).

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Rayon ionique (nm)	0,068	0,095	0,133
Rayon hydraté (nm)	0,38	0,36	0,33

I.3. LE CALCIUM

Le calcium est un réactif essentiel à la RAS puisque sans son intervention, cette dernière n'aurait pas lieu. Le calcium provient de la portlandite, elle-même issue de l'hydratation du ciment. Cette chaux originelle est donc liée à la RAS ; il a d'ailleurs été montré que pour des granulats réactifs, l'ajout de chaux dans une formulation augmente l'expansion (Bleszynski & Thomas, 1998). La chaux joue un double rôle puisqu'elle est un réservoir à ions hydroxyles responsables de l'attaque du réseau siliceux (Dent Glasser & Kataoka, 1981a; Prince & Perami, 1993), ainsi qu'un réservoir à ions calcium qui vont permettre la formation de produits de réaction de type C-N/K-S-H, ainsi que la restitution des ions alcalins Na et K par substitution de ces derniers dans les produits de réaction, les rendant ainsi disponibles à nouveau pour la réaction (Poole, 1992).

La consommation des ions hydroxyles et calcium par la RAS déplace l'équilibre de solubilité de la chaux conduisant cette dernière à se dissoudre afin de maintenir la solution saturée en portlandite. La quantité de chaux qu'un OPC (*Ordinary Portland Cement*, c'est-à-dire un ciment Portland classique) est capable de fournir est telle qu'elle est généralement considérée comme une source inépuisable de portlandite.

I.4. L'EAU

L'eau est d'une importance capitale pour la RAS puisqu'elle transporte les réactifs et participe à la formation des produits de réaction. Elle peut être endogène (eau apportée lors du gâchage) ou exogène (eau apportée par l'environnement extérieur à l'ouvrage tel que humidité et la pluie) ; les deux types d'eau participent à la réaction. L'eau, introduite lors du gâchage, qui n'est pas consommée par l'hydratation du ciment peut être en quantité suffisante pour alimenter la RAS et produire des expansions conséquentes sans apports extérieurs d'eau (Diamond et al., 1981; Larive et al., 2000). Dans le cas des essais de Diamond et al. (1981) et ceux de Larive et al. (2000), les cylindres de béton étudiés étaient respectivement enveloppés dans un polymère ou de la feuille d'aluminium afin de retenir l'eau interne tout en empêchant l'eau externe de pénétrer. Cependant, dans des conditions normales d'utilisation, les bétons sont directement en contact avec le milieu extérieur. C'est alors l'humidité relative qui joue un rôle primordial dans le développement de la réaction. De nombreux auteurs ont d'ailleurs

mis en évidence l'existence d'un taux seuil d'humidité relative en dessous duquel aucun gonflement n'est observé (Nilsson, 1983; Olafsson, 1986; Ludwig, 1989). Selon Olafsson (1986), ce taux seuil serait dépendant de la température et pour des températures comprises entre 20 et 24°C, il est estimé entre 80 et 85% (Olafsson, 1986; Ludwig, 1989; Stark, 1991).

Le gonflement est intimement lié à l'absorption d'eau. En effet, il a été observé que plus des cylindres de béton absorbaient d'eau (l'absorption d'eau étant caractérisée par une prise de masse), plus leur expansion était grande (Larive et al., 2000; Poyet, 2003). L'absorption d'eau est bien évidemment liée à l'humidité relative et elle sera d'autant plus importante que l'écart entre l'humidité relative extérieure et l'humidité interne du béton étudié sera grand.

I.5. LA TEMPÉRATURE

L'action de la température sur la RAS ne se résume pas à un effet cinétique (c'est-à-dire à une augmentation de la vitesse d'expansion avec la température). En effet, il a été constaté que l'augmentation de la température entraînait la diminution de l'expansion maximum ; ce phénomène a été observé pour des essais à des températures de 38 et 60°C (Folliard et al., 2004; Moundoungou, 2010) de même qu'entre 20 et 40°C (Diamond et al., 1981). De nombreux auteurs expliquent ce phénomène par le séchage du matériau à plus haute température (Larive, 1997; Folliard et al., 2004; Fournier et al., 2004; Ideker et al., 2006), c'est-à-dire la perte d'eau interne qui, comme vu au paragraphe précédent, est un élément essentiel au développement de la RAS. L'augmentation du relargage des ions alcalins et hydroxyles sous l'effet de la température a également été incriminée (Folliard et al., 2004; Fournier et al., 2004; Ideker et al., 2006; Lindgård et al., 2013). Guðmundsson & Ásgeirsson (1975) expliquent ce phénomène par la différence de cinétique entre la RAS et le développement de la résistance du matériau. De plus, la plus grande fluidité du gel formé par la réaction à plus haute température conduirait à une expansion de moindre amplitude. Urhan (1987) propose qu'à partir de 40°C, une compétition entre la dissolution de la silice des granulats et la formation du gel ait lieu. La formation du gel serait favorisée par l'augmentation de la température et ce dernier constituerait une barrière autour des grains empêchant les ions hydroxyles de poursuivre leur attaque du réseau siliceux. Finalement, Moundoungou (2010) invoque une compétition entre neutralisation des alcalins par les défauts silanols que contient la silice et attaque du réseau siliceux. À plus haute température, le mécanisme de neutralisation des alcalins prendrait le dessus sur la réaction, engendrant ainsi une diminution de l'expansion entre 38 et 60°C. L'action de la température serait donc responsable d'un changement de mécanisme de la réaction.

I.6. SYNTHÈSE

La revue de littérature sur la réactivité des granulats a permis de mettre en évidence que les formes de silice présentes dans les granulats ne sont pas l'unique paramètre à prendre en compte lors de l'évaluation de la réactivité des roches utilisées. En effet, la texture et le contexte géologique dont les roches sont issues ont également un impact sur leur réactivité. En ce qui concerne les alcalins, il a été montré que leur quantité seule ne permettait pas de comprendre la RAS et ses conséquences dans leur globalité puisque la nature même des alcalins a une grande influence sur la réaction. Puis, le calcium s'est révélé être un ingrédient essentiel à la réaction qui, contrairement aux autres éléments, se présente toujours en quantité considérée comme illimitée. Le réactif final nécessaire à la RAS est l'eau, les matrices cimentaires devant évoluer dans des conditions permettant à leur humidité relative interne d'être supérieure ou égale à 80%. Pour finir, la température joue également un rôle important sur la RAS puisqu'elle peut induire des comportements très différents de ceux à température ambiante.

II. MÉCANISMES DE RÉACTION ET DE GONFLEMENT

Ce paragraphe présentera les mécanismes de réaction et de gonflement de la réaction alcali-silice.

II.1. MÉCANISMES RÉACTIONNELS

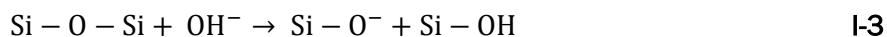
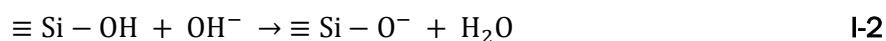
Les mécanismes de réaction proposés par la littérature peuvent être divisés en deux catégories : les mécanismes topochimiques, qui font état d'une réaction hétérogène à l'interface solide (silice réactive) – liquide (solution interstitielle) et les mécanismes de dissolution – précipitation, encore appelés mécanismes trans-solution, qui traduisent une réaction homogène se déroulant uniquement dans la phase liquide.

II.1.1. Mécanismes topochimiques

II.1.1.1. Mécanisme proposé par Dent Glasser & Kataoka

Selon Dent Glasser & Kataoka (1981a), lorsque de la silice réactive est mise en présence d'hydroxyde de sodium (ou de potassium), les réactions suivantes se produisent simultanément :

- (1) Les groupements silanols, présents en surface du granulat, réagissent avec les ions hydroxyles de la solution selon l'Équation I-2. De la même manière, les liaisons siloxanes Si-O-Si sont attaquées par les ions hydroxyles (Équation I-3).



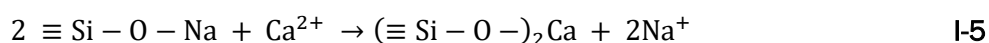
- (2) Les ions sodium (ou potassium) présents en solution neutralisent la charge négative créée en surface du granulat lors de l'étape (1) selon l'Équation I-4 :



Ce mécanisme ne fait pas intervenir le calcium, les auteurs considérant que ce dernier joue un rôle mineur dans l'attaque initiale de la silice réactive. Selon eux, les ions calcium ne feraient que réagir avec le gel silico-alcalin formé (Dent Glasser & Kataoka, 1981b). Les propositions de mécanisme qui ont succédé à celle de Dent Glasser & Kataoka font toutes intervenir le calcium.

II.1.1.2. Mécanisme proposé par Poole

Le mécanisme proposé par Poole (1992) repose sur celui de Dent Glasser & Kataoka (1981a), à la différence que ce dernier fait intervenir le calcium et insiste sur l'importance de la chaux dans le déroulement de la réaction. En effet, les ions calcium fournis par la chaux auraient la capacité de se substituer aux ions alcalins dans les produits de réaction formés, ce qui permettrait donc aux alcalins d'être à nouveau disponibles pour la RAS (Équation I-5). De plus, la chaux étant un réservoir inépuisable à ions hydroxyles (Équation I-6), l'attaque du réseau siliceux est entretenue.



D'après Poole, la diffusion des ions calcium à l'intérieur du granulat serait plus difficile que celle des ions alcalins de par leur plus grand rayon ionique hydraté. Ainsi, il faut que le réseau siliceux du granulat soit dans un état de dégradation avancé avant que les ions calcium ne puissent y pénétrer et y substituer les ions alcalins.

II.1.1.3. Mécanisme proposé par Wang & Gillott

Le mécanisme de Wang & Gillott (1991) est similaire à celui proposé par Poole (1992) à la différence qu'il fait intervenir les ions calcium dès les premières étapes de la réaction. Ce mécanisme se décompose en quatre étapes schématisées dans la Figure I-4.

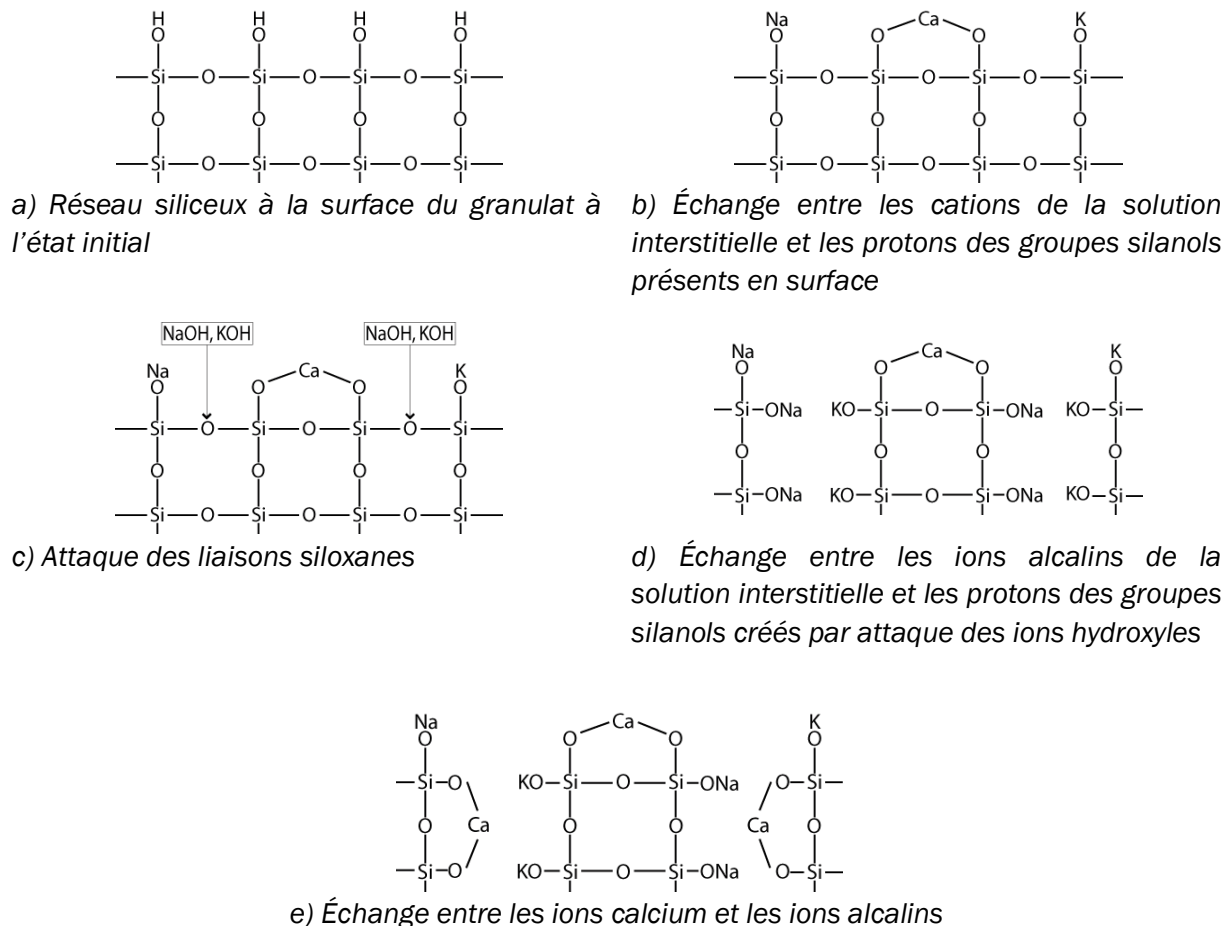


FIGURE I-4 : Schéma du mécanisme réactionnel, d'après Wang & Gillott (1991).

Lors de l'étape d), les ions alcalins seraient majoritaires, les ions calcium étant peu disponibles du fait de la plus faible solubilité de la portlandite par rapport à celle des hydroxydes alcalins et de leur plus grand rayon hydraulique. Au cours de l'étape e), les ions calcium prendraient la place des ions alcalins, les rendant ainsi disponibles pour de nouvelles réactions. L'échange entre les ions calcium et alcalins serait rendu possible par la plus forte énergie électrostatique de la liaison Ca-O par rapport aux liaisons Na-O ou K-O.

II.1.2. Mécanisme trans-solution

L'approche mécanistique de Dron & Brivot (1992, 1993) repose sur le concept de processus réactionnel trans-solution ; ainsi, la RAS impliquerait des réactions topochimiques et des réactions entre les ions en solution. La rupture des liaisons siloxanes par attaque des ions hydroxydes fait partie du processus topochimique. Ces ruptures de liaisons s'accompagneraient d'une chimisorption des ions alcalins. Le gel de silice ainsi formé serait partiellement soluble, c'est pourquoi la couche limite à l'interface granulat-solution serait vite saturée, ce qui permettrait la diffusion des ions silicates en direction de la solution interstitielle. De la même manière, la solution qui entoure les particules de portlandite serait saturée en ions calcium, c'est pourquoi ces derniers

diffuseraient dans la solution interstitielle vers les zones de plus faibles concentrations. La rencontre des silicates et des ions calcium dans un milieu riche en alcalins conduirait à la précipitation de gels hydratés de composition C-N/K-S-H. Ces produits de réaction étant relativement insolubles, les concentrations en ions calcium et silicates diminueraient localement, créant ainsi des gradients de concentration qui entretiendraient la diffusion des espèces ioniques en solution.

II.2. MÉCANISMES DE GONFLEMENT

II.2.1. Pression osmotique ou pression d'imbibition

D'après Dent Glasser (1979), le gonflement serait lié à un phénomène osmotique qui repose sur la différence de potentiel chimique entre le liquide ayant pénétré dans le gel formé par la RAS et le liquide environnant (c'est-à-dire la solution interstitielle). Le potentiel chimique de la solution absorbée par le gel serait plus faible que celui de la solution interstitielle, cette différence entraînerait le drainage de la solution interstitielle vers l'intérieur du gel par un phénomène d'osmose. Le gel absorberait alors de plus en plus de liquide ce qui conduirait à son gonflement, d'où le nom également de pression d'imbibition ; la distinction entre pression d'imbibition et pression osmotique étant purement formelle (Diamond, 1989).

Ce phénomène ne nécessite pas la présence d'une membrane semi-perméable comme le suggère l'osmose classique ; ici, la séparation entre les milieux de potentiels chimiques différents serait assurée par le gel qui est insoluble dans la solution interstitielle.

Cette théorie ne fait cependant pas l'unanimité. En effet, Larive et al. (2000) ont estimé que ce mécanisme n'était pas la cause majeure du gonflement. Il a également été montré que des gels synthétiques de compositions diverses n'étaient pas tous capables de fournir des pressions de gonflement suffisantes pour avoir des effets délétères dans un béton (Struble & Diamond, 1981).

II.2.2. Double couche électrique

Un modèle qui repose sur les concepts liés aux propriétés de surface et de changement de volume des systèmes colloïdaux a également été proposé pour expliquer le gonflement dû à la RAS (Prezzi et al., 1997). Au cours de la réaction, la solution interstitielle fortement alcaline attaquerait les granulats réactifs, conduisant à la dissolution de la silice qui se retrouverait alors en solution sous forme de silicates. Les ions sodium et potassium diffuseraient donc vers ces particules de silicate pour neutraliser leur charge négative. Ainsi, la concentration en cations autour des particules augmenterait au cours du temps, de la même manière que l'épaisseur de la double couche électrique ; en revanche, les forces de répulsion qu'elle engendrerait, elles, diminueraient. Au fur et à mesure de leur production, les particules de silicate

s'approcheraient les unes des autres jusqu'à atteindre une distance où les forces de van der Waals sont plus fortes que les forces répulsives, donnant ainsi naissance à un gel.

Ce gel hygroscopique absorberait l'eau disponible dans le milieu sous forme de monocouches à sa surface. Des monocouches d'eau successives s'accumuleraient donc à la surface des particules, augmentant la distance entre celles-ci. À partir d'une certaine distance entre les particules, les forces de répulsion redeviendraient plus fortes que les forces de van der Waals, le système connaîtrait alors une expansion.

II.2.3. Pression de cristallisation

Pour Dron (1990), l'expansion serait due à la formation du produit de réaction. En effet, la naissance à l'état solide du gel s'accompagne d'une pression nommée pression de cristallisation P qui s'exprime selon l'Équation I-7. Ainsi, le gonflement se manifesterait pour des systèmes hors équilibre (c'est-à-dire pour : $\Delta G \neq 0$).

$$P = \frac{-\Delta G}{V^*} \quad \text{I-7}$$

où ΔG est la variation d'enthalpie libre associée à la précipitation et V^* le volume molaire du solide précipité.

II.2.4. Bilan de matière des flux entrant et sortant d'un granulat

Le mécanisme proposé par Chatterji et al. (1988) repose sur le bilan de matière des éléments entrant et sortant pour un granulat donné. D'après les auteurs, les ions hydroxydes, alcalins et calcium pénétreraient dans le granulat dans un ordre défini par leur rayon hydraté. Ces ions entrants seraient responsables de l'attaque du réseau siliceux, ouvrant ainsi la structure et favorisant la diffusion des réactifs à l'intérieur du granulat. La découpe du réseau par ces ions entrants libérerait de la silice qui serait en quelque sorte « détachée » de son granulat d'origine. Cette dernière serait capable de migrer hors de son site initial : elle pourrait soit quitter le granulat, soit migrer à un autre endroit à l'intérieur de ce dernier. Le gonflement aurait lieu lorsque la quantité de matière entrant dans le granulat (ions et molécules d'eau) est supérieure à la quantité sortante (silice).

II.2.5. Barrière de diffusion

Selon Ichikawa & Miura, les forces d'expansion seraient dues à la formation d'une barrière de diffusion autour des granulats (Ichikawa & Miura, 2007; Ichikawa, 2009). Cette barrière serait générée par la réaction entre le gel silico-alcalin formé autour d'un grains réactifs au cours de la RAS et les ions calcium en solution. Les produits de réaction ainsi obtenus seraient insolubles et rigides (bien plus durs que la pâte de ciment

et que la zone du granulat affectée par la RAS). La barrière de réaction agirait comme une membrane semi-perméable permettant la pénétration des alcalins dans le granulat, mais ne permettrait pas au gel de diffuser dans la solution interstitielle. Le gel silico-alcalin serait donc produit à l'interface granulat-barrière et y resterait confiné. Son accumulation donnerait naissance à une pression responsable du gonflement qui, lorsqu'elle atteint une valeur critique caractéristique du granulat, causerait sa fissuration ainsi que la fissuration de la pâte de ciment environnante.

II.2.6. Gonflement structural

Le gonflement structural est l'hypothèse selon laquelle le gonflement dû à la RAS résulte de l'augmentation de volume des granulats constituant le squelette granulaire du matériau. Cette augmentation de volume des granulats serait due à des changements de structure au sein de ces derniers lors de la réaction.

Selon Riche (2003), la transformation des tétraèdres Q_4 (silice saine) en Q_3 (silice altérée) dans les granulats serait à l'origine du gonflement, les Q_3 occupant un plus grand volume que les Q_4 . Cette transformation se traduirait par une variation de densité absolue et de volume poreux. Le changement de volume absolu a d'ailleurs été quantifié pour des mortiers dont le squelette granulaire était constitué de silex ; il a été estimé à $8\text{mm}^3.\text{mmol}^{-1}$ (Garcia-Diaz et al., 2006). Lors d'essais en milieu réactionnel modèle sur deux calcaires siliceux différents, Monnin (2005) a trouvé un changement de volume absolu du même ordre de grandeur ($9\text{mm}^3.\text{mmol}^{-1}$).

II.3. SYNTHÈSE

L'état de l'art dressé sur les mécanismes de réaction et de gonflement a mis en lumière la complexité de la réaction. Bien que les mécanismes réactionnels soient divisés en deux catégories, les mécanismes topo-chimiques ou trans-solution, il font preuve d'un certain consensus et sont assez similaires : ils font intervenir en premiers lieux les ions hydroxyles pour assurer la découpe du réseau siliceux, puis les ions alcalins pour compenser les charges négatives ainsi créées (en accordant une plus ou moins grande importance au rôle que joue le calcium dans le processus), jusqu'à formation d'un produit de réaction de type C-N/K-S-H. Quant aux mécanismes de gonflement, ils sont particulièrement divers.

Il est possible que, des différents mécanismes proposés par la littérature, qu'ils concernent le déroulement de la réaction ou le gonflement qui en résulte, plusieurs aient lieu au sein des bétons affectés. Néanmoins, la prédominance d'un mécanisme sur un autre n'a pas été établie.

III. INHIBITION DE LA RAS À L'AIDE D'ADDITIONS MINÉRALES

L'inhibition de la RAS peut s'effectuer à l'aide d'additions minérales. Dans cette partie, seront présentées quelques additions dont l'efficacité à inhiber la RAS a été démontrée, ainsi que les mécanismes par lesquels elles agissent.

III.1. QUELQUES ADDITIONS MINÉRALES COURANTES

III.1.1. SCM et pouzzolanes : définition

Certaines additions minérales possédant des propriétés hydrauliques intrinsèques ou des propriétés hydrauliques en présence de chaux sont connues pour leur capacité à inhiber la RAS. Ces matériaux se retrouvent souvent désignés par le terme de SCM (*Supplementary Cementitious Material*) dans la littérature scientifique anglophone. Dans le cas particulier où les propriétés hydrauliques se développent en présence de chaux, il s'agit alors de matériaux pouzzolaniques. Des études bibliographiques détaillées sur les SCM, leurs compositions chimiques, leurs mécanismes d'hydratation et les propriétés mécaniques qu'ils induisent dans les bétons peuvent être trouvées dans divers ouvrages et revues (Lothenbach et al., 2011; Siddique & Khan, 2011; Snellings et al., 2012; Juenger & Siddique, 2015).

Les pouzzolanes sont une famille de matériaux définis comme étant « siliceux ou siliceux et alumineux ne possédant pas ou peu de propriétés cimentaires intrinsèques mais qui, sous une forme finement divisée et en présence d'humidité, sont capables de réagir chimiquement avec l'oxyde de calcium à température ambiante pour former des composés possédant des propriétés cimentaires » (ASTM C125-13, 2013). Parmi ces matériaux, une distinction est faite entre pouzzolanes naturelles et artificielles mais cette distinction est floue et varie selon les auteurs. Au-delà de cette indécision concernant la nomenclature, il est à noter que les pouzzolanes naturelles sont majoritairement composées de matériaux d'origine volcanique (et plus minoritairement de terres de diatomées) et que les pouzzolanes artificielles regroupent principalement des sous-produits industriels (comme les cendres volantes et les fumées de silice).

La réaction pouzzolanique est proche de la réaction alcali-silice mais se déroule sur une période de temps plus courte et n'engendre pas d'effets délétères. Différents auteurs (Urhan, 1987; Xu et al., 1995) ont décrit cette réaction par l'Équation I-8 :



Les C-S-H formés en présence de matériaux pouzzolaniques présentent des rapports molaires C/S plus faibles que ceux issus de l'hydratation du ciment Portland seul. Le *Tableau I-4* fournit quelques exemples de la diminution de C/S pour des pâtes de ciment, mortiers et bétons contenant des cendres volantes ou des fumées de silice.

TABLEAU I-4 : Synthèse des rapports C/S de C-S-H formés en présence de SCM fournis par la littérature (CV=Cendre Volante ; FS=Fumée de Silice ; PN=Pouzzolane Naturelle ; OPC=Ciment Portland Ordinaire).

Référence	C/S	Formulation	Conditions opératoires
Rayment (1982)	1,71	OPC	Matériau : pâte de ciment Conservation : 20 °C, 100% HR Durée : 8 jours
	1,55	20% CV	
Duchesne & Bérubé (1995)	2,05	OPC	Matériau : béton Conservation : 38 °C, 100% HR Durée : 3 ans
	1,24	10% FS-A	
	1,46	10% FS-B	
	1,35	40% CV-A	
	1,44	40% CV-B	
	1,43	40% CV-C	
Monteiro et al. (1997)	0,61	OPC	Matériaux : mortier Conservation : immersion dans une solution alcaline à 80 °C Durée : 30 jours
	0,45	25% PN	
	0,50	25% CV	
Shehata et al. (1999)	1,93	OPC	Matériau : pâte de ciment Conservation : 23 °C Durée : 2 ans
	1,73	25% CV-A	
	1,67	25% CV-B	
	1,62	25% CV-C	
	1,75	25% CV-D	
	1,82	25% CV-E	
Aquino et al. (2001)	1,28	OPC	Matériau : mortier Conservation : immersion dans une solution alcaline à 80 °C Durée : 14 jours
	0,64	10% FS	
Wei et al. (2006)	1,48	OPC	Matériau : micro-mortiers Conservation : immersion dans une solution alcaline à 80 °C Durée : 91 jours
	1,11	30% CV	
	0,67	45% CV	

III.1.2. Fumées de silice

La fumée de silice se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules contenant majoritairement de la silice, mais aussi des impuretés en quantités variables (principalement des oxydes de calcium, aluminium, sodium ou potassium). La fumée de silice est un produit amorphe issu de la réduction du quartz par apport de carbone dans un four à arc. Ce procédé est utilisé pour la production du silicium et des alliages de ferrosilicium.

La norme européenne AFNOR NF EN 13 263-1 (2009), qui définit la composition chimique et les propriétés physiques nécessaires aux fumées de silice pour pouvoir être utilisées dans la confection de bétons, distingue deux classes de fumée de silice : la classe 1, où la silice doit représenter plus de 85% de la masse totale de l'échantillon et la classe 2, où la silice doit représenter entre 80 et 85% de la masse totale. La même norme impose aux fumées de silice une surface spécifique comprise entre 15 et 30m²/g - cela représente une surface environ cent fois plus grande que celle d'un ciment Portland.

Les fumées de silice détiennent leur caractère pouzzolanique de par leur forte teneur en silice amorphe, leur grande surface spécifique, ainsi que leur finesse (typiquement 0,1µm (Boddy et al., 2003)). Leur utilisation dans les bétons a été reconnue à partir des années 80, suite à un travail important de R&D qui avait pour but de valoriser ce matériau qui était jusqu'alors considéré comme un déchet (Bredy Tuffe et al., 2011).

III.1.3. Cendres volantes

Les cendres volantes ont également vu leur statut de déchet se changer en celui de sous-produit industriel. Ces dernières sont utilisées dans l'industrie du BTP depuis les années 60, elles étaient jusqu'alors stockées faute de filières de valorisation. Aujourd'hui, les cendres volantes utilisées dans la construction sont aussi bien issues de la production récente que des stocks anciens et sont, en grande majorité, consommées par les fabricants de bétons et les cimentiers (Rossi et al., 2010).

Les cendres volantes proviennent des centrales thermiques et sont produites lors de la combustion du charbon. Il en existe plusieurs types dont les caractéristiques dépendent du mode de production (type de chaudière et nature du combustible entre autres); cependant la norme européenne AFNOR NF EN 450-1 (2012) définit la composition chimique et les propriétés physiques des cendres volantes destinées à être utilisées dans les bétons : les cendres volantes doivent être composées, au minimum, de 70% en masse de silice, d'alumine et d'oxyde de fer et la teneur en Na₂O_{eq} ne doit pas excéder 5%.

Aux vues de l'utilisation très fréquente de ces notations dans la littérature scientifique, il semble important de préciser que l'Agence Américaine de Normalisation (ASTM) divise les cendres volantes en deux classes : la classe F et la classe C (ASTM C618-12, 2012). Cette division s'opère au niveau de la composition chimique, la classe F contenant des cendres dont les teneurs en oxydes de silicium, aluminium et fer sont

supérieures à 70% et la classe C dont les teneurs en ces oxydes sont comprises entre 50 et 70%. La classe C présente typiquement des teneurs en chaux plus importantes que la classe F. Ces différences de compositions entre les cendres s'expliquent par la diversité des combustibles employés pour leur production.

En ce qui concerne les propriétés physiques, la finesse des cendres donne naissance, dans la norme européenne, à deux catégories de matériaux : la classe N dont le refus au tamis de 45 μ m ne dépasse pas 40% en masse et la classe S dont le refus ne dépasse pas 12% en masse (AFNOR NF EN 450-1, 2012). De manière générale, la granulométrie des cendres volantes est comprise entre 0,5 et 315 μ m et leur surface spécifique entre une valeur légèrement supérieure à 0,2 (c'est-à-dire proche de la surface spécifique d'un OPC) et 1m²/g (soit un ordre de grandeur de plus par rapport à un OPC (Rossi et al., 2010)). Tout comme les fumées de silice, les cendres volantes détiennent un caractère pouzzolanique de par leur composition ainsi que leur finesse.

III.2. RÉDUCTION DE L'EXPANSION PAR LES ADDITIONS

L'efficacité des fumées de silice à inhiber la RAS est couramment admise (Durand et al., 1990; Bérubé & Duchesne, 1993; Gudmundsson & Olafsson, 1999), cependant ces dernières peuvent également avoir l'effet contraire à celui escompté, c'est-à-dire une augmentation de l'expansion due à la RAS et non sa diminution (Bérubé & Duchesne, 1993; Duchesne & Bérubé, 1994a). Ce phénomène serait dû à la présence d'agglomérats de particules dont le diamètre imposant ferait perdre son caractère pouzzolanique à cette addition (Diamond, 1997).

La composition des fumées de silice a son importance. En effet, il a été montré que plus les fumées étaient riches en silice, plus elles étaient efficaces pour inhiber la RAS (Boddy et al., 2003). De plus, l'ajout de fumées dans une formulation peut présenter un effet pessimum (Bérubé & Duchesne, 1993). Durand et al. (1990) ont, quant à eux, trouvé un lien de proportionnalité entre la réduction de l'expansion et la quantité de fumées de silice.

L'efficacité des cendres volantes à inhiber la RAS est également admise (Shehata & Thomas, 2000; M. Thomas et al., 2011; Shafaatian et al., 2013; Yıldırım & Sümer, 2014). Il semblerait cependant que les cendres de classe C soient moins efficaces que celles de classe F, c'est-à-dire que les premières doivent être ajoutées en plus grande quantité pour arriver au même résultat qu'avec ces dernières (Shehata & Thomas, 2000; Shafaatian et al., 2013).

De plus, leur efficacité est conditionnée par le taux d'alcalin Na₂O_{eq} dans le béton : Shayan et al. (1996) ont ainsi pu estimer que, dans le cas particulier de leurs essais, à un taux d'alcalin de 12,5kg/m³, les cendres volantes ne faisaient que retarder l'expansion due à la RAS. Cet effet retardateur pouvait durer d'une à plusieurs années. En revanche, pour un taux Na₂O_{eq} de 6,9kg/m³, les cendres volantes éliminent complètement l'expansion sur le long terme (six ans pour cette expérience). Pour des

taux $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ plus faibles (compris entre 4 et 6 kg/m^3), Sibbick & Page (1995) ont montré que l'efficacité des cendres volantes était plus marquée pour les taux $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ les plus élevés. Ils ont aussi noté que dans des milieux faiblement concentrés en alcalin (dans le cadre de leur étude, 3 kg/m^3), l'ajout de 25% de cendres volantes pouvait même augmenter l'expansion induite par la RAS, les expansions obtenues restant cependant inférieures au seuil admis.

Pour finir, une faible expansion en présence de cendres volantes ne signifie pas que la RAS a eu lieu en faible mesure. En effet, Bleszynski & Thomas (1998) ont pu constater que malgré la faiblesse de l'expansion, des faciès de réaction et des quantités conséquentes de gel pouvaient être observés dans des éprouvettes de bétons.

L'efficacité des systèmes binaires OPC/SCM pour inhiber la RAS a été démontrée par les paragraphes précédents. Cependant, dans certains cas, leur ajout peut s'accompagner de contreparties comme une diminution de la résistance en compression (Chen et al., 1993). Pour pallier à ces désagréments, des systèmes ternaires OPC/SCM n°1/SCM n°2 ont été évalués. C'est ainsi que Lane & Ozyildirim (1999) sont capables de préconiser l'utilisation de fumées de silice en complément dans les mélanges OPC/Cendres volantes ou OPC/Laitier de Haut Fourneau (LHF), ceci afin de pouvoir diminuer la quantité de cendres volantes ou de LHF à introduire et ainsi préserver de bonnes résistances mécaniques au jeune âge tout en gardant la capacité d'inhibition de la RAS. L'ajout d'une deuxième addition minérale peut également être opéré pour améliorer l'inhibition de la RAS, par exemple en ajoutant à un système OPC/Cendres volantes de classe C du métakaolin (Siddiqi, 2009; Esteves et al., 2012) ou d'autres additions courantes comme des LHF ou des fumées de silice (Siddiqi, 2009).

Il se dégage une tendance générale pour toutes les additions minérales : leur efficacité à contrôler l'expansion due à la RAS dépend de leur composition et leur introduction nécessite d'être faite en quantités suffisantes. Dans son étude bibliographique, Thomas (2011) rappelle les paramètres jouant sur la quantité d'additions à introduire :

- la quantité d'alcalins disponible,
- la quantité d'alcalins apportée par l'addition elle-même,
- le rapport C/S de l'addition,
- la réactivité du granulat.

III.3. MÉCANISMES D'INHIBITION

Les différents mécanismes d'inhibition proposés par la littérature seront présentés dans les paragraphes suivants. Ces mécanismes sont valables pour l'ensemble des SCM, que ce soit les matériaux pouzzolaniques, comme les cendres volantes et les fumées de silice ou les matériaux non pouzzolaniques tels que les LHF.

III.3.1. Diminution de la perméabilité

L'une des hypothèses permettant d'expliquer la réduction de l'expansion due à la RAS en présence de SCM serait une diminution de la mobilité ionique des espèces présentes dans la solution interstitielle, limitant ainsi la migration des alcalins vers les granulats réactifs et donc la RAS. Cette diminution de mobilité ionique serait due à une plus faible perméabilité de la pâte de ciment (Hooton, 1984; Marsh et al., 1985; Banthia & Mindness, 1989; Xu et al., 1995). D'après Wei et al. (2006), l'ajout de cendres volantes défavoriserait la formation d'un réseau poreux, ce qui limiterait la migration des alcalins dans la pâte. La perte de mobilité des ions a, quant à elle, été mise en évidence par une augmentation de la résistance électrique entre des mortiers contenant des cendres volantes ou des LHF et des mortiers ne contenant aucune addition (Qian et al., 1994). Shafaatian et al. (2013) ont également mis en évidence la perte de mobilité des ions en déterminant les coefficients de diffusion par spectroscopie d'impédance complexe dans des mortiers soumis à un essai accéléré ASTM C1567.

III.3.2. Augmentation des propriétés mécaniques

La diminution de la perméabilité de la pâte de ciment engendrée par les SCM peut s'accompagner d'une résistance mécanique accrue. Il se pourrait donc que les meilleures propriétés mécaniques obtenues avec certains ciments composés réduisent voire suppriment les effets délétères de la RAS, c'est-à-dire que la réaction a lieu mais ses conséquences sont diminuées par les propriétés mécaniques (absence de fissurations et de faïençage en autres). Pour Sibbick & Page (1995), le changement de microstructure serait responsable de l'inhibition du développement du réseau de microfissures.

III.3.3. Diminution des quantités de portlandite dans la solution interstitielle

La réduction de l'expansion pourrait également provenir de la diminution des quantités de portlandite dans la solution interstitielle (Diamond, 1981). D'ailleurs, plus la teneur en SCM est grande plus la diminution de la quantité de portlandite est grande. Ce phénomène aurait deux causes; la première étant un effet de dilution (la portlandite provenant de l'hydratation du clinker, sa quantité se retrouve diminuée lorsque le clinker est substitué par un autre produit) et la seconde étant la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique pour former un gel C-S-H. Cependant, Duchesne & Bérubé

(1994a) n'ont pas pu mettre en évidence une corrélation entre diminution de la quantité de portlandite et diminution de l'expansion.

III.3.4. Diminution des quantités d'ions alcalins dans la solution interstitielle

D'après Thomas (2011), la réduction de l'expansion due à la RAS par les SCM proviendrait de leur capacité à diminuer la quantité d'ions alcalins dans la solution interstitielle. Duchesne & Bérubé (1994b) considèrent même qu'il s'agit là du phénomène prépondérant dans la diminution de l'expansion. La réduction des quantités d'alcalins a déjà été observée en présence de cendres volantes (Diamond, 1981), de fumées de silice (Durand et al., 1990; Duchesne & Bérubé, 1995) et de LHF granulés (Duchesne & Bérubé, 1995). Cependant, toutes les additions minérales ne diminuent pas les concentrations en alcalins dans la solution interstitielle, certaines ont un effet contraire (Duchesne & Bérubé, 1995). La composition chimique des additions est donc à prendre en compte.

Cette diminution pourrait provenir d'un effet de dilution des alcalins. En effet, les additions peuvent relarguer moins d'alcalins dans la solution interstitielle que le clinker qu'elles substituent. La teneur en alcalins est, de facto, réduite et la réaction limitée. Une autre hypothèse propose que les produits générés par la réaction pouzzolanique soient responsables de la diminution des concentrations en alcalins de par leur plus grande capacité de fixation de ces derniers comparés aux produits issus de la RAS ou de l'hydratation d'un OPC (Rayment, 1982; Hong & Glasser, 1999; Wei et al., 2006). Duchesne & Bérubé (1995) ont mis en évidence une plus forte teneur en alcalins des produits formés en présence de cendres volantes et de fumées de silice par rapport à un OPC. En revanche, ils n'ont pas pu dresser la même conclusion pour les LHF qui n'en sont pas moins efficaces pour inhiber la RAS. Ainsi la diminution des concentrations en alcalins en présence de LHF serait, selon les auteurs, due à l'effet de dilution et non pas à la meilleure fixation des alcalins par les produits formés.

Un autre mécanisme proposé met en avant la différence entre les caractéristiques chimiques des matrices contenant des additions et celles n'en contenant pas. Selon Tang et al. (1983), une attaque de la surface des additions par les ions hydroxyles aurait pour conséquence la création d'une charge négative qui attirerait les cations présents dans le milieu. Qian et al. (1994), plus flous quant à l'action des ions hydroxyles parlent seulement d'une « sorte d'action chimique activée par les ions HO^- ». Les auteurs mettent en avant la notion d'acidité des additions minérales, l'acidité étant définie comme le rapport $(\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$. Plus l'addition minérale est acide, plus l'expansion due à la RAS sera réduite (Tang et al., 1983). En effet, les ions étant attirés par les pôles acides que représentent les additions, les éléments essentiels à la RAS resteraient en périphérie des particules de SCM et ne migreraient pas ou alors très lentement vers les granulats réactifs (Qian et al., 1994).

Pour finir, il est des auteurs qui n'ont pas observé le phénomène de diminution des quantités d'alcalins dans la solution interstitielle (Sibbick & Page, 1995). Ceci porte à réfléchir sur l'action de ce phénomène dans le processus d'inhibition de la RAS.

III.3.5. Changement de composition des produits de réaction

D'après Bonakdar et al. (2010), les gels produits lors de la réaction pouzzolanique auraient une structure différente de celle des produits de RAS. Ceci permettrait de faire une distinction entre gels dangereux et gels non expansifs. Les premiers posséderaient une structure 3D, le réseau présentant des pores comme schématisé dans la *Figure I-5 a)*. Cette structure faciliterait l'absorption d'eau en raison de sa porosité et permettrait aux gels d'appliquer des pressions suffisantes pour engendrer des effets délétères. Les gels non expansifs, eux, se formeraient aux pH plus faibles acquis grâce à la présence d'additions minérales. En de telles conditions, le gel se développerait selon un réseau 2D schématisé par la *Figure I-5 b)*. Sa structure ne lui permettrait pas d'exercer une pression uniforme dans la matrice cimentaire, il serait donc inoffensif.

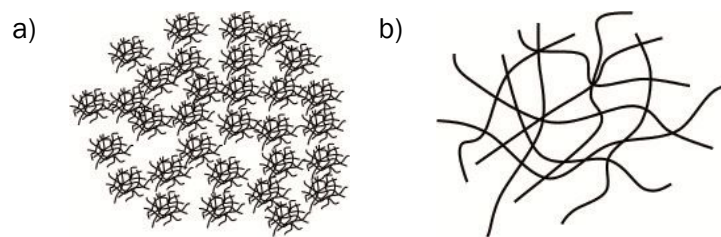


FIGURE I-5 : Représentation schématique des structures des gels formés a) sans et b) avec additions minérales, extraite de Bonakdar et al. (2010).

III.4. SYNTHÈSE

L'état de l'art dressé sur les additions minérales, plus particulièrement les fumées de silice et les cendres volantes, a montré que ces dernières sont efficaces pour limiter, voire supprimer l'expansion induite par la RAS. Leur composition chimique peut néanmoins limiter leur efficacité, c'est notamment le cas des cendres volantes de classe C (riches en chaux) qui doivent être introduites en plus grande quantité que les cendres de classe F pour permettre l'inhibition.

L'inhibition pourrait provenir de caractéristiques acquises par la matrice cimentaire contenant ces additions minérales, telles qu'une plus faible perméabilité ou de meilleures propriétés mécaniques. Elle peut également être attribuée aux changements ayant lieu dans la solution interstitielle et la composition chimique des produits de réaction formés en présence SCM, ainsi qu'au caractère pouzzolanique de ces derniers, caractère qui repose sur leur granulométrie et leur composition chimique.

IV. INHIBITION DE LA RAS PAR LE LITHIUM

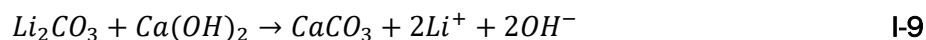
Dans un premier temps, l'influence des contre-ions accompagnant le lithium sur l'inhibition de la réaction sera étudiée. Dans un second temps, le comportement de la RAS en présence de divers composés à base de lithium sera étudié en termes de gonflement des matrices cimentaires et de quantités de lithium nécessaires à introduire. L'état de l'art concernant les mécanismes d'inhibition induits par la présence de lithium sera ensuite dressé. Pour finir, un axe de la thèse étant lié à la valorisation de scories lithinifères à des fins d'inhibition de la RAS, les aspects économiques et industriels liés à l'utilisation de ce type de matériaux seront abordés.

IV.1. COMPOSÉS À BASE DE LITHIUM : INFLUENCE DU CONTRE-ION

D'après l'étude bibliographique présentée par Feng et al. (2005), tous les composés mentionnés ci-après ont montré une aptitude à contrôler l'expansion engendrée par la RAS dans des bétons, sous condition qu'ils soient utilisés en des proportions adéquates : LiF, LiCl, LiBr, LiOH.H₂O, LiNO₃, LiNO₂, Li₂CO₃, Li₂SO₄, LiHPO₄ et Li₂SiO₃.

Bien que ces composés aient montré leur efficacité pour inhiber la RAS, les anions accompagnant l'ion lithium n'en ont pas moins d'effets sur cette dernière et l'utilisation de composés comme l'hydroxyde de lithium qui apporte des ions hydroxyles à la solution interstitielle peut être remis en question. D'ailleurs, les différents composés contenant du lithium peuvent être divisés en deux catégories : ceux qui génèrent des ions hydroxyles en solution et ceux qui n'en génèrent pas. Cette génération d'ions hydroxyles est bien sûr problématique puisque ces derniers sont responsables de la découpe du réseau siliceux.

La première catégorie contient l'hydroxyde ainsi que le carbonate de lithium qui, tout deux, génèrent des ions hydroxyles une fois en solution, le dernier en réagissant avec la portlandite selon l'Équation I-9 (Stark et al., 1993). Dans la catégorie des composés ne produisant pas d'ions hydroxyles une fois en solution, se trouvent des sels neutres^a tels que le chlorure (LiCl), le sulfate (Li₂SO₃) et le nitrate (LiNO₃) de lithium (Diamond, 1999).



Selon les protocoles expérimentaux utilisés et les composés testés, les résultats d'expansion et les quantités de lithium à introduire pour inhiber la RAS diffèrent. Ainsi, l'étude de Lumley (1997) sur l'hydroxyde, le carbonate et le fluorure de lithium a montré que les proportions de lithium, sodium et potassium étaient les paramètres dominant l'expansion des éprouvettes de béton affectées et que l'effet des contre-ions était mineur. Or, lors de leurs essais sur le carbonate, le sulfate, le nitrate et le bromure de lithium, Demir & Arslan (2013) ont montré que les courbes d'expansion obtenues pour les différents composés n'avaient pas toutes la même allure et que les quantités de lithium à introduire afin d'inhiber la RAS étaient également différentes. Quant aux travaux

^a Les « sels neutres » sont le résultat de la neutralisation d'un acide fort par une base forte.

de Lane (2002), ils ont montré que la quantité d'hydroxyde de lithium à introduire dans des mortiers pour inhiber la RAS était d'autant plus importante que la quantité initiale en alcalins réactifs du ciment $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ était faible. L'auteur désigne l'apport d'ions hydroxyles comme responsable d'un accroissement de la réactivité et donc de l'expansion. Ainsi, pour tous les composés contenant du lithium et générant des ions hydroxyles, la quantité à introduire serait inversement proportionnelle à la quantité d'alcalins présente dans le ciment.

De manière générale, il est encore difficile de conclure sur l'impact des contre-ions accompagnant le lithium sur la RAS puisque les tests menés sur les différents composés contenant du lithium n'ont pas été effectués dans les mêmes conditions expérimentales. Dans les paragraphes suivants seront présentés les résultats obtenus pour différents composés à base de lithium.

IV.2. LA RAS EN PRÉSENCE DE LITHIUM

IV.2.1. Comportement expansif et quantité de lithium nécessaire à l'inhibition

La quantité de lithium introduite dans une formulation n'est pas proportionnelle à l'expansion des mortiers ou bétons affectés par la RAS (Stark, 1992; Collins et al., 2004). Un apport insuffisant en lithium dans une formulation peut n'avoir que de très faibles conséquences sur la diminution de l'expansion, voire l'augmenter (Stark, 1992; Lane, 2002; Kawamura & Fuwa, 2003; Mo et al., 2003).

La quantité de lithium minimale à introduire dans une formulation pour supprimer l'expansion, ou tout du moins la réduire de manière suffisante (c'est-à-dire atteindre les limites d'expansion conseillées par les diverses normes) est variable. En effet, elle dépend de l'essai utilisé pour évaluer l'efficacité du lithium, le mode d'introduction du composé contenant du lithium (dopage et/ou immersion des mortiers ou bétons), la nature de ce dernier, la formulation et la nature des granulats entre autres.

Toutes méthodes confondues, la littérature fournit des rapports $\text{Li}/(\text{Na}+\text{K})$ nécessaires à l'inhibition compris entre 0,3 et 1,2 (Feng et al., 2005). Le *Tableau I-5* regroupe les résultats de différents auteurs ayant réalisé des essais suivant les mêmes protocoles (ASTM C 227^a et ASTM C 1293^b) mais utilisant différents granulats. Il permet d'illustrer la variabilité des quantités de lithium minimales nécessaires à l'inhibition en fonction du composé utilisé mais aussi de la nature du granulats.

^a Essais sur éprouvettes de mortier conservées à 38 °C, 100% HR.

^b Essais sur éprouvettes de béton conservées à 38 °C, 100% HR.

TABLEAU I-5 : Synthèse sur les quantités de lithium nécessaires à l'inhibition de la RAS, d'après Tremblay (2012).

Étude	Granulats réactifs	Composé étudié	Quantité de lithium
ASTM C 227			
McCoy & Caldwell (1951)	Verre Pyrex	LiCl, LiF, LiNO ₃ , Li ₂ CO ₃ , Li ₂ SiO ₃ , Li ₂ SO ₄	Li/(Na+K)=0,74
Sakaguchi et al. (1989)	Andésite à pyroxène	LiOH.H ₂ O	Li/(Na+K)=0,9
Diamond & Ong (1992)	Cristobalite	LiOH	Li/(Na+K)=1,2
	Opale (Beltane)	LiOH	Li/(Na+K)>1,2
Stark (1992)	Andésite	LiF	0,50% ^a
		Li ₂ CO ₃	1,00% ^a
Collins et al. (2004)	Verre borosilicaté	LiCl	Li/Na _{éq} =0,9
		LiNO ₃	Li/Na _{éq} =0,8
		LiOH	Li/Na _{éq} =0,6
Thomas et al. (2006)	Rhyolite	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,56
ASTM C 1293			
Lumley (1997)	Cristobalite	LiF, LiOH.H ₂ O, Li ₂ CO ₃	Li/(Na+K)=0,62
Thomas et al. (2000)	Variétés de granulats d'Angleterre	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,52-0,74
		LiOH	Li/(Na+K)=0,55-0,85
Durand (2000)	Granulat Sudbury	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,72
		LiOH.H ₂ O, LiF, Li ₂ CO ₃	Li/(Na+K)=0,82
	Granulat Potsdam	LiOH.H ₂ O, LiF	Li/(Na+K)=1,66
Fournier & Bérubé (2001)	NM (gravier)	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,75
	Con (grès lithique)	LiOH.H ₂ O	Li/(Na+K)=1,1
	Sp (calcaire)	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,93
Lane (2002)	Granulats réactifs de Virginie	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,93
		LiOH.H ₂ O	Li/(Na+K)>0,93
Barborak (2005)	Granulat Jobe-Newman	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,55
	Granulat Wright	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,37
	Granulat Placitas	LiNO ₃	Li/(Na+K)>0,74
Feng et al. (2008)	NS (grès lithique),	LiNO ₃	Li/(Na+K)>1,48
	NB (rhyolite)	LiNO ₃	Li/(Na+K)=0,74

^a Pourcentage massique du composé par rapport à la masse de ciment.

IV.2.2. Influence de la nature du granulat sur l'efficacité du lithium

Comme énoncé précédemment, la nature du granulat a un impact sur l'action du lithium en termes de réduction de l'expansion et de quantité minimale nécessaire à introduire pour atteindre l'inhibition. En effet, il semblerait que le lithium soit plus efficace pour inhiber la RAS avec les granulats les plus réactifs (Lane, 2002; Mo et al., 2005; Islam & Ghafoori, 2016). Lane (2002) explique ce phénomène par une plus grande rapidité des réactions ayant lieu entre les divers ions en solution et les granulats les plus réactifs. Cette rapidité permettrait de générer des produits de réaction avant que les produits d'hydratation du ciment ne consomment les ions lithium et ne les rendent indisponibles pour l'inhibition de la RAS.

La quantité de lithium nécessaire à l'inhibition de la RAS serait même dépendante de la minéralogie des espèces réactives présentes dans le granulat concerné. Le lithium serait d'autant plus efficace que les granulats étudiés contiendraient de la silice faiblement cristallisée, métastable, amorphe ou sous forme d'opale, alors qu'il devrait être ajouté en plus grande quantité pour inhiber la RAS pour des granulats composés de quartz sous forme microcristalline ou cryptocristalline, sous forme de calcédoine ou présentant des défauts comme des contraintes, des inclusions ou une mauvaise cristallisation au joint de grain (Mo et al., 2008).

La nature du granulat a également une importance lorsqu'il s'agit de comparer l'efficacité du lithium à différentes quantités en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. En effet, Mo et al. (2005) ont montré que la réduction d'expansion par le lithium était plus importante pour les formulations à plus grande teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ et les granulats les moins réactifs.

IV.2.3. Produits et faciès de réaction en présence de lithium

Pour des essais sur micro-mortiers immergés dans des solutions alcalines à 150°C, Lu et al. (2006b) ont constaté que les auréoles de réaction se forment en bordure des grains en présence de potasse, mais à l'extérieur de ces derniers en présence d'hydroxyde de lithium, comme l'illustre la *Figure I-6*.

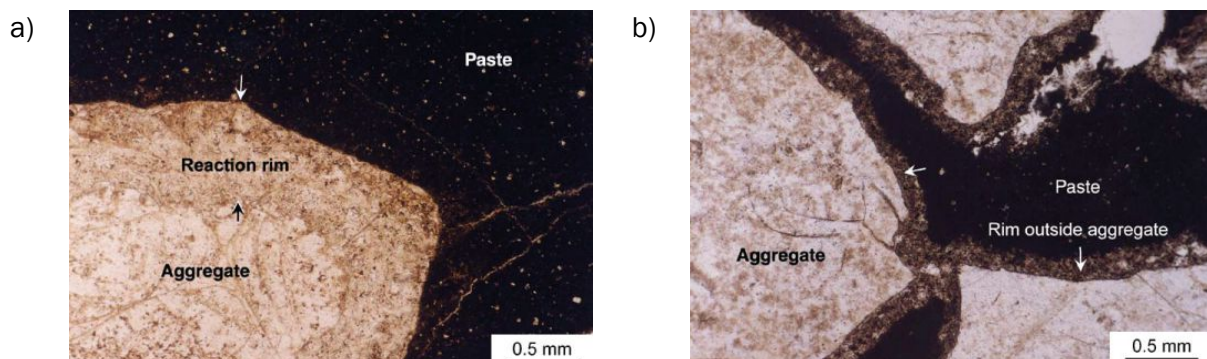


FIGURE I-6 : Clichés obtenus au MO en LPNA d'une LM de micro-mortiers dopés et immergés dans des solutions de a) hydroxyde de potassium et b) hydroxyde de lithium, à 150 °C, extraits de Lu et al. (2006b).

Les produits de réaction formés en présence de lithium présentent un aspect lisse en comparaison des produits formés sans lithium dont la structure est en feuillet, comme le montrent les clichés obtenus au MEB présentés en *Figure I-7* (Leemann et al., 2015). Différents auteurs ont pu mettre en évidence par DRX la présence de cristaux de silicate de lithium Li_2SiO_3 (Lu et al., 2006b; Feng et al., 2010a, 2010b). Or, des analyses DRX réalisées lors d'étude en milieu réactionnel modèle par Kim & Olek (2016) n'ont pas révélé la présence de tels cristaux. En revanche, il a été constaté que le produit de type C-S-H formé en présence de lithium était cristallin (pic fin en DRX) tandis que celui formé en son absence était amorphe (se traduisant par une bande large en DRX). Par opposition, Leemann (2016) n'a pu observer grâce à la microscopie optique que des produits amorphes dans des formulations de béton contenant du lithium, tandis que le béton de référence sans lithium présentait des produits amorphes et cristallins.

En ce qui concerne la composition élémentaire des produits de réaction, une diminution du rapport C/S avec l'ajout de lithium a été observée par plusieurs auteurs (Kawamura & Fuwa, 2003; Leemann et al., 2015). Il y a aussi une diminution du rapport (Na+K)/Si dans les produits avec l'ajout de lithium (Leemann, 2016).

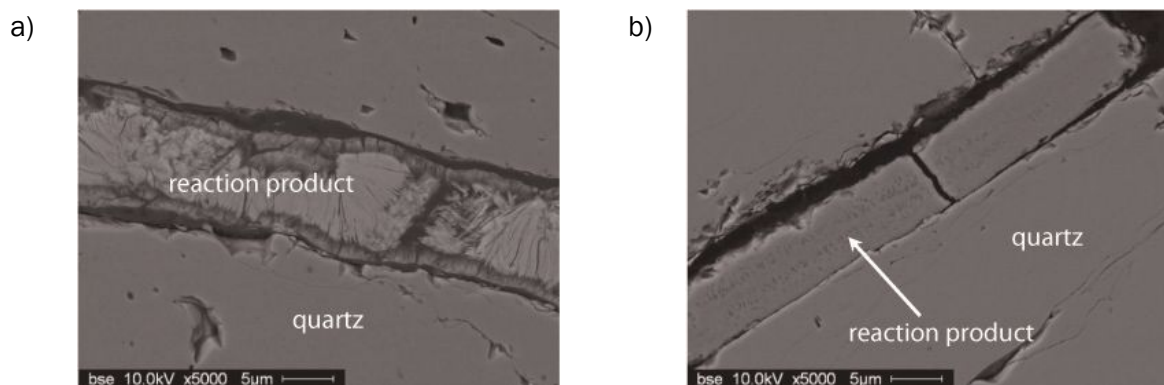


FIGURE I-7 : Clichés obtenus au MEB de a) produits de RAS sans lithium et b) produits de RAS avec du lithium, extraits de Leemann et al. (2015).

Certains auteurs ont observé une plus faible présence de produits de réaction en présence de lithium (Tremblay et al., 2010; Demir & Arslan, 2013). Cependant, Leemann (2016) a fait des observations plus nuancées : il a observé que dans une formulation de béton contenant du lithium, il y avait moins de fissures que dans une formulation référence sans lithium ; mais, ces fissures étaient remplies de produits de réaction de manière plus importante que dans la référence. En revanche, lorsqu'il s'agit de produits de réactions observés dans les pores du béton, ces derniers sont moins nombreux en présence de lithium.

IV.3. MÉCANISMES D'INHIBITION

Plusieurs hypothèses ont été proposées par la littérature pour expliquer l'effet inhibiteur du lithium. Les trois principales hypothèses sont résumées ci-après.

IV.3.1. Augmentation de la stabilité de la silice

L'inhibition de la RAS par le lithium viendrait d'une plus faible solubilité de la silice réactive en présence de cet élément. Une dissolution moindre de la silice réduirait la quantité de produits de réaction formés, limitant ainsi l'expansion due à la RAS. En effet, de nombreux auteurs ont constaté la diminution de la dissolution de la silice en présence de lithium (par rapport aux autres alcalins). Ce phénomène a été observé pour des gels de silice synthétiques (Collins et al., 2004), des mortiers (Leemann et al., 2014) et des milieux modèles (Qi & Zi-yun 2004; 2007; Wang et al. 2013; Lu et al. 2006b). Dans le domaine de la géochimie, il a d'ailleurs été montré que la solubilité de la silice amorphe à 25°C diminue en présence des cations dans l'ordre : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (Marshall & Warakowski 1980). D'après Wijnen et al. (1989), le plus faible taux de dissolution de la silice en présence de lithium serait dû à l'imposant rayon ionique hydraté de ce dernier par rapport aux autres alcalins (*cf. Tableau I-3 – p.35*), ce qui lui conférerait une plus faible capacité d'adsorption à la silice.

IV.3.2. Formation d'une barrière de protection autour des grains

Cette hypothèse soutient que, en présence de lithium, les produits de réaction formés agiraient comme une barrière autour des zones réactives. Cette barrière limiterait, voire empêcherait complètement la diffusion des espèces nécessaires à la poursuite de la réaction. La RAS serait donc arrêtée par les produits qu'elle engendre.

Feng et al. (2010a; 2010b) ont observé, grâce à des analyses DRX, la présence de cristaux de silicate de lithium (Li_2SiO_3) à la surface des particules réactives de silice et ont mis en évidence, grâce un profil élémentaire réalisé par ablation laser (LA-ICP-MS), que l'interface pâte-granulat était riche en lithium et silicium. Ils ont également observé la formation d'un gel contenant du lithium, de structure plus dense et moins mobile, c'est-à-dire établissant des liaisons plus fortes avec les granulats que les gels issus de la RAS en absence de lithium. Les cristaux de silicate de lithium serviraient de points d'ancrage au gel qui remplirait alors les espaces libres entre les cristaux et les recouvriraient. Lorsque cette matrice dense aurait atteint une épaisseur suffisante, les ions hydroxyles ne pourraient plus la franchir et n'auraient donc plus accès à la silice réactive, il s'agirait donc d'une barrière de protection mettant fin à la RAS.

Pour Leemann et al. (2014), le gel seul suffirait à créer une barrière de diffusion. Ces auteurs n'ont, en effet, pas constaté la présence de produits cristallins; en revanche, grâce à la spectrométrie de masse de type ToF-SIMS, ils ont mis en évidence la présence d'un gel, contenant du lithium, autour d'une particule réactive et qui pourrait constituer une barrière.

Quant à Mitchell et al. (2004), leurs observations au MEB ont montré un

changement de texture des produits de réaction avec l'ajout de lithium. Ce derniers seraient plus structurés et tendraient à une plus grande cristallinité, ce qui les conduiraient à agir comme des barrières de protection.

Certains auteurs n'ont cependant jamais observé la présence d'un composé, cristallin ou amorphe, qu'ils considéraient comme capable d'agir comme une barrière physique autour des phases réactives (Tremblay et al., 2010).

IV.3.3. Faible expansivité des produits de réaction

Les produits de réaction formés en présence de lithium seraient peu ou pas expansifs, ce qui limiterait le gonflement dû à la RAS. Ce caractère non expansif peut être aussi bien prêté aux produits cristallins susceptibles de se former en présence de lithium (Mo et al. 2005; Mo & Fournier 2007) qu'aux produits amorphes (Feng et al. 2010a; 2010b; Leemann et al. 2014).

Les produits amorphes formés en présence de lithium présenteraient une structure plus dense et plus rigide que les produits de RAS classique, ce qui leur donnerait une plus faible capacité à absorber l'eau et engendrerait donc une plus faible expansion (Feng et al. 2010a; 2010b).

Cette non-expansivité pourrait également être attribuée à la substitution du calcium par le lithium dans les produits de réaction (Leemann et al., 2014). En effet, le lithium serait capable de jouer le rôle du calcium dans la structure des C-S-H, ce qui expliquerait la diminution du rapport C/S observée chez les produits formés en présence de lithium. La substitution du calcium aurait pour conséquence une plus faible fixation des alcalins réactifs dans le gel, or ces derniers étant responsables de la formation de liaisons hydrogène avec l'eau, le gel aurait une plus faible capacité d'absorption d'eau, conduisant ainsi à la réduction du gonflement.

Il est à noter que ces hypothèses se basent sur le principe que le mécanisme de gonflement prépondérant de la RAS est le gonflement des produits de réaction formés par absorption d'eau. Or, ce mécanisme n'est pas le seul à être proposé par la littérature. De plus, les hypothèses émises précédemment ne sont pas admises par tous. En effet, Tremblay et al. (2010), ayant constaté une proportionnalité entre les quantités de gel et les expansions d'éprouvettes de béton, suggèrent que les produits de réaction formés en présence de lithium sont tout aussi expansifs que ceux formés en son absence, seulement leur quantité étant moindre, l'expansion s'en trouve réduite, voire supprimée.

IV.4. ASPECTS ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELS LIÉS À L'UTILISATION DU LITHIUM

De nombreux fournisseurs d'adjuvants commercialisent déjà des produits contenant du lithium (principalement sous forme de nitrate) afin d'inhiber la RAS. Bien que l'emploi du lithium à but préventif dans des ouvrages réels lors de l'utilisation de granulats réactifs se soit avéré concluant dans les quelques ouvrages tests réalisés aux États-Unis (principalement des routes et des trottoirs) sur une période de temps d'une

dizaine d'années (Folliard et al., 2003; Thomas et al., 2007), leur utilisation dans les bétons n'est pas devenue une procédure standard.

Le coût de tels adjuvants représente certainement un frein à leur utilisation. En effet, diverses industries consomment du lithium ; c'est notamment le cas de l'industrie des batteries au lithium qui se développe d'année en année et rend peu envisageable l'approvisionnement des secteurs du Génie Civil en lithium issu de sources primaires. Ainsi, les voies d'accès à cet élément à des fins de prévention de la RAS dans des ouvrages en béton pourraient être les gisements secondaires de lithium, tels que les déchets industriels lithinifères.

Des brevets concernant l'utilisation du lithium afin de prévenir la RAS ont déjà été déposés, comme le montre le *Tableau I-6*. Le lithium peut être introduit sous différentes formes et de différentes manières dans une formulation de béton. Plusieurs groupes de matériaux lithinifères peuvent être distingués : les minerais et minéraux contenant du lithium (Gaidis & Gartner, 1996; Stokes & Foltz, 1996; Stokes et al., 1996a, 1996b), les verres de lithium (Baxter, 1998; Pelot et al., 2000; Baxter & Stokes, 2001), les sels de lithium (Stokes et al., 1996a; Styron, 2002; Brown & Brown, 2008; Stokes, 2012) et des scories lithinifères (Yaziciogly & Tytgat, 2011). Il est intéressant de noter que, hormis le brevet concernant l'utilisation de scories lithinifères, aucun des matériaux évoqués n'est issu d'une filière de valorisation.

Les gisements secondaires de lithium envisagés pour une utilisation en Génie Civil se trouvent dans les déchets produits par les industries consommatrices de lithium. La non-valorisation de déchets lithinifères peut avoir différentes origines :

- un vide technologique, c'est-à-dire qu'aucune technologie ne permet de récupérer le lithium dans son intégralité lors du processus de recyclage,
- une impossibilité technologique, dans le cas où l'usage des matériaux lithinifères est dispersif, limitant ainsi leur recyclage,
- un coût trop élevé du recyclage, rendant ce dernier peu attractif économiquement.

Pour identifier les sources potentielles de déchets lithinifères, l'intérêt sera tout d'abord porté sur les industries consommatrices de lithium. La *Figure I-8* donne la répartition des usages internationaux du lithium pour l'année 2013, soit, en tout, 35 320t d'équivalent lithium métallique réparties sur plusieurs secteurs d'activité et dont les deux plus grandes consommatrices sont les industries des batteries et des verres et céramiques, représentant à elles deux plus de la moitié des utilisations de cet élément.

Malheureusement, la majorité des industries a un usage dispersif du lithium, comme le montre le *Tableau I-7*. Cette dispersion aura pour conséquence le retour à l'environnement du lithium (dans le cas des graisses lubrifiantes et de la pharmacie) ou un traitement des déchets ne prenant pas en compte la présence de lithium (c'est notamment le cas des verres et céramiques, des solutions de traitement de l'air ou encore des déchets engendrés lors de la production de l'aluminium).

TABLEAU I-6 : Tableau récapitulatif des brevets existants sur l'utilisation du lithium dans les bétons à des fins de prévention de la RAS.

Référence	Titre	Nature du composé lithinifère	Modes d'introduction du composé lithinifère
Gaidis & Gartner (1996)	WO 1996/035648 <i>Control of expansion in concrete due to alkali silica reaction</i>	Spodumène calciné	Ajout à un ciment ou à une formulation de béton
Stokes et al. (1996a)	WO 1997/009281 <i>Cement compositions for controlling alkali-silica reactions in concrete and processes for making same</i>	Minerais lithinifères naturels ou ayant subi un traitement et sels de lithium	Introduction à l'entrée du four rotatif avec le cru
Stokes et al. (1996b)	WO 1997/009282 <i>Concrete compositions and processes for controlling alkali-silica reaction in same</i>	Minerais lithinifères ayant subi un traitement pour pouvoir relarguer du lithium	Ajout à un ciment ou à une formulation de béton
Stokes & Foltz (1996)	WO 1998/022408 <i>Lithium bearing ores in concrete and cement</i>	Minerais d'aluminosilicates de lithium naturels ou ayant subi un traitement	Ajout à un béton frais
Baxter (1998)	WO 1998/031645 <i>Glass formula for avoiding ASR</i>	Verre de lithium	Ajout à un béton frais
Pelot et al. (2000)	WO 2001/034532 <i>Concrete composition</i>	Verre de lithium	Ajout à un ciment ou à une formulation de béton
Baxter & Stokes (2001)	WO 2002/002469 <i>Lithium glass compositions</i>	Verre de lithium	Ajout à un ciment ou à une formulation de béton
Styron (2002)	WO 2003/000615 <i>Fly ash composition for use in concrete mix</i>	Carbonate de lithium	Ajout dans les bétons en combinaison avec une cendre volante
Brown & Brown (2008)	WO 2008/097936 <i>Methods of limiting hydroxyl ion concentrations or their effects in concrete pore solutions to interfere with alkali silica reaction</i>	Sels de lithium (sous forme solide ou liquide)	Ajout à un béton frais
Honert et al. (2011)	WO 2011/086095 <i>Coated aggregate for producing concrete</i>	Composés lithinifères	Lithium présent dans un revêtement polymère recouvrant les granulats
Yaziciogly & Tytgat (2011)	WO 2011/141297 <i>Lithium-bearing slag as aggregate in concrete</i>	Scories lithinifères	Ajout des scories lithinifères en tant que granulat dans le béton
Stokes (2012)	WO 2013/006662 <i>Lithium-based concrete admixtures for controlling alkali-silica reactions with enhanced set-time control</i>	Sels de lithium	Ajout en tant qu'adjuvant

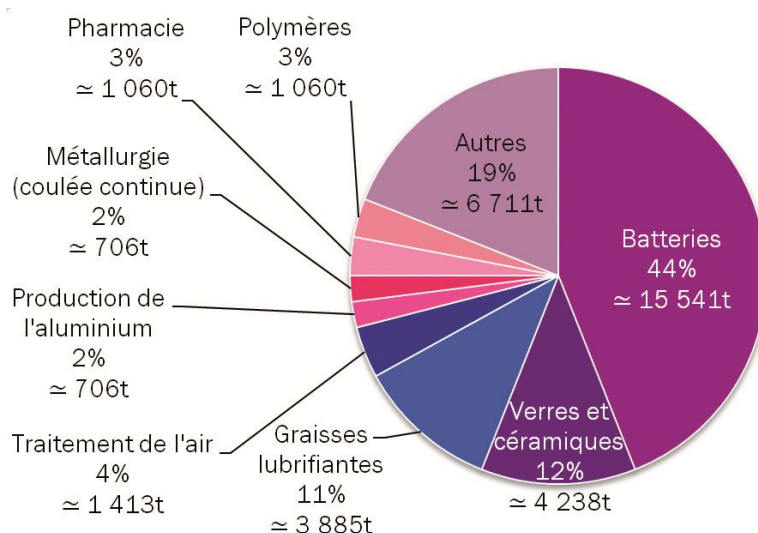


FIGURE I-8 : Répartition des usages du lithium pour l'année 2013 en pourcentage et tonnes d'équivalent lithium métallique, d'après Christmann et al. (2015).

TABLEAU I-7 : Origine des déchets lithinifères et leur destination, d'après Ziemann et al. (2012).

Origines des déchets	Destination
Batterie	Recyclage
Verres et céramiques	Gestion des déchets
Graisses lubrifiantes	Environnement
Traitement de l'air	Gestion des déchets
Production de l'aluminium	Gestion des déchets
Pharmacie	Environnement
Autres	Gestion des déchets

Il est intéressant de noter la dichotomie existant entre les matériaux dont l'utilisation est couverte par les brevets et les matériaux lithinifères issus de sources secondaires disponibles. La plupart des brevets protègent l'utilisation de matériaux qui, soit sont couramment issus de sources primaires, soit ne sont pas disponibles via des sources secondaires, c'est notamment le cas des verres de lithium.

Ainsi, seule l'industrie des batteries fournit des matériaux, qui une fois en fin de vie, peuvent être ciblés pour leur contenu en lithium. À l'heure actuelle, la récupération du lithium à partir des batteries reste encore faible pour plusieurs raisons. La première étant une faible collecte des batteries au lithium usagées (seulement 3% en 2007 (Georgi-Maschler et al., 2012)) ; ceci est dû à la longue durée de vie des batteries lithium-ion (ce marché s'étant fortement développé dans le milieu des années 90, toutes les batteries ne sont pas arrivées en fin de vie), mais aussi à la latence induite par les ultimes usagers desdites batteries ou encore leurs mauvais comportements. De plus, la récupération du lithium présente une faible attractivité économique. En effet, le lithium n'est pas un élément assez onéreux pour que son recyclage soit rentable ; le recyclage

des batteries lithium-ion se focalise d'ailleurs sur la récupération des éléments de plus grandes valeurs économiques telles que le cobalt et le nickel (Kushnir & Sandén, 2012; Christmann et al., 2015). Ainsi le recyclage du lithium contenu dans les batteries est fortement dépendant du prix du lithium issu de sources primaires.

IV.5. SYNTHÈSE

L'état de l'art dressé sur l'inhibition de la RAS par le lithium a tout d'abord révélé qu'un grand nombre de composés de lithium sont efficaces, seulement l'effet du contre-ion accompagnant le lithium dans ce type de composé est encore mal connu. De plus, l'efficacité de l'élément est dépendante de la formulation dans laquelle il est utilisé et plus particulièrement de la nature des granulats réactifs présents. Ainsi, plus ce dernier est réactif et plus le lithium est efficace. En ce qui concerne les mécanismes par lesquels le lithium agit, ils restent encore flous. Trois hypothèses sont souvent émises pour expliquer l'effet inhibiteur du lithium :

- (1) la stabilité de la silice augmenterait en présence de lithium,
- (2) les produits de réaction formés en présence de lithium agiraient comme une barrière de protection autour des grains,
- (3) les produits formés en présence de lithium ne seraient pas ou peu expansifs.

Enfin, la valorisation de composés lithinifères est encore balbutiante. Peu de travaux académiques concernent l'évaluation de l'efficacité de tels produits pour inhiber la RAS. La même constatation peut être faite pour les brevets industriels, la majorité d'entre eux déposés entre 1996 et 2012 a recours à des sources de lithium primaires (minéraux) ou de synthèse (verre de lithium) plutôt que des sources secondaires de lithium.

IV. CONCLUSION

La synthèse bibliographique s'est tout d'abord attachée à la description des différents paramètres contrôlant la RAS. Un intérêt particulier a été porté à la réactivité des granulats, notamment sur l'identification des phases siliceuses réactives, ainsi que des textures des roches susceptibles de mener à la RAS. Ce travail préalable servira de support à la caractérisation de l'alluvion P (cf. *Chapitre III – p.77*).

Les mécanismes de réaction et de gonflement ont ensuite été exposés ; la compréhension de la RAS est, en effet, essentielle afin de comprendre l'effet du lithium sur cette dernière. Puis l'effet inhibiteur des SCM a été discuté. Enfin, l'effet inhibiteur du lithium a été étudié. Il s'est avéré que les effets des contre-ions introduits avec le lithium ne sont pas encore totalement élucidés, c'est ce qui a motivé l'étude réalisée en milieu

réactionnel modèle sur cinq composés de lithium différents (*cf. Chapitre IV – p.109*).

La revue de la littérature concernant l'effet du lithium en matrice cimentaire a également révélé la grande variabilité des résultats obtenus que ce soit au niveau des comportements expansifs des matrices cimentaires contenant du lithium, des quantités de cet élément à introduire dans une formulation réactive donnée pour permettre l'inhibition, ou encore la nature et les quantités de produits de réaction formés. C'est pourquoi l'étude qui a été menée au cours de cette thèse est avant tout comparative et s'est attachée à observer le comportement expansif et à caractériser des éprouvettes de mortier contenant différentes quantités de lithium et réalisées dans les mêmes conditions expérimentales.

De plus, la plupart des travaux réalisés sur l'utilisation du lithium ont eu recours à des techniques analytiques qui n'étaient pas en mesure de détecter le lithium telles que l'EDS. Ceci limite la compréhension des mécanismes d'inhibition et la connaissance des produits de réaction. C'est pourquoi des techniques analytiques capables de détecter le lithium ont été mises en œuvre au cours de cette thèse ; les résultats correspondants seront présentés au Chapitre V (*cf. p.133*).

Pour finir, la revue des aspects économiques et industriels de l'utilisation du lithium à des fins d'inhibition de la RAS a mis en évidence le peu d'intérêt porté jusqu'à présent sur la valorisation de déchets ou sous-produits industriels contenant du lithium. Dans une démarche de développement durable, un axe de la thèse sera consacré à l'étude de l'efficacité de deux scories lithinifères pour inhiber la RAS (*cf. Chapitre IV – p.109*).

Les techniques analytiques et les protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser l'étude de l'influence du lithium sur la RAS sont décrits dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

DÉMARCHES ET MÉTHODES

Ce chapitre s'attachera à décrire les démarches expérimentales et les protocoles employés afin d'atteindre les objectifs de cette thèse, c'est-à-dire évaluer l'efficacité du lithium à inhiber la RAS, ainsi qu'améliorer la compréhension du mécanisme d'action de cet élément. Dans un premier temps, les techniques analytiques et appareillages courants utilisés au cours des différents travaux de recherche seront présentés. Ce sera ensuite au tour des démarches et techniques liées à la caractérisation des matériaux utilisés au cours de cette thèse d'être décrites. Pour finir, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques liés à l'étude de l'influence du lithium sur l'inhibition de la RAS seront détaillés. Ces protocoles concernent les essais en milieu réactionnel modèle, sur micro-mortiers et mortiers ; quant aux techniques analytiques, elles sont liées à la caractérisation des éprouvettes de mortier contenant du lithium afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'inhibition de ce dernier.

I. TECHNIQUES ANALYTIQUES COURANTES

I.1. IMAGERIE

La microscopie optique a permis de réaliser l'étude pétrographique du granulat alluvionnaire de Praz, mais aussi d'observer des sections polies des éprouvettes de mortier contenant du lithium. Les appareils utilisés sont un microscope optique DMRXP et une loupe binoculaire MZ12 de Leica. Les images ont été prises à l'aide d'une caméra DFC 295 du même fournisseur.

À des fins similaires, un microscope électronique à balayage (MEB) FEG-Hitachi S-4300SE/N a également été employé. Son utilisation a tout d'abord permis d'observer des objets de taille trop faible pour être visible en microscopie optique, mais aussi de réaliser des analyses chimiques locales à l'aide d'une sonde à spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) Thermo Scientific Ultra Dry. Les analyses ont été réalisées à une distance de travail de 15mm et une tension d'accélération de 15kV. Pour finir, les matériaux étaient recouverts d'une couche de carbone afin de les rendre conducteurs.

Pour ces deux techniques, les échantillons se doivent d'être plans et polis, c'est-à-dire sous la forme de sections polies ou de lames minces. Pour réaliser des sections polies, les échantillons concernés (roches et mortiers) ont été imprégnés de résine (K2020, Huntsman) dans des moules en silicone, puis polis à l'aide d'un abrasif diamanté. Certaines étapes du polissage des échantillons de roche ont pu être réalisées

sous courant d'eau. En revanche, la préparation des échantillons de mortier nécessite plus de précautions afin de ne pas modifier la surface de l'échantillon. Ainsi, pour ce type d'échantillons, le polissage a été effectué à l'aide d'éthanol ou de lubrifiants anhydres uniquement. En ce qui concerne les lames minces, les échantillons imprégnés de résine, étaient collés sur des lames de verre, puis travaillés jusqu'à obtenir des lames minces de 30µm d'épaisseur ; le polissage se réalisait également avec des abrasifs diamantés et avec les mêmes précautions qu'évoquées précédemment. Le cas échéant, de la fluorescéine a pu être ajoutée à la résine pour étudier certaines sections polies sous lumière UV.

I.2. ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE

Les compositions chimiques élémentaires des solides ont été déterminées par fluorescence X (FX) pour tous les éléments de masse molaire supérieure à celle du fluor. L'appareil utilisé est un Brüker S4 Pioneer.

Les phases cristallines présentes dans les solides ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un appareil D8 Advance fourni par Brüker. Les analyses sont réalisées pour des angles de 10 à 80° par pas de 0,02° en utilisant la raie K α du cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$).

II. DÉMARCHES SPÉCIFIQUES LIÉES À LA CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

II.1. GRANULAT ALLUVIONNAIRE DE PRAZ

La caractérisation du granulats a pour but principal d'identifier les sources potentielles de réactivité présentes dans ce matériau. Deux granulométries différentes ont été étudiées : la fraction 0/4mm et 8/16mm. La fraction 8/16mm est la fraction qui a été utilisée pour la réalisation d'éprouvettes de mortier^a, elle a donc été caractérisée en détail. L'étude de la fraction 0/4mm a été réalisée afin de mieux appréhender la diversité du granulats alluvionnaire en travaillant sur un grand nombre d'objets, ce que permettent les plus faibles dimensions de ce faisceau granulaire.

^a L'obtention du faisceau granulométrique nécessaire à la réalisation des éprouvettes de mortier (0,16/5mm) est plus aisée à partir de la fraction 8/16mm, cette dernière a donc été utilisée pour des raisons pratiques.

II.1.1. Étude pétrographique

L'étude pétrographique est la première étape dans l'évaluation de la réactivité d'un granulat. Elle se réalise à l'aide d'un microscope optique et permet de décrire les roches en termes de texture et de composition minéralogique. De plus, elle permet d'avoir accès à des paramètres liés à la réactivité de la silice tels que la déformation et l'état de contrainte de la silice, ce qui se traduit principalement par une extinction ondulante des grains de quartz (West, 1996), phénomène uniquement observable en microscopie optique, ainsi que la présence de quartz de recristallisation. Les dimensions des grains de quartz présents dans les différentes roches observées ont été déterminées à l'aide du logiciel ImageJ à partir de clichés de lames minces.

II.1.2. Proportion des types pétrographiques et composition modale

L'alluvion est composée de diverses roches qui ne présentent pas toutes la même réactivité, il est donc essentiel de pouvoir définir la proportion de chacune de ces roches dans l'ensemble que constitue le granulat.

Pour déterminer les abondances relatives des différents types pétrographiques de la fraction 8/16mm, trois sous-échantillons représentatifs d'une masse comprise entre 200 et 300g (soit 443 grains au total) ont tout d'abord été préparés à l'aide d'un diviseur à couloir. Les roches ont ensuite été triées, lorsque cela était possible, selon leurs caractéristiques macroscopiques telles que leur couleur, leur caractère plus ou moins roulé et leur éventuel litage. Pour finir, ces roches ont été étudiées sous forme de lames minces au microscope optique afin d'en déterminer la nature et ainsi confirmer, ou infirmer, le classement opéré par le tri préalable à l'œil nu.

Après échantillonnage, la fraction 0/4mm a été tamisée afin de ne conserver que le faisceau 1/4mm ; l'élimination de la fraction 0/1mm avait pour but d'améliorer la qualité des lames minces, c'est-à-dire obtenir un aspect propre et clair du fait de l'absence de fines. Les proportions des types pétrographiques de la fraction 1/4mm ont été déterminées par l'identification d'un total de 302 grains répartis sur deux lames.

L'alluvion présentant une grande diversité de roches, obtenir la composition modale (ou composition minéralogique) sur l'ensemble du granulat semble difficilement faisable avec les moyens à disposition. En revanche, pour la fraction 1/4mm, la composition modale a pu être déterminée sur les lames minces déjà étudiées lors de la détermination des proportions des types pétrographiques. Ces lames ont été photographiées au microscope optique en lumière polarisée analysée (LPA) à un grossissement de 25. Un mosaïquage a été nécessaire pour obtenir une image complète de la lame. Un comptage par point a ensuite été réalisé à l'aide du logiciel JMicrovision v1.2.7 (Roduit, 2007). Le comptage a été effectué sur 1 000 points « effectifs » (c'est-à-dire 1 000 points désignant des minéraux et non la résine) par lame, soit un total de 2 000 points.

II.1.3. Composition chimique et minéralogique

La fraction 8/16mm, ainsi que les types pétrographiques majeurs identifiés dans cette fraction ont pu faire l'objet d'analyse en FX et DRX afin de préciser la composition chimique et minéralogique des matériaux concernés.

II.1.4. Tests de réactivité : essais Microbars

Le comportement expansif des fractions 0/4mm et 8/16mm ainsi que celui des roches principales contenues dans cette dernière fraction a été observé grâce à l'essai Microbar défini par la norme AFNOR NF P18-594 (2015). Cet essai consiste en la réalisation d'éprouvettes de dimension 1×1×4cm dont la formulation varie en ce qui concerne le rapport ciment sur granulat (C/G de 2 et 5). Il a pour but de qualifier le granulat selon sa réactivité, c'est-à-dire de le désigner comme non réactif (NR), potentiellement réactif (PR) ou potentiellement réactif à effet pessimum (PRP) comme défini par la norme AFNOR FD P18-542 (2015).

II.2. SCORIES DE RECYCLAGE DE BATTERIE LITHIUM

Deux scories lithinifères issues du recyclage de batterie ont fait l'objet d'une étude préliminaire pour évaluer leur potentielle capacité à inhiber la RAS. Ces scories ont été nommées F et G du fait de leur granulométrie ; en effet, la scorie F se présente sous forme de poudre (granulométrie fine) tandis que la scorie G est un solide divisé de granulométrie plus grossière.

II.2.1. Granulométrie

La granulométrie de la scorie F a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser LS 13 320 fourni par Beckman Coulter. La granulométrie de la scorie G a quant à elle été déterminée en combinant l'analyse laser au tamisage. En effet, la scorie G a été tamisée à 1mm. Le tamisat ainsi obtenu a été analysé à l'aide du granulomètre laser ; la partie de la scorie G de faible granulométrie a pu ainsi être directement comparée à celle de la scorie F. La granulométrie du refus à 1mm a, quant à elle, été déterminée par tamisage selon à l'aide de tamis d'ouverture de 6 ; 5 ; 4 ; 3,15 ; 2,5 ; 2 et 1,6mm. Le protocole de tamisage est basé sur celui de la norme AFNOR NF EN 933-1 (2012), à la différence que la scorie n'a pas été lavée avant tamisage.

II.2.2. Composition chimique et minéralogique

La détermination des compositions chimiques des deux scories a été confiée à un laboratoire extérieur : le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy,

France). Elles y ont fait l'objet d'une minéralisation afin d'obtenir les compositions chimiques élémentaires des solutions obtenues grâce à des analyses en spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS). Les phases cristallines majeures ont été obtenues par DRX selon l'appareil décrit précédemment.

II.2.3. Lixiviation

Afin d'évaluer les quantités de lithium susceptibles d'être relarguées par les scories, des essais de lixiviation ont été réalisés selon la norme AFNOR NF EN 12457-1 (2002). Le protocole de cette norme impose de travailler avec un rapport liquide sur solide (L/S) de 2l/kg. Contrairement à la norme qui fixe une seule échéance de mesure à 24h, des bâchées à 4, 24 et 48h ont été réalisées afin d'observer l'évolution des quantités des éléments relargués au cours du temps.

Après filtration du mélange, les solutions ont été analysées en spectrométrie d'émission optique à plasma induit (ICP-OES) afin de déterminer les quantités élémentaires de Li, Na et K relarguées par les scories. Quant aux solides ainsi récupérés, ils ont été analysés en DRX et FX afin de déterminer quelles étaient les phases dissoutes au cours du temps.

III. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES COMPOSÉS CONTENANT DU LITHIUM SUR L'INHIBITION DE LA RAS

L'étude concernant l'effet inhibiteur du lithium sur la RAS poursuit trois objectifs :

- (1) mieux comprendre les mécanismes par lesquels le lithium inhibe la RAS,
- (2) évaluer l'efficacité de l'hydroxyde de lithium à inhiber la RAS,
- (3) évaluer le potentiel de valorisation de scories lithinifères utilisées pour leur contenu en lithium afin d'inhiber la RAS.

Pour atteindre ces trois objectifs, différents essais ont été réalisés. Ils sont détaillés dans les paragraphes suivants.

III.1. ESSAIS EN MILIEU RÉACTIONNEL MODÈLE

Le milieu réactionnel modèle permet de simuler la RAS en dehors d'une matrice cimentaire. Ce milieu simplifié est constitué des composés nécessaires au développement de la réaction : de la silice réactive (apportée par un granulat réactif), des alcalins (apportés par une solution), du calcium (introduit sous forme de chaux) et des ions hydroxydes (présents dans la solution alcaline et issus de la dissolution de la chaux). Afin d'étudier l'influence du lithium sur la RAS, ce dernier sera introduit dans le milieu

modèle via la solution alcaline. Pour finir, l'avancement de la réaction est suivi grâce à des paramètres physico-chimiques. Le protocole expérimental, les paramètres d'avancement ainsi que les techniques analytiques permettant de les mesurer sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

III.1.1. Mode opératoire

Le mode opératoire a initialement été décrit par Bulteel et al. (2002; 2004). Les essais en milieu réactionnel modèle sont réalisés sur le silex de Conchil le Temple (C) uniquement. Le milieu modèle est composé de :

- 1g de silex (réduit à une granulométrie de 0,16/0,63mm)
- 0,5g de portlandite (soit 0,3784g d'oxyde de calcium)
- 10ml de solution alcaline (ajoutée au mélange granulats-portlandite uniquement après que ce dernier soit passé par une étape de préchauffage de 30 minutes dans une étuve à 80°C)

La solution alcaline contient des ions sodium et lithium en quantités variables afin d'observer le comportement des paramètres physico-chimiques d'avancement en fonction des rapports Li/Na présents. La concentration en ions hydroxyles est gardée constante pour les différents rapports Li/Na testés et est fixée à 0,79mol/l. Le lithium est introduit sous forme d'hydroxyde (LiOH), de nitrate (LiNO₃), de chlorure (LiCl), de carbonate (Li₂CO₃) et de sulfate (Li₂SO₄) de lithium. Les compositions des solutions alcalines sont données en *Annexe 1*. À noter que dans le cas de l'utilisation de l'hydroxyde comme source de lithium, ce dernier est ajouté en substitution du sodium pour permettre la variation du rapport Li/Na à concentration en ions hydroxyles constante.

Le mélange est placé à l'étuve à 80°C pendant 168h. Comme le montre la *Figure II-1* schématisant le mode opératoire suivi lors de la réalisation des essais, l'autoclavage conduit à la formation de divers produits de réaction, c'est l'état 1. La mesure des paramètres d'avancement chimiques et physiques décrits au paragraphe suivant ne s'effectuant que sur le granulats, les produits de réaction et autres composés résiduels sont éliminés à l'aide de 250ml d'acide chlorhydrique froid à 0,5mol/l. Cette attaque acide permet de dissoudre la chaux résiduelle ainsi que les produits de type C-S-H formés et permet également de protoner la silice altérée qui pouvait se trouver sous forme de tétraèdres Q₃. Après filtration sous vide, le solide se trouve donc à l'état 2 où seules restent la silice saine (Q₄) et la silice altérée sous forme de silanol (Q₃).

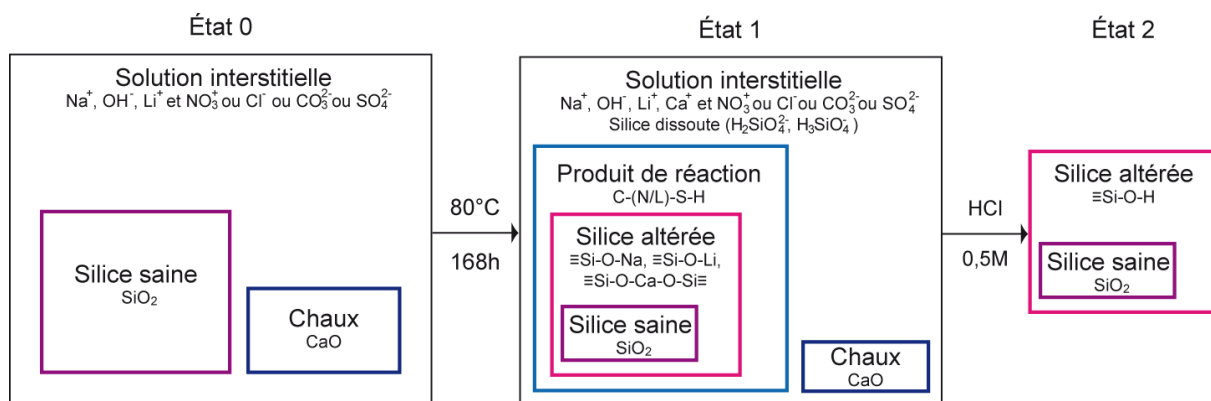


FIGURE II-1 : Schéma représentant les différentes étapes du protocole des essais en milieu réactionnel modèle.

III.1.2. Suivi des paramètres chimiques de réaction

Les paramètres d'avancement chimiques étudiés sont les fractions molaires en tétraèdres Q_4 , Q_3 et Q_0 définies par les Équations II-1, II-2 et II-3 respectivement :

$$FMQ_4 = \frac{\text{quantité de sites } Q_4}{\text{quantité de silice initiale}} \quad \text{II-1}$$

$$FMQ_3 = \frac{\text{quantité de sites } Q_3}{\text{quantité de silice initiale}} \quad \text{II-2}$$

$$FMQ_0 = \frac{\text{quantité de sites dissouts}}{\text{quantité de silice initiale}} \quad \text{II-3}$$

La fraction molaire en tétraèdre Q_3 est déterminée par thermogravimétrie (ATG). Cette analyse permet d'observer une perte d'eau entre 200 et 1 000 °C qui correspond à la condensation des silanols selon l'Équation II-4. Les analyses sont effectuées sur un appareil Netzsch STA 409 C. Le programme de température consiste en une rampe de 2 °C/min allant de 35 à 105 °C, suivie d'un palier de 30 minutes à 105 °C (qui sert principalement à éliminer l'eau non liée), puis d'une rampe de 3 °C/min de 105 à 1 100 °C, le tout sous courant d'argon.



Après analyse thermogravimétrique, le résidu solide se trouve donc sous forme de silice SiO_2 . La pesée du résidu fournira donc la fraction molaire en tétraèdre Q_4 . Pour finir, les trois fractions molaires étant liées, FMQ_0 peut être déduite simplement des deux autres fractions molaires par l'Équation II-5.

$$FMQ_4 + FMQ_3 + FMQ_0 = 1 \quad \text{II-5}$$

III.1.3. Suivi des paramètres physiques de réaction

Les paramètres physiques suivis sont le volume poreux et la densité absolue, tous deux également mesurés sur le solide à l'état 2. Le volume poreux des solides a été déterminé par absorption/désorption d'azote en appliquant la méthode BJH grâce à un appareil ASAP 2010 fourni par Micrometrics. La densité absolue a pu être déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330, également fourni par Micrometrics.

III.2. ESSAIS EN MATRICE CIMENTAIRE

III.2.1. Essais sur micro-mortiers

Les essais sur éprouvettes de micro-mortiers (1x1x4cm) se basent sur la norme AFNOR NF P18-594 (2015) dont certains points ont été modifiés afin d'adapter les essais à l'étude de l'efficacité du lithium à inhiber la RAS.

➤ Matériau :

Les éprouvettes ont été réalisées à l'aide du granulats silex C réduit à un faisceau granulométrique de 0,16/0,63mm par concassage et broyage. La fraction obtenue était de surcroît lavée afin d'éliminer les fines qui, comme évoqué au cours de la synthèse bibliographique (*cf. Chapitre I § I.1.3. Granulométrie – p.31*), ont une influence sur la RAS.

➤ Formulation :

Le rapport ciment sur granulats (C/G) des micro-mortiers est de 2, mais, contrairement à ce que préconise la norme, le rapport eau sur ciment (E/C) de la pâte est de 0,35 pour des raisons de mise en œuvre de cette dernière.

L'eau de gâchage est dopée en hydroxyde de sodium et de lithium. Afin d'observer l'influence de la quantité de lithium sur la réaction, le rapport Li/Na dans la solution de gâchage varie tout en gardant une quantité en ions hydroxydes constante, ces derniers étant responsables de l'attaque du réseau siliceux (Dent Glasser & Kataoka, 1981a; Prince & Perami, 1993), leur variation parallèle à celle du rapport Li/Na mènerait à des résultats confus pour lesquels il serait difficile de départager l'influence des ions hydroxydes de celle des ions lithium. La variation du rapport Li/Na en solution implique que l'ajout de lithium se fasse par substitution du sodium. Il est donc nécessaire de définir la teneur en alcalins équivalents ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) du système en l'absence de lithium : 2,8%. Pour les différentes formulations étudiées, la teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ reste supérieure à celle préconisée par la norme dont le protocole est inspiré (1,5%). Les quantités de matière de lithium et de sodium apportées par la solution de gâchage sont données en Annexe 2 avec les rapports Li/Na (rapports élémentaires de lithium et sodium apportés par la solution de gâchage) et Li/ Na_{eq} (rapports élémentaires de lithium apporté par la

solution de gâchage et de sodium équivalent^a dont une part est apporté par le dopage et l'autre part est apportée par le ciment) correspondants.

➤ Gâchage :

Le protocole de gâchage fourni par la norme AFNOR NF P18-594 (2015) est respecté.

➤ Conditions de conservation :

Les conditions de conservation et de cure sont adaptées aux besoins de l'étude. Après gâchage, les moules contenant la pâte sont conservés à 20°C et à une humidité relative (HR) proche de 100% pendant au moins 24h. Les éprouvettes sont ensuite démoulées et mesurées à l'aide d'un palpeur afin d'obtenir l'allongement initial l_0 .

Pour accélérer la réaction, les éprouvettes subissent dans un premier temps une cure à la vapeur, c'est-à-dire qu'elles sont placées dans un ballon à col large au-dessus de 450ml d'eau portée à reflux. Les éprouvettes sont ainsi balayées par une vapeur d'eau à 100°C pendant 4h. Elles sont ensuite laissées à refroidir pendant 4h au minimum dans le même environnement que décrit précédemment.

Pour finir, les éprouvettes sont placées en autoclave au-dessus de 40ml d'eau. L'autoclave est ensuite maintenu à une température de 80°C dans une étuve pendant 24h – cette durée a été choisie après un essai pour une formulation ne contenant pas de lithium qui a permis de déterminer que l'asymptote de gonflement était atteinte au bout de 24h (Annexe 3). Après un refroidissement dans un environnement à 20°C et 100% HR, les éprouvettes sont mesurées afin d'obtenir l'allongement final l .

➤ Valeurs d'expansion :

Les moules permettent de confectionner quatre éprouvettes, ainsi, l'expansion d'une formulation donnée est la moyenne des expansions des quatre éprouvettes. En cas de comportement irrégulier de la part d'une éprouvette du lot, la moyenne des allongements relatifs n'a pu se faire qu'à partir de 3 éprouvettes. De plus, chaque formulation a été étudiée entre une à trois fois afin de réduire les écarts-types.

Les barres d'incertitude présentées sur les graphiques correspondant à ce type d'essai correspondent aux écarts-types par rapport aux moyennes des expansions sur les éprouvettes de même formulation.

^a Le terme de « sodium équivalent » fait référence à la teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ définie dans le chapitre précédent (cf. Chapitre I § 1.2.2. Influence de la quantité d'alcalins et effet pessimum – p.33) et prend donc en compte la présence de sodium et de potassium.

III.2.2. Essais sur mortiers

De même que pour les essais sur micro-mortiers, la confection des éprouvettes 4×4×16cm s'est inspirée de la norme AFNOR NF P18-594 (2015). Les essais sur mortier ont été utilisés pour étudier l'efficacité de l'hydroxyde de lithium et de scories lithinifères pour inhiber la RAS. Bien que les essais soient similaires pour l'étude de ces deux types de produits, quelques aspects du protocole diffèrent, c'est ce qui sera présenté dans les paragraphes qui suivent.

III.2.2.1. Étude de l'efficacité de l'hydroxyde de lithium

Les essais réalisés à l'aide d'hydroxyde de lithium remplissent deux objectifs :

- (1) évaluer les quantités nécessaires de lithium à introduire pour inhiber la RAS,
- (2) évaluer l'influence de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ sur l'efficacité du lithium.

➤ Matériaux :

Les granulats étudiés sont concassés afin d'obtenir un sable de diamètre inférieur à 5mm. Le sable est formé de 5 fractions granulométriques en proportions définies par la norme AFNOR NF P18-594 (2015) et lavées pour les mêmes raisons qu'expliquées précédemment.

Afin d'atteindre l'objectif (1), trois granulats ont été étudiés : le silex de Conchil le Temple (C), le calcaire siliceux du Tournaisis (T) et le granulat alluvionnaire de Praz (P). Pour l'objectif (2), seul le silex a été employé.

➤ Formulation :

Les formulations réalisées ont un rapport E/C de 0,5 et C/G de 0,5. Ici encore, la solution de gâchage est dopée en hydroxyde de sodium et de lithium. Comme lors des essais sur micro-mortiers, les rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ varient tout en conservant une quantité en ions hydroxydes constante, ce qui implique une diminution de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ avec l'ajout de lithium. Ainsi, les différentes formulations permettant de suivre les expansions des éprouvettes de mortier en fonction des rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ seront nommées à partir de la teneur initiale en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de la série d'éprouvettes à laquelle elles appartiennent. Par exemple, pour remplir l'objectif (1), la teneur initiale en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ employée est de 2,8%, la série d'éprouvettes réalisées avec le silex C sera donc nommée C-2,8%, celles réalisées avec le calcaire siliceux T, T-2,8% et celle réalisée avec l'alluvion P, P-2,8%. Les quantités de matière de lithium et de sodium apportées par la solution de gâchage ainsi que les rapports Li/Na et $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ correspondants pour ces trois séries de formulation sont données en (Annexe 4). De plus, pour ne pas confondre l'inhibition engendrée par la présence de lithium (en quantité suffisante) avec une trop faible quantité en alcalins réactifs $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, des éprouvettes ne contenant pas de lithium et de teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ inférieure à 2,8% ont pu être réalisées pour les granulats calcaire siliceux T et alluvion P. Le but étant de s'assurer que ces formulations de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ donné ne contenant pas de lithium sont expansives.

Quant à l'objectif (2), cinq séries de formulations de teneur initiale en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ différentes ont été testées : C-2,4%, C-2,0%, C-1,8%, C-1,6% et C-1,5%. Les quantités de matière de lithium et de sodium apportées par la solution de gâchage ainsi que les rapports Li/Na et Li/Na_{eq} correspondants pour ces cinq séries de formulation sont données en *Annexe 5*.

➤ Gâchage :

Le protocole de gâchage fourni par la norme AFNOR NF P18-594 (2015) est respecté.

➤ Conditions de conservation :

Une fois, les éprouvettes moulées, le moule est placé dans une enceinte humide à 20°C et environ 100% HR pour 24h±30min. Après démoulage, les éprouvettes sont mesurées à l'aide d'un palpeur afin d'obtenir l'allongement initial l_0 . Elles sont ensuite placées au-dessus d'un bain d'eau dans des bacs à 60°C et 100% HR. Leur allongement est suivi dans le temps ; pour mesurer l'allongement l à l'instant t , les éprouvettes sont retirées des bacs puis placées dans l'enceinte à 20°C et environ 100% HR pendant 24h. Après mesure, elles sont replacées dans les bacs à 60°C et 100% HR et ainsi de suite jusqu'à ce que l'asymptote de gonflement soit atteinte.

➤ Calcul de l'expansion :

Les moules permettent de confectionner trois éprouvettes. L'expansion d'une formulation donnée est donc la moyenne des expansions des trois éprouvettes. Les barres d'incertitude présentées sur les graphiques correspondants à ces essais sont les écarts-types par rapport aux moyennes des expansions sur les éprouvettes de même formulation.

III.2.2.2. Étude de l'efficacité des scories lithinifères

➤ Matériaux :

Le but est d'évaluer l'efficacité des scories F et G à inhiber la RAS quand ces dernières sont dans leur forme originelle, c'est-à-dire qu'elles ne subissent aucun traitement avant leur incorporation dans une formulation. Le granulat réactif utilisé est le silex C préparé de la même manière que pour les essais sur mortier avec l'hydroxyde de lithium.

➤ Formulation :

Les rapports E/C et C/G sont inchangés à la différence que les scories F et G sont introduites en substitution du ciment.

La solution de gâchage est dopée en hydroxyde de sodium afin d'accélérer la réaction. La quantité de soude de cette solution est telle que la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de la formulation est de 2,0%. Cette teneur a été choisie vis-à-vis des résultats obtenus lors de l'étude avec le granulat silex (cf. *Chapitre IV – p.109*).

➤ Gâchage, conditions de conservation et calcul de l'expansion :

Ces trois points sont similaires à ceux développés pour les essais sur mortiers avec l'hydroxyde de lithium.

III.2.3. Calcul de la valeur d'expansion

L'expansion ε des éprouvettes est calculée selon l'Équation II-6.

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{L_{\text{Ref}}} \quad \text{II-6}$$

avec L_{Ref} , la longueur de référence (40mm pour les micro-mortiers et 160mm pour les mortiers), l_0 , allongement initial et l , l'allongement à l'instant t .

III.2.4. Localisation du lithium par ToF-SIMS

Les analyses en spectrométrie de masse de type ToF-SIMS ont été réalisées à l'UFR de Chimie de l'Université Lille 1 et ont pour but de localiser le lithium au sein de la matrice cimentaire. Seule la série de mortier de teneur initiale en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de 2,8% a été étudiée (C-2,8%).

Les analyses ont été réalisées sur des surfaces polies de mortier à l'aide d'un appareil ToF-SIMS⁵ fourni par ION-TOF. Un faisceau d'ions primaires de Bi^{3+} (25keV) a été utilisé en mode « burst-alignment ». Les images ont été obtenues après 100 scans sur une zone de 500x500 μm (soit 512x512 pixels). Seuls les ions positifs ont été détectés.

Avant chaque analyse, les échantillons étaient décapés sur quelques nanomètres de profondeur à l'aide d'un faisceau d'ions O_2^+ (2kV, 500nA). Le décapage préalable s'est avéré nécessaire puisqu'il a été constaté que la préparation des échantillons (sciage et polissage) pollueait les surfaces, cette pollution se traduisant par une répartition des alcalins sur l'intégralité des surfaces étudiées.

Les images obtenues en ToF-SIMS sont des cartographies élémentaires. Ces cartographies sont qualitatives et non quantitatives. En effet, les intensités obtenues pour les différents fragments détectés ne sont pas uniquement proportionnelles à leur quantité dans le matériau étudié, mais aussi à leur probabilité d'ionisation qui est, elle-même, fortement dépendante des effets de matrice (Stephan, 2001; Sodhi, 2004; Darque-Ceretti et al., 2015).

III.2.5. Analyse locale des composition chimiques par LA-ICP-MS

Les expériences par ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit (LA-ICP-MS) ont été réalisées au laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine.

Les échantillons étaient analysés sous forme de sections polies. Ils étaient placés dans une cellule où l'ablation était réalisée par un laser nanoseconde à excimère de longueur d'onde de 193nm, fourni par GeoLas Pro. Les cratères d'ablation étaient de 60µm de diamètre, la fréquence de 5Hz et la densité d'énergie de 6J.cm⁻².

Les produits d'ablation étaient transportés par un flux d'hélium jusqu'au spectromètre de masse à plasma induit (ICP-MS) de type 7500 Agilent. La technique d'ablation employée permet la détermination des concentrations d'une large gamme d'éléments (du ⁷Li au ²³⁸U).

Les résultats sont obtenus en intensité brute en fonction du temps. Le passage à des données quantitatives a été fait en considérant le silicium des granulats silex comme standard interne.

III.2.6. Étude de poudres de mortier par RMN

Les expériences en résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide à l'angle magique (MAS – Magic Angle Spinning) ont été réalisées sur des poudres de mortier au centre commun de mesure RMN de l'UFR de Chimie de l'Université de Lille 1.

Les analyses du silicium (²⁹Si) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance I 400MHz (9,4T). Les spectres RMN-MAS ont été réalisés à 79,5MHz à l'aide d'une sonde 7-mm permettant une fréquence de rotation de 5kHz. Les spectres ont été acquis avec 1 000 à 2 000 accumulations en utilisant des impulsions d'une durée de 5µs (correspondant à un angle d'impulsion de $\pi/2$) et un temps de recyclage de 120s. Les déplacements chimiques ont été référencés à zéro par rapport au TMS.

Les analyses de l'aluminium (²⁷Al) et du lithium (⁷Li) ont été réalisées grâce à un spectromètre Bruker Avance III 800MHz (18,8T). Les spectres RMN-MAS de l'aluminium ont été réalisés 208,5MHz à l'aide d'une sonde 3,2-mm permettant une fréquence de rotation de 23kHz. Les spectres ont été acquis avec environ 2 000 accumulations en utilisant des impulsions d'une durée de 1µs (correspondant à un angle d'impulsion de $\pi/10$) et un temps de recyclage de 1s. Les déplacements chimiques ont été référencés à zéro par rapport au complexe {Al(H₂O)₆}³⁺.

Les spectres RMN-MAS du lithium ont été réalisés à 310,9MHz à l'aide d'une sonde 3,2-mm permettant une fréquence de rotation de 20kHz. Les spectres ont été acquis avec environ 100 ou 500 accumulations (le nombre d'accumulations nécessaires étant lié à la quantité de lithium présent dans l'échantillon) en utilisant des impulsions d'une durée de 1µs (correspondant à un angle d'impulsion de $\pi/10$) et un temps de recyclage de 5s. Les déplacements chimiques ont été référencés à zéro par rapport au chlorure de lithium.

IV. CONCLUSION

Ce chapitre s'est attaché à décrire les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques employés au cours de cette thèse afin de caractériser les matériaux (alluvion P et scories lithinifères), ainsi qu'évaluer et comprendre l'efficacité du lithium pour inhiber la RAS (en milieu réactionnel modèle ou en matrice cimentaire). Le schéma donné en *Figure II-2* résume les liens entre les matériaux utilisés au cours de cette thèse et les protocoles expérimentaux dans lesquels ils ont été utilisés.

La caractérisation des matériaux bruts (alluvion P et scories lithinifères) sera présentée dans le Chapitre III (*cf. p.77*). Les résultats obtenus pour les essais en milieu réactionnel modèle et les suivis d'expansions des éprouvettes de micro-mortier et de mortier pour les trois granulats différents seront présentés dans le Chapitre IV (*cf. p.109*). Le cinquième et dernier chapitre (*cf. p.133*) sera consacré à la caractérisation des éprouvettes de mortier réalisées avec l'hydroxyde de lithium et le silex C par les différentes techniques analytiques qui ont été présentées dans ce chapitre.

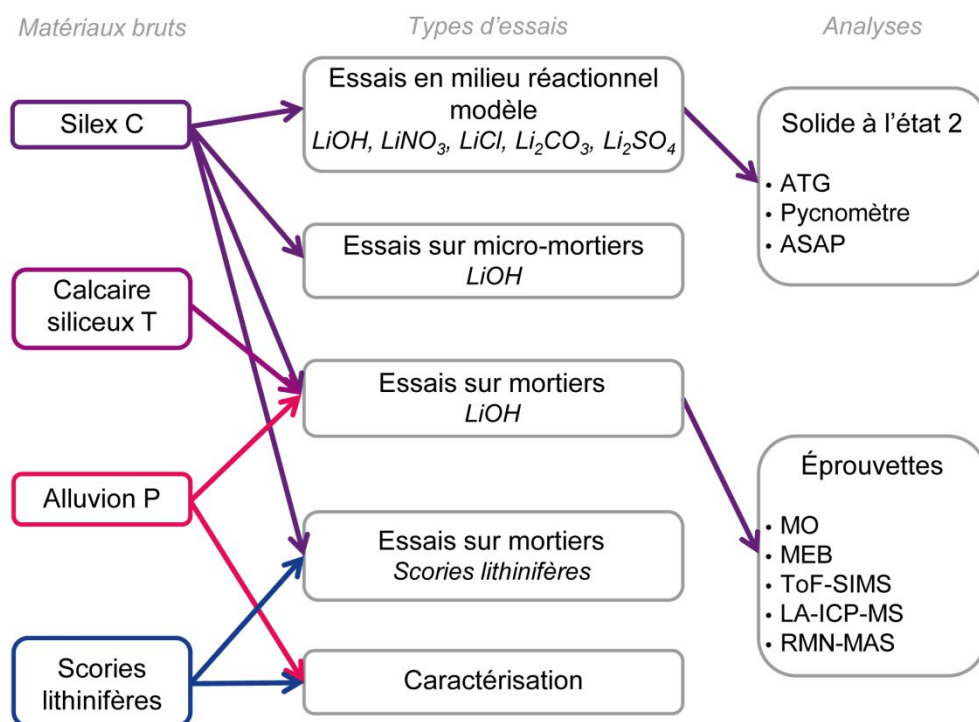


FIGURE II-2 : Schéma mettant en relation les matériaux bruts, les types d'essais et les analyses réalisés au cours de cette thèse.

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

La méthodologie et les techniques décrites au chapitre précédent ont été mises en œuvre pour caractériser le granulats alluvionnaire de Praz (P) et les scories lithinifères. Dans un premier temps, les matériaux utilisés au cours de cette thèse et dont la caractérisation était préalablement connue, tels que le ciment utilisé pour les essais en matrice cimentaire et les granulats silex de Conchil le Temple (C) et calcaire siliceux du Tournaisis (T), seront brièvement décrits. La caractérisation de l'alluvion P sera ensuite présentée. Enfin, la caractérisation des deux scories lithinifères sera détaillée.

I. RAPPELS SUR LES MATÉRIAUX CONNUS

I.1. CIMENT

Le ciment utilisé pour réaliser toutes les éprouvettes de mortier de cette étude est un ciment CEM I 52,5 N fourni par Holcim et produit par la cimenterie de Lumbres (62). La composition chimique du ciment est donnée par le *Tableau III-1*.

TABLEAU III-1 : Composition chimique du ciment utilisé.

Oxydes	%
Perte au feu	1,9
SiO ₂	20,0
Al ₂ O ₃	5,2
Fe ₂ O ₃	3,4
CaO	63,9
MgO	0,8
SO ₃	3,1
K ₂ O	0,75
Na ₂ O	0,33
S ⁻	0,01
Cl ⁻	0,06
CO ₂	1,0
CaO libre	1,7
Na ₂ O _{éq} actif	0,82

I.2. SILEX DE CONCHIL LE TEMPLE

Le silex de Conchil le Temple (C) est extrait d'une formation littorale de galets de silex et de sable marin reposant sur un substratum crayeux. Il a déjà été caractérisé par différents auteurs (Bulsteel, 2000; Bulsteel et al., 2004; Moundoungou, 2010); une brève description du matériau sera sommairement donnée ci-après afin de comprendre sa réactivité.

Les analyses chimiques révèlent que le granulat est composé à 99% de silice. La caractérisation réalisée par Bulsteel et al. (2004) a permis de préciser que cette silice est constituée à 93% de tétraèdres Q_4 et à 7% de tétraèdres Q_3 . Les analyses en DRX ont ensuite indiqué que l'unique phase cristalline présente est le quartz. Ce dernier se trouve principalement sous forme de micro et cryptoquartz (*Figure III-1 a*) et de calcédoine (*Figure III-1 b*).

Des analyses physiques ont été réalisés sur la fraction 0,16/0,63mm utilisée dans les essais en milieu réactionnel modèle afin de déterminer la densité du granulat - 2,60 (Bulsteel et al., 2004) et son volume poreux - $3\text{mm}^3.\text{g}^{-1}$ (Bulsteel et al., 2002).

Pour finir, les tests d'expansion Microbar recommandés par la norme AFNOR NF P 18-594 (2004) ont permis de mettre en évidence le caractère PRP du granulat.

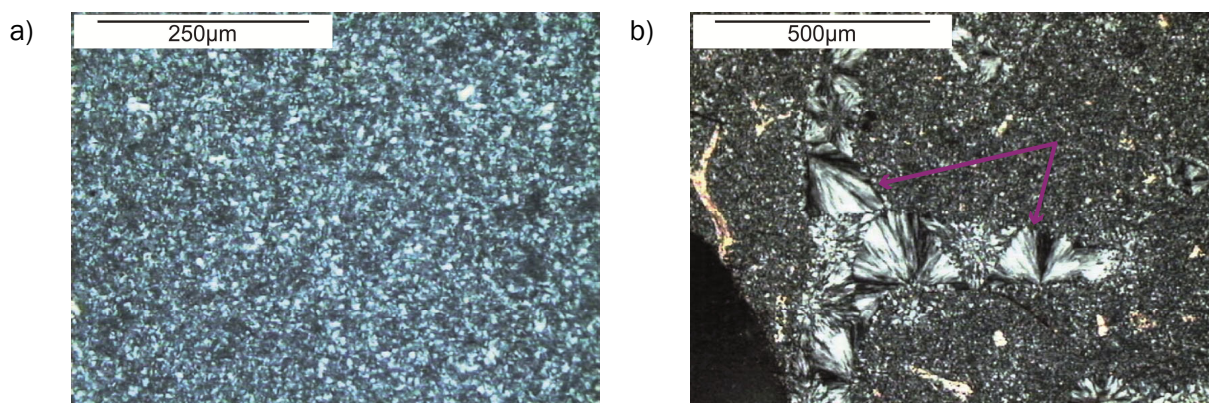


FIGURE III-1 : Clichés pris au MO (LPA) de a) quartz microcristallins et de b) domaines de calcédoine dans une matrice de quartz microcristallins présents dans le silex C, d'après Bulsteel et al. (2004).

I.3. CALCAIRE SILICEUX DU TOURNAISIS

Le calcaire siliceux du Tournaisis (T) est issu d'une carrière à ciel ouvert en Belgique et a été caractérisé par différents auteurs (Monnin, 2005; Monnin et al., 2006; Moundoungou, 2010). Un bref résumé de la caractérisation réalisée par Moundoungou sera effectué ici^a.

^a La caractérisation de Moundoungou (2010) est préférée à celle de Monnin (2005) puisque la première se consacre au tout venant, tandis que la seconde se concentre sur deux bancs particuliers extraits de la carrière.

Les analyses chimiques indiquent que le matériau est composé majoritairement d'oxyde de calcium (47%) et de dioxyde de carbone (39%). Il contient 10% de silice et 2% d'alumine. Les phases principales sont la calcite, le quartz et la dolomite. Après attaque acide de la matrice carbonatée, la DRX révèle que le cortège argileux est composé d'illite et de kaolinite. Le quartz est trouvé sous forme de grains subautomorphes et xénomorphes de tailles variées, il est également présent sous forme de microquartz (*Figure III-2 a*) et de calcédoine (*Figure III-2 b*). De plus, l'observation au MEB et les analyses en EDS ont mis en évidence la présence de silice diffuse qui se caractérise par sa taille micronique et non observable en microscopie optique (*Figure III-3*).

Pour finir, des essais Microbars (AFNOR NF P18-594, 2015) ont indiqué le comportement PR de ce matériau.

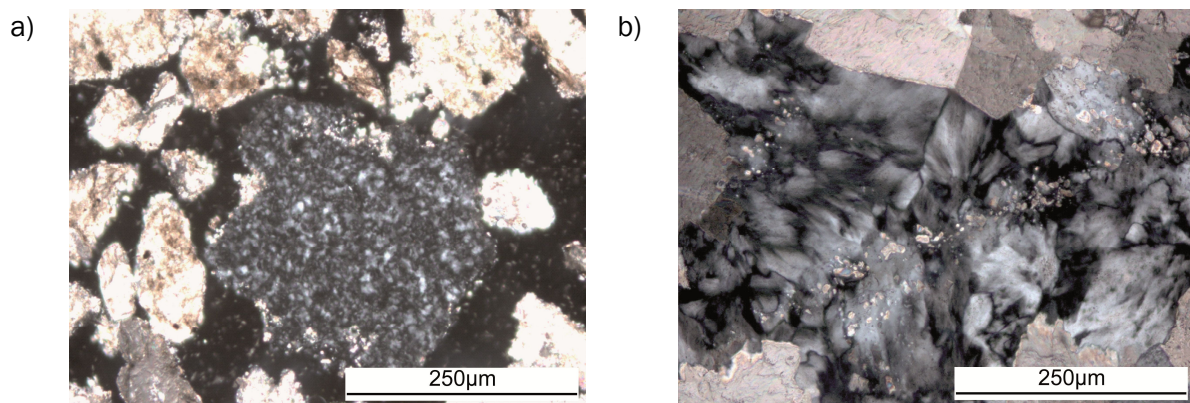


FIGURE III-2 : Clichés pris au MO (LPA) d'un a) domaine de quartz microcristallin et d'un b) domaine de calcédoine présents dans le calcaire siliceux T, d'après Moundougou (2010).

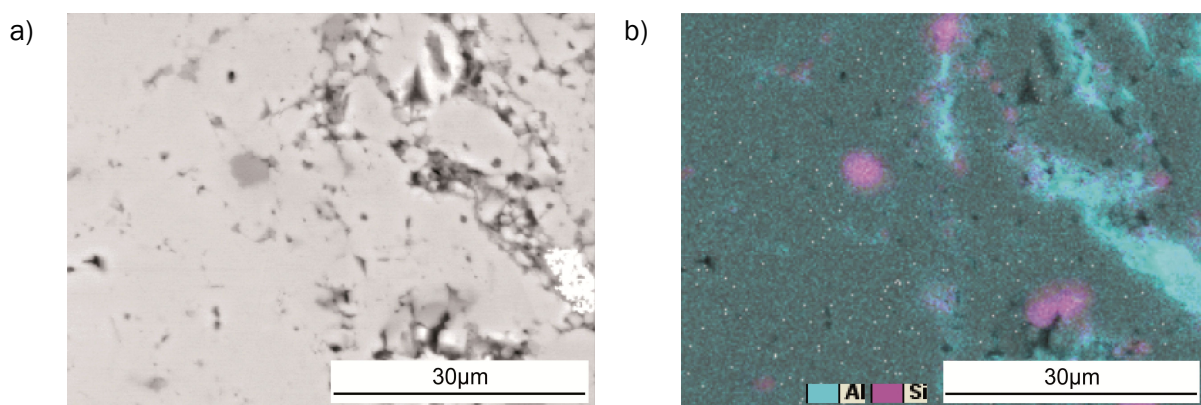


FIGURE III-3 : Silice diffuse a) observée au MEB et b) cartographie élémentaire de la zone correspondante obtenue par EDS, d'après Moundougou (2010).

II. CARACTÉRISATION DU GRANULAT ALLUVIONNAIRE DE PRAZ

Le granulats alluvionnaire de Praz (P) est étudié dans le but de déterminer sa potentielle réactivité : un intérêt particulier est porté à la nature, la dimension et l'état de contrainte (déformation) de la silice présente dans les diverses roches qui le composent.

Deux fractions granulométriques ont été étudiées : les fractions 8/16mm et 1/4mm. Cette dernière permet de mieux noter la diversité du granulats, notamment lors de l'étude pétrographique qui se porte alors sur un nombre d'objets plus important que pour la fraction 8/16mm.

II.1. CONTEXTE GÉOLOGIQUE

La gravière de Praz se situe dans la plaine alluviale de la vallée du Rhône à Sierre (Valais, Suisse). Comme l'indique la carte tectonique présentée en *Figure III-4*, en amont de la gravière, le Rhône traverse des terrains d'âge et de nature différents. En considérant uniquement le trajet du Rhône entre Sierre et Brig, la rive droite du fleuve est dominée par le Massif de l'Aar, tandis que la rive gauche est constituée de plusieurs unités tectoniques, principalement la nappe de Siviez-Mischabel (SMi), la zone Sion-Courmayeur (SC) et la zone houillère (ZH).

Comme l'indique la carte lithologique de la région (*Figure III-5*), le massif de l'Aar est constitué de diverses roches métamorphiques et intrusives (micaschistes, gneiss, amphibolites, granites et syénites) et présente au sud une couverture sédimentaire (calcaires et dolomies). Quant à la rive gauche, les principales roches présentes peuvent être d'origine métamorphique ou sédimentaire (micaschistes, gneiss, quartzites, phyllites marneux et schistes calcaires principalement). Il faut donc s'attendre à ce que l'alluvion étudiée ici présente une grande diversité pétrographique.

II.2. PROPORTION DES TYPES PÉTROGRAPHIQUES

Par souci de simplicité, les roches présentes dans la fraction 8/16mm ont été divisées en deux grandes catégories : les roches siliceuses et les roches carbonatées. Ces catégories sont elles-mêmes divisées en sous-catégories dont les noms et proportions massiques sont donnés dans le *Tableau III-2*. Les descriptions macroscopiques de ces différentes roches, qui ont notamment servi de critère à l'établissement de cette classification, seront données dans un sous-paragraphe suivant en même temps que leur description microscopique (*cf. Chapitre III § II.3.3. Étude des roches présentes dans l'alluvion – p.86*).

Les roches siliceuses sont majoritaires puisqu'elles constituent 75% du granulats. La catégorie « autres » est principalement constituée de granitoïdes et de gneiss dont les aspects macroscopiques sont trop divers pour permettre une classification. Quant aux roches carbonatées, elles sont présentes à hauteur de 25%.

TABLEAU III-2 : Proportion des types pétrographiques dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

Types de roche	Masse (en %)
Roches siliceuses	75
Gneiss principal	38
Quartzite	6
Granite	3
Péridotite serpentinisée	2
Autres : granitoïdes, gneiss...	26
Roches carbonatées	25
Marbre principal	21
Marbres secondaires et calcaires	4

La fraction 1/4mm a ensuite été étudiée afin d'envisager l'alluvion dans toute sa diversité grâce à l'observation d'un grand nombre de grains (302 au total) ; les roches présentes dans cette fraction sont des fragments des roches observées dans la fraction supérieure. Les proportions des différents types pétrographiques observés (*Tableau III-3*) révèlent la prédominance des quartzites (36%) sur les autres roches, ce qui était attendu puisque ces derniers sont certainement issus de la fragmentation des nombreuses roches siliceuses des fractions plus grossières. Il en va de même pour les feldspaths qui sont probablement des fragments des divers granitoïdes et gneiss, ainsi que pour les amphibolites, provenant des granitoïdes et pour les serpentinites, issues des péridotites serpentinisées. Deux roches précédemment identifiées, les gneiss et les granitoïdes, sont également retrouvée. De même, une forte proportion de roches carbonatées déjà observées dans la fraction 8/16mm est observée. Pour finir, une catégorie « incertain » a dû être ajoutée lorsque la nature de la roche n'était pas identifiable.

Les espèces observées dans cette fraction sont cohérentes avec celles observées dans la fraction 8/16mm.

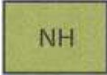
TABLEAU III-3 : Proportion des types pétrographiques dans la fraction 1/4mm de l'alluvion P.

Types de roche	%
Roches siliceuses	75%
Quartzite	36%
Feldspath	14%
Gneiss	13%
Granitoïde	9%
Amphibolite	2%
Serpentinite	1%
Roches carbonatées	18%
Incertain	7%

Légende de la carte tectonique de la région entre Sierre et Brig (*Figure III-4*)

Marge continentale européenne

Autochtone-Parautochtone, nappes infrahelvétiques

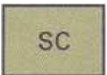
	NH	Unités allochtones	
	NF	Sédiments tertiaires	
		Mésoïque autochtone [A] Nappe de Doldenhorn [Do]	
		Sédiments paléozoïques Granites et roches effusives varisques Vieux socle cristallin des massifs externes	} Massif de l'Aar [Aa]

Massifs allochtones et nappes de socle cristallin infrapenniques (p.p. à couverture de sédiments)

		Sédiments, zones mésozoïques internappes Cœur cristallin des nappes	} Nappe du Monte Leone [ML]
--	--	--	-----------------------------

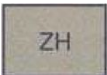
Sillon valaisan

Nappes et écailles de sédiments penniques inférieures, ophiolites

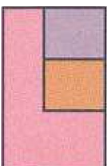
	SC	Zone de Sion-Courmayeur (unité du petit St-Bernard incl.)
---	----	---

Seuil briançonnais (Terrain avec croûte continentale et talus subbriançonnais)

Nappes et écailles de sédiments penniques moyennes (p.p. avec assises de cristallin).

	ZH	Zone houillère
---	----	----------------

Nappes de socle cristallin penniques moyennes (p.p. à couverture de sédiments)

		Couverture sédimentaire mésozoïque-tertiaire Permo-Carbonifère-Trias Cœur cristallin des nappes	} Nappes des Pontis [Pt] et de Siviez-Mischabel [SMi]
---	--	---	--

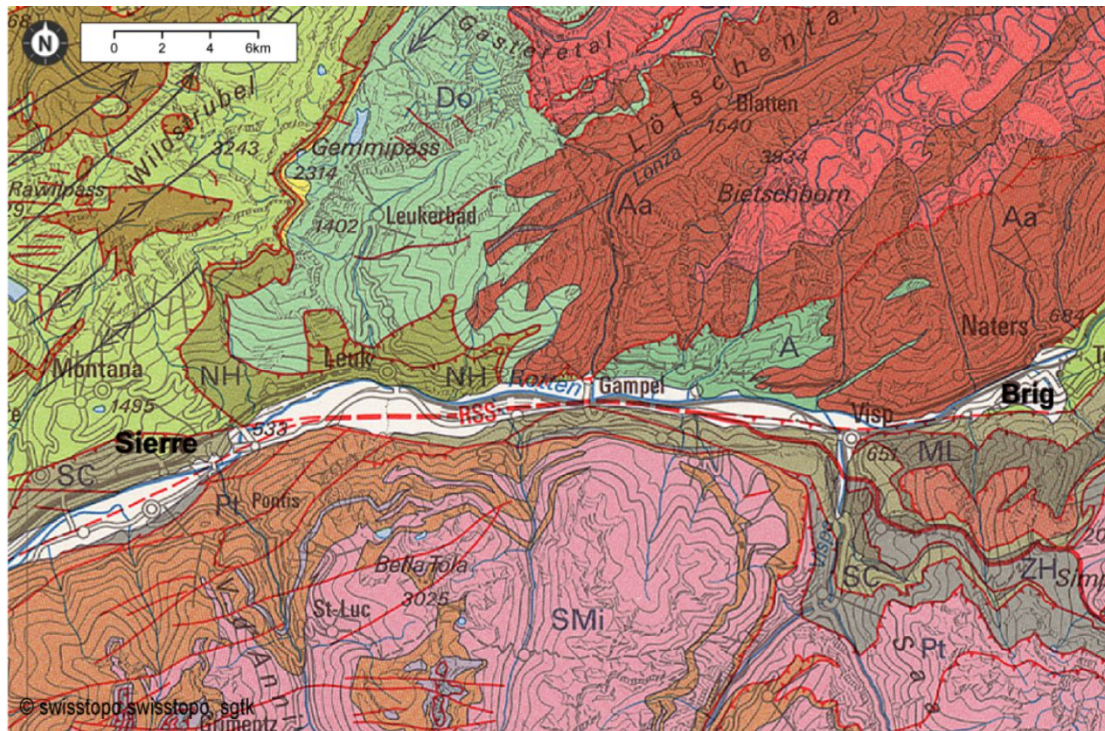


FIGURE III-4 : Carte tectonique de la région entre Sierre et Brig, extraite de swisstopo^a. La légende est détaillée en page précédente.

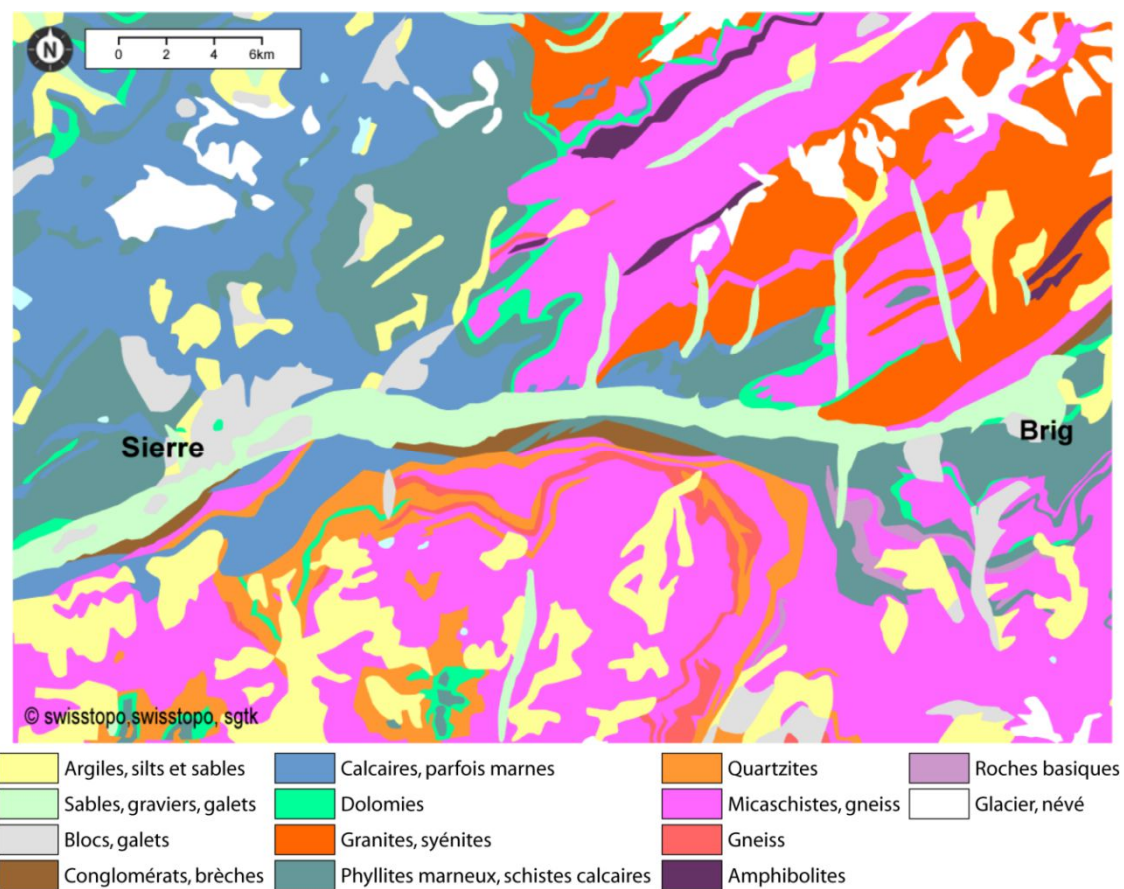


Figure III-5 : Carte lithologique de la région entre Sierre et Brig accompagnée de sa légende, extraite de swisstopo^a.

^a Swisstopo : Office fédéral de topographie de la Confédération Suisse, <https://map.geo.admin.ch>.

Les types pétrographiques identifiés dans ces deux fractions sont en accord avec les informations données par la carte lithologique de la région (*Figure III-5*). En effet, les roches métamorphiques très présentes en rive gauche et droite du Rhône telles que les gneiss sont retrouvées dans l'alluvion, de même que les roches plutoniques telles que les granites, issus du Massif de l'Aar, ainsi que diverses roches carbonatées (d'origine sédimentaire ou métamorphique) présentes dans la vallée du Rhône en amont de la gravière.

II.3. ÉTUDE PÉTROGRAPHIQUE ET MINÉRALOGIQUE

II.3.1. Phases majeures

L'analyse en DRX de la fraction 8/16mm révèle les principales phases cristallisées présentes dans l'alluvion (*Figure III-6*). La forte présence de quartz est cohérente avec l'estimation des proportions des types pétrographiques précédemment réalisée et traduit bien la prédominance des roches siliceuses dans l'alluvion (75%). La présence de minéraux typiquement associés au gneiss et granitoïdes identifiés au paragraphe précédent tels que des feldspaths (ici albite et sanidine) et des minéraux ferromagnésiens (ici, muscovite et chlorite) est également constatée. Toujours concernant les roches siliceuses, le diffractogramme de l'alluvion indique la présence d'antigorite (minéral appartenant au groupe des serpentines) qui traduit bien la présence des péridotites serpentinisées identifiées auparavant.

En ce qui concerne les roches carbonatées, une forte présence de calcite ainsi qu'une plus faible présence de dolomite (cohérente avec les 25% de roches carbonatées contenus dans l'alluvion) est observée. Pour finir, notons que de nombreuses espèces minérales présentes dans le granulats ne sont pas observables du fait de la prédominance de certaines espèces comme le quartz.

II.3.2. Composition modale

La composition modale (*Tableau III-4*) a uniquement été déterminée pour la fraction 1/4mm, la taille des objets se prêtant bien à un comptage de points en microscopie optique. En raison de la grande quantité de roches siliceuses, il était attendu que la composition modale soit dominée par la présence de quartz (52%). Les minéraux tels que la calcite et/ou dolomite sont présents à hauteur de 20%. Les feldspaths, les amphiboles et la serpentine déjà observés lors de l'évaluation des proportions des types pétrographiques sont également présents dans cette fraction. Pour finir, les micas blancs, principalement contenus dans les gneiss, ainsi que des grenats, en faibles quantités, sont observés.

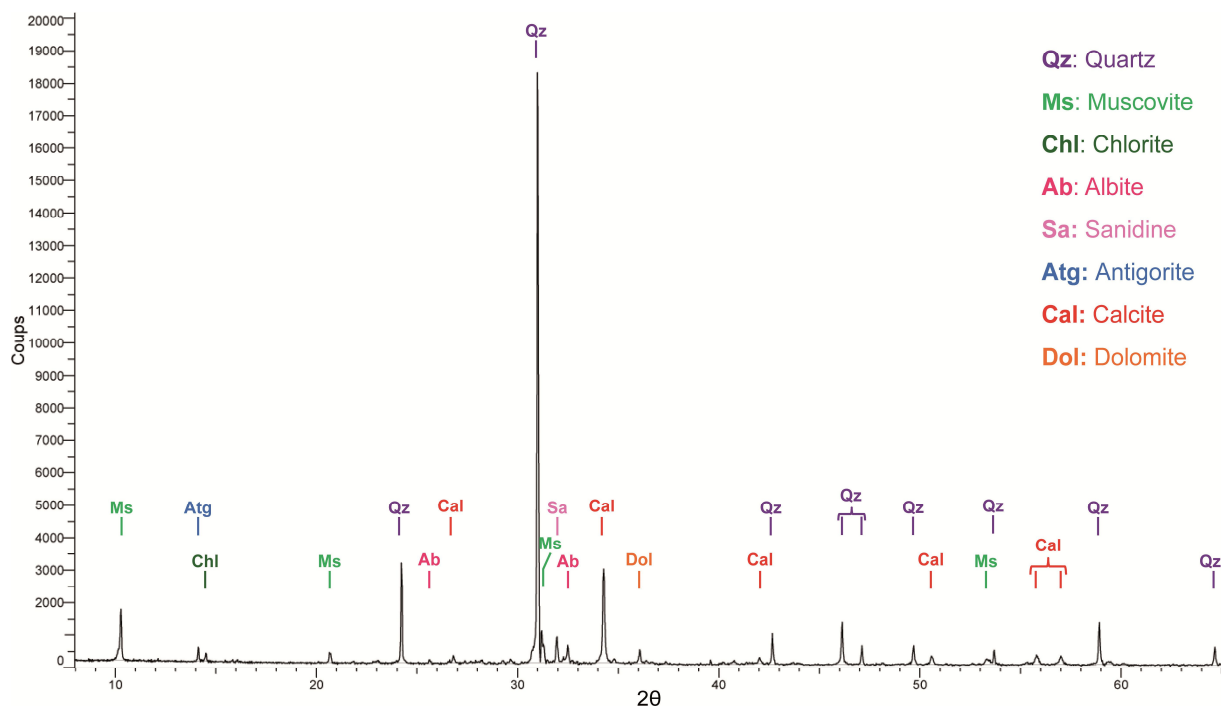


FIGURE III-6 : Diffractogramme de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

TABLEAU III-4 : Composition modale de la fraction 1/4mm de l'alluvion P.

Minéraux	%
Quartz	52%
Calcite / Dolomite	20%
Feldspath alcalin	12%
Feldspath calcique	3%
Feldspath altéré	2%
Mica blanc	6%
Incertain	4%
Serpentine	1%
Amphibole	0,5%
Grenat	0,1%
Biotite	0,1%

II.3.3. Étude des roches présentes dans l'alluvion

La description macroscopique et microscopique qui suit a été réalisée sur la fraction 8/16mm.

II.3.3.1. Roches siliceuses

II.3.3.1.1. Gneiss principal

Cette roche constitue 38% du granulat. Elle présente une couleur verte plus ou moins foncée. Le litage n'est pas toujours visible du fait du roulage de la roche. Les clichés de sections de cette roche sont donnés par la *Figure III-7*. L'observation de sections polies réalisées en résine fluorescente n'a pas mis en évidence la présence de microfissurations dans cette roche.



FIGURE III-7 : Sections polies du gneiss principal contenu de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

La roche a été qualifiée de gneiss en raison de la foliation qu'elle présente. Le litage de la roche n'étant pas toujours observable à l'œil nu, les plans de coupe aléatoires lors de la réalisation de lames minces peuvent être sécants à la foliation, ce qui peut rendre l'observation de la texture particulièrement difficile. La foliation a cependant pu être observée (*Figure III-8*), elle est constituée de grains de quartz et de feldspaths potassiques alternant avec des grains de micas blancs. La texture peut présenter une crénulation (*Figure III-9 a*) ou une légère mylonitisation (*Figure III-9 b*).

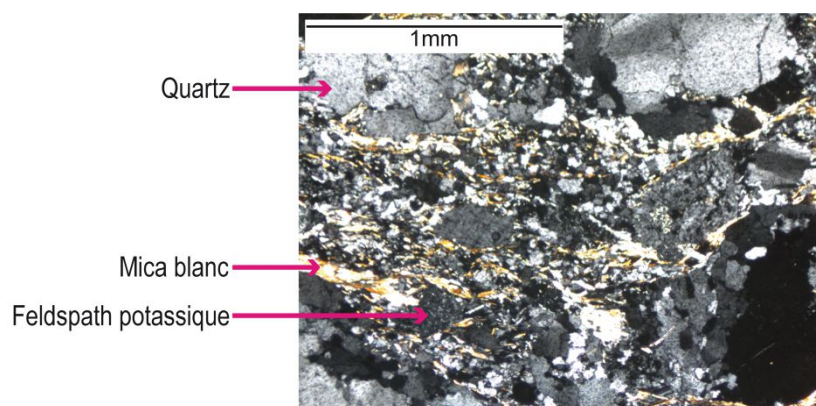


FIGURE III-8 : Foliation observée au MO (LPA) présente dans le gneiss principal contenu dans l'alluvion P.

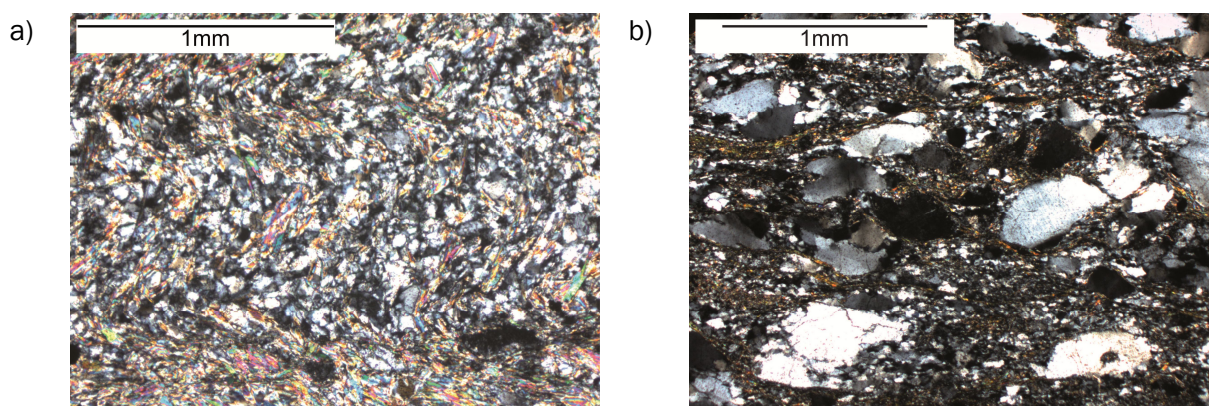


FIGURE III-9 : Clichés réalisés au MO (LPA) a) de la crénulation et b) d'une texture mylonitique existant dans le gneiss principal contenu dans l'alluvion P.

La texture porphyroblastique observée dans ce type de roche se caractérise par des porphyroblastes de quartz et de feldspaths potassiques dans une matrice à grain de quartz plus fin. Les diamètres équivalents des porphyroblastes de quartz sont compris entre 200 et 800 μm ^a, quant aux grains de quartz formant la matrice, leur diamètre équivalent est inférieur à 80 μm ^b. Les porphyroblastes de quartz présentent des extinctions ondulantes plus ou moins prononcées ainsi que des fractures (*Figure III-10 a*). Des domaines de quartz de recristallisation peuvent également être observés (*Figure III-10 b*).

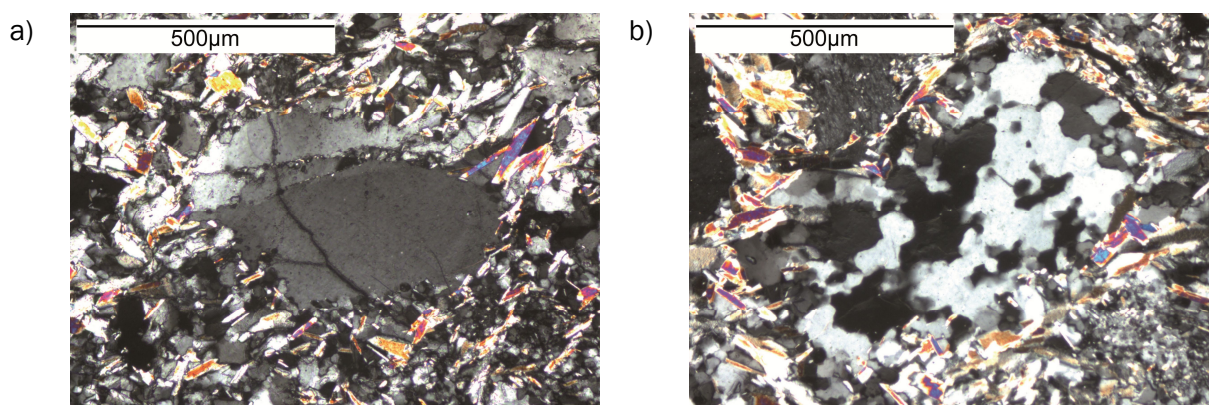


FIGURE III-10 : Clichés réalisés au MO (LPA) a) d'un porphyroblaste de quartz présentant une fracture et b) des quartz de recristallisation présents dans le gneiss principal de l'alluvion P.

Une analyse en DRX (*Figure III-11*) confirme que la phase majeure est celle observée en pétrographie : le quartz. Elle précise également que les micas blancs sont de type muscovite et les feldspaths potassiques de type microcline. Une analyse en FX (*Tableau III-5*) met en évidence la présence des éléments correspondants aux phases majeures : le silicium, qui provient des trois minéraux, l'aluminium, le potassium, le sodium et le calcium, qui peuvent être contenus dans les micas et les feldspaths potassiques; pour finir, le fer et le magnésium qui peuvent provenir des micas blancs.

^a Mesures effectuées sur un total de 25 grains.

^b Mesures effectuées sur un total de 70 grains.

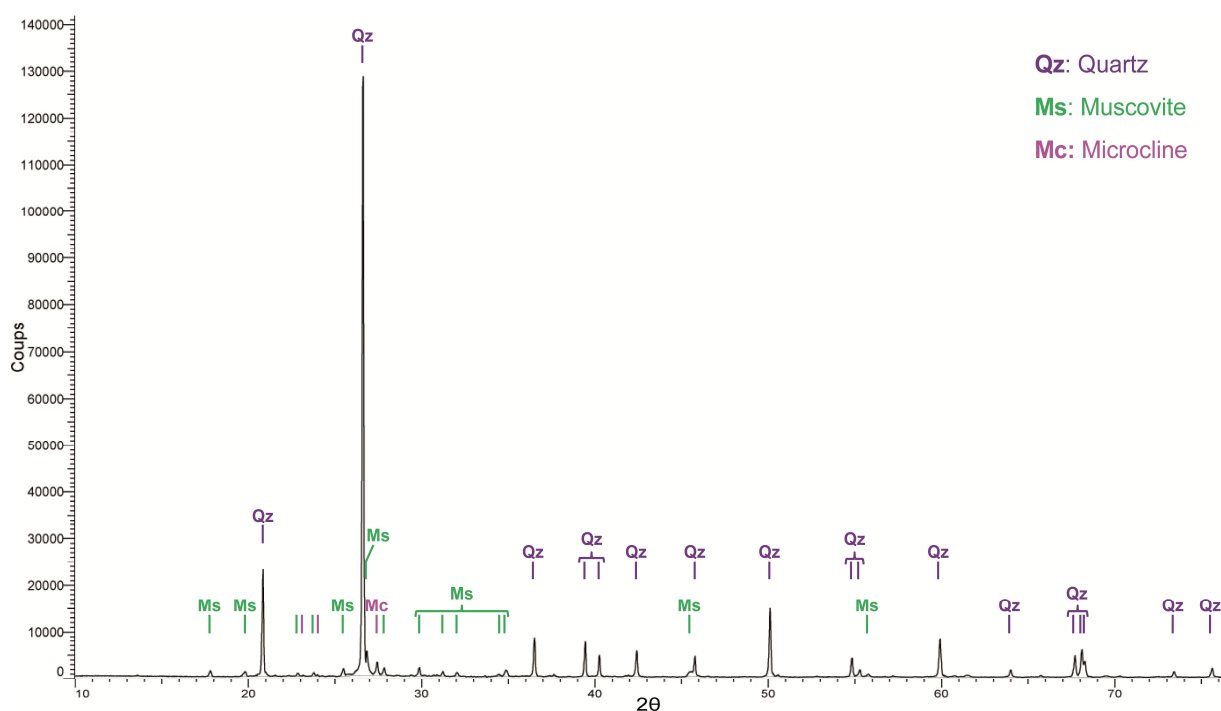


FIGURE III-11 : Diffractogramme du gneiss principal contenu dans l'alluvion P.

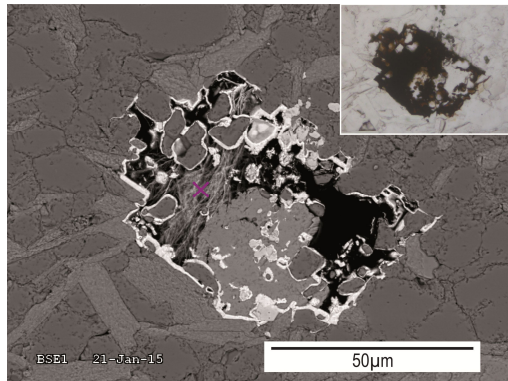
TABLEAU III-5 : Composition chimique obtenue par FX du gneiss principal contenu dans l'alluvion P.

Éléments	O	Si	Al	K	Fe	Mg	Ca	Na	P	S	Ti	Ba	Total
%	52,0	38,1	4,9	3,5	0,6	0,4	0,2	0,1		Traces			99,8

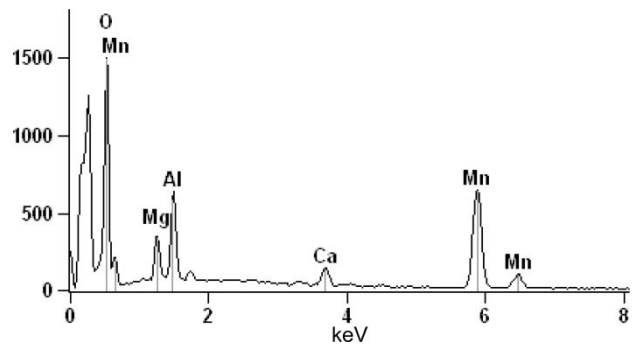
Le gneiss principal contient des minéraux accessoires qui ont été identifiés grâce à des pointés EDS lorsque l'observation au MO n'était pas suffisante. Les minéraux accessoires observés comportent de nombreux oxydes métalliques tels que les oxydes de manganèse (*Figure III-12 a*), de fer (*Figure III-12 b*) et de titane (*Figure III-12 c*) ; la présence de zircon a également été observée (*Figure III-12 c*).

L'étude pétrographique du gneiss principal révèle que ce dernier est susceptible d'être alcali-réactif du fait de la nature de la silice qu'il contient. En effet, le quartz contenu dans cette roche présente différents aspects liés à l'alcali-réactivité comme une déformation des grains de quartz qui se traduit par la présence d'une extinction ondulante, la présence de fractures dans les grains ainsi que la taille micrométrique des quartz de recristallisation. La texture même de cette roche peut favoriser la RAS, en effet, comme vu dans la synthèse bibliographique (*cf. Chapitre I 1.1.2. Roches réactives et cinétique de réaction – p.29*), la foliation peut constituer une voie d'accès privilégiée de la solution interstitielle vers la silice réactive.

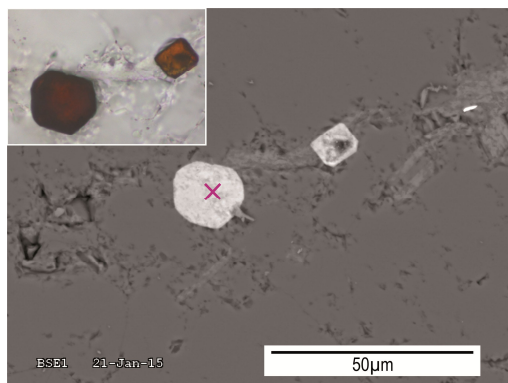
a)



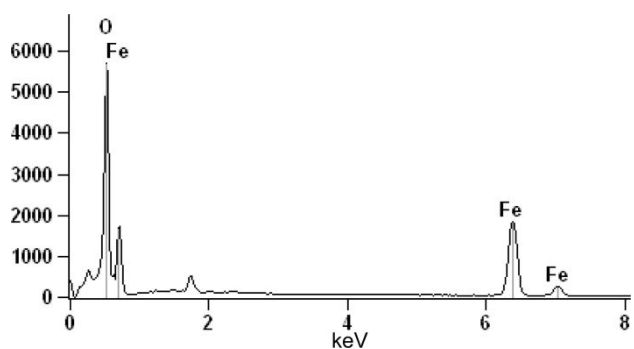
Oxyde de manganèse



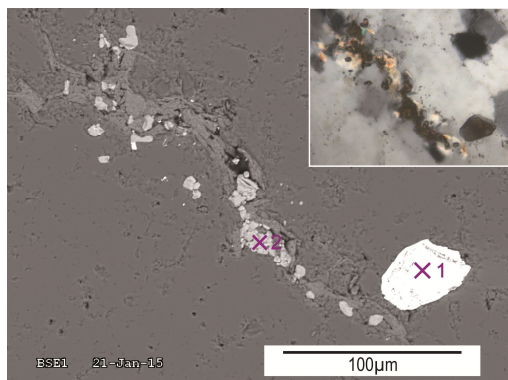
b)



Oxyde de fer

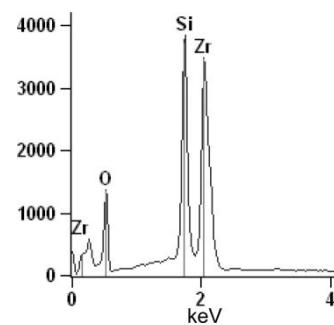


c)



1

Zircon



2

Oxyde de titane

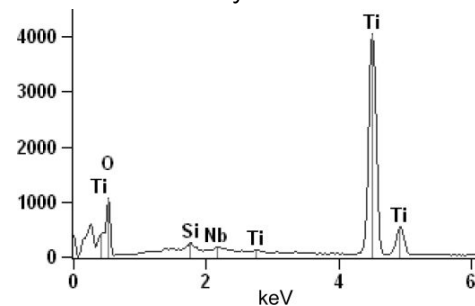


FIGURE III-12 : Minéraux accessoires présents dans le gneiss principal contenu dans l'alluvion P : clichés principaux réalisés au MEB, encadrés réalisés au MO dans le même champ de vision et spectres EDS correspondants à a) un oxyde de manganèse, b) des oxydes de fer et c) des oxydes de titane et du zircon.

II.3.3.1.2. Quartzite

Les quartzites sont présents à hauteur de 6% dans le granulat. À l'échelle macroscopique, ils présentent des couleurs blanches à grisâtres et peuvent même être translucides (*Figure III-13*). Les sections imprégnées dans la résine fluorescente n'ont pas révélé la présence de microfissurations dans ce type de roche.



FIGURE III-13 : Sections polies du quartzite contenu de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

L'étude pétrographique montre que les quartzites présentent plusieurs textures : granoblastique à grain fin (*Figure III-14*), granoblastique à grain grossier (*Figure III-15*) et porphyroblastique (*Figure III-16*). La première se caractérise par des grains de quartz de diamètre équivalent compris entre 50 et 300 μm ^a et qui peuvent présenter une légère extinction ondulante. Les joints de grain peuvent être occupés par ce qui semble être des micas blancs. Il faut noter la présence de quartz de recristallisation (au centre de la *Figure III-14*).

La texture granoblastique à grain grossier se caractérise par des grains de quartz de grande dimension (>5mm) qui peuvent présenter une extinction ondulante ainsi que des fractures (*Figure III-15 a*). Des plages de quartz amiboïdes sont également observées (*Figure III-15 b*).

Pour finir, la texture porphyroblastique se caractérise par des quartz de diamètre équivalent compris entre 70 et 200 μm dans une matrice à grain plus fin (diamètre équivalent inférieur à 50 μm)^b. Les porphyroblastes de quartz peuvent présenter des fractures et des extinctions ondulantes héritées du métamorphisme, comme observé sur le grain de quartz au centre du cliché présenté en *Figure III-16*.

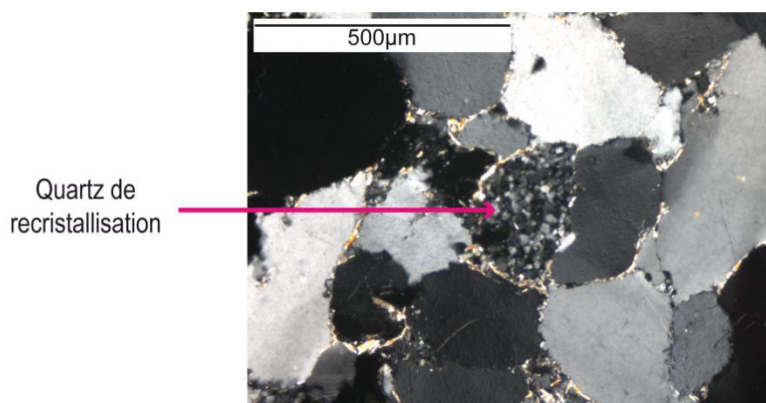


FIGURE III-14 : Cliché réalisé au MO (LPA) de la texture granoblastique à grain fin et des quartz de recristallisation présentés par certains quartzites contenus dans l'alluvion P.

^a Mesures effectuées sur un total de 125 grains.

^b Les deux mesures ont été effectuées sur un total de 20 grains.

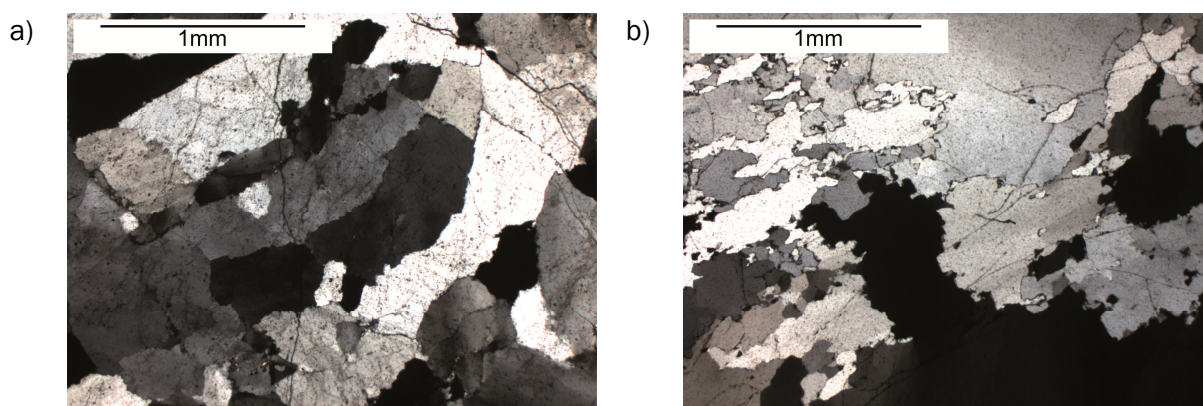


FIGURE III-15 : Clichés réalisés au MO (LPA) de a) la texture et de b) plages de quartz amiboïdes présents dans les quartzites granoblastiques à grain grossier contenus dans l'alluvion P.

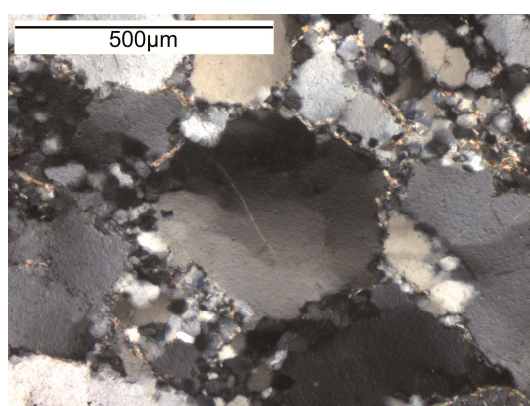


FIGURE III-16 : Cliché réalisé au MO (LPA) de la texture porphyroblastique présentée par certains quartzites contenus dans l'alluvion P.

Les quartzites étudiés étant majoritairement constitués de quartz et ne possédant comme phase mineure que les micas blancs en joint de grain dans les roches à texture granoblastique et porphyroblastique, des analyses en DRX et FX n'ont pas été jugées nécessaires. Les quartzites étudiés ne présentent pas de phases accessoires notables, contrairement au gneiss principal décrit précédemment.

Les différents quartzites présentent un potentiel alcali-réactif. Les quartzites à texture granoblastique à grain fin sont potentiellement réactifs en raison de la présence de quartz microcristallin. La réactivité des quartzites à texture porphyroblastique pourrait provenir de ces mêmes quartz microcristallins, ainsi que de la présence de porphyroblastes de quartz déformés et fracturés. Pour finir, les quartzites à texture granoblastique à grain grossier pourraient également présenter une réactivité, en une plus faible mesure peut-être, du fait de la présence de fractures dans les grains de quartz ainsi que des joints de grain torturés qu'ils présentent.

II.3.3.1.3. Granite

Le granite est présent à hauteur de 3% dans l'alluvion et se présente sous la forme d'une roche claire - blanche ou translucide - comportant des domaines sombres - noirs à verdâtres (*Figure III-17*). L'observation des sections polies imprégnées dans la résine fluorescente a mis en évidence la présence courante de microfissurations dans ce type de roche (*Figure III-18*).

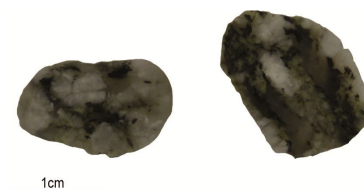


FIGURE III-17 : Sections polies du granite contenu dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

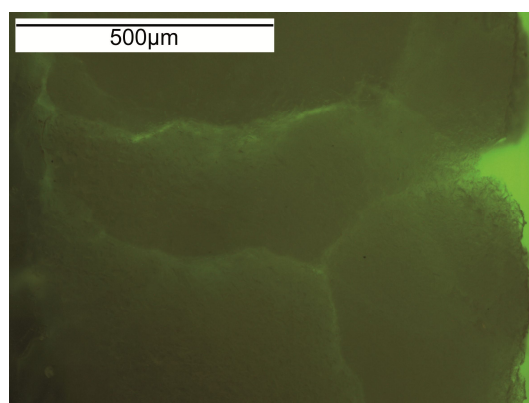


FIGURE III-18 : Cliché réalisé au MO (fluorescence) des microfissurations présentées par le granite contenu dans l'alluvion P.

Ce granite est principalement composé de quartz, de minéraux ferromagnésiens et de feldspaths alcalins. Les grains de quartz peuvent présenter une extinction ondulante ainsi que des fractures; ces deux phénomènes sont particulièrement visibles sur les grains de quartz au centre de la *Figure III-19 a*). Les minéraux ferromagnésiens présents sont des biotites, chlorites ou biotites chloritisées ; il est également possible de trouver, très exceptionnellement, des micas blancs (*Figure III-19 b*). Pour finir, les feldspaths observés dans cette roche sont principalement alcalins et notamment potassiques, ces derniers pouvant se trouver sous la forme de microcline (*Figure III-19 b*). Les feldspaths peuvent être plus ou moins altérés et séricitisés (*Figure III-19 a*).

L'analyse en DRX (*Figure III-20*) confirme la présence des phases majeures observées en pétrographie : le quartz, les feldspaths alcalins et potassiques (sous la forme d'albite, microcline et orthose), ainsi que des minéraux ferromagnésiens (sous la forme de clinochlore). La composition chimique obtenue par FX (*Tableau III-6*) indique la présence d'éléments cohérents avec les phases majeures identifiées : le silicium est contenu dans tous les minéraux de cette roche, de même pour l'aluminium, à l'exception du quartz. Le fer et le magnésium proviennent certainement du clinochlore. Quant aux

alcalins, ils sont principalement contenus dans les feldspaths. Le calcium pourrait être présent dans l'albite, cette dernière ne constituerait donc pas un pôle pur ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

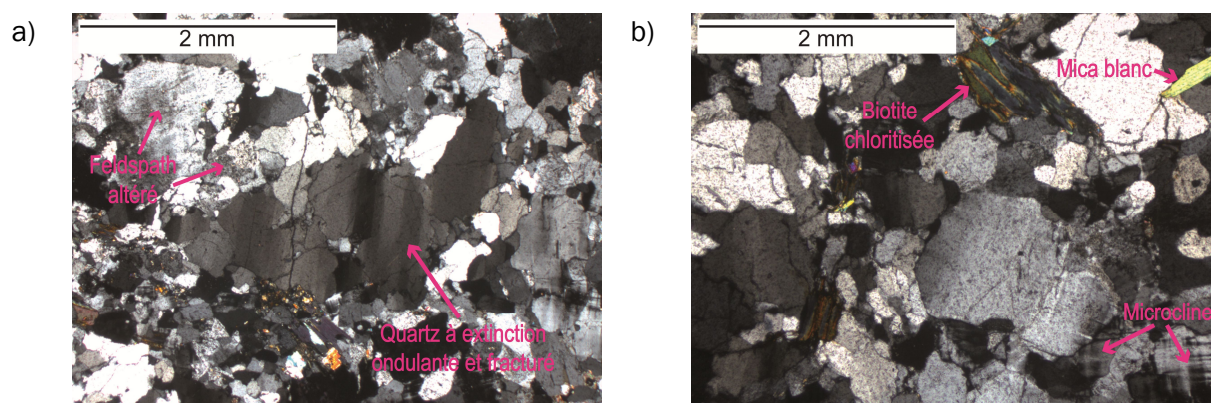


FIGURE III-19 : Clichés réalisés au MO (LPA) de la texture du granite contenu dans l'alluvion P.

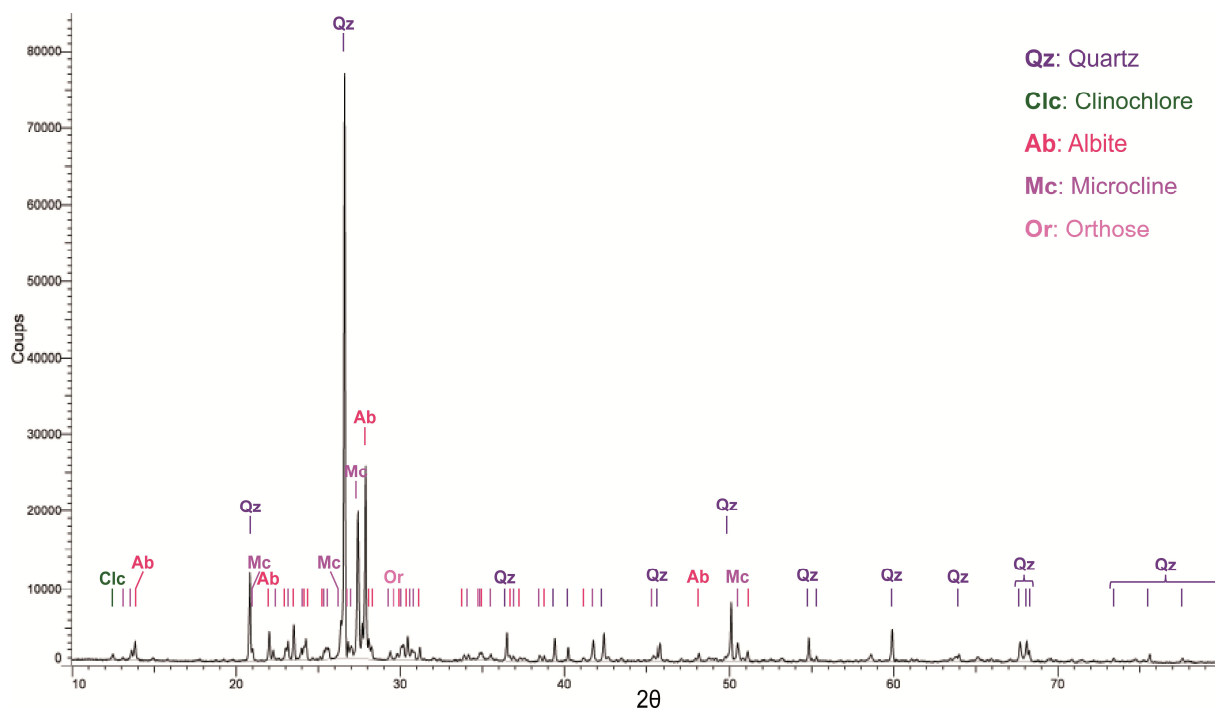


FIGURE III-20 : Diffractogramme du granite contenu dans l'alluvion P.

TABLEAU III-6 : Composition élémentaire obtenue par FX du granite contenu dans l'alluvion P.

Éléments	O	Si	Al	K	Na	Fe	Ca	Mg	Ti	P	Mn	Ba	Total
%	49,5	32,6	7,6	4,4	3,4	1,1	0,9	0,2	0,1		Traces		99,8

Le granite présente également quelques phases accessoires notables telles que la titanite (CaTiSiO_5), reconnaissable à ses grains à fort relief ainsi que des sulfures de fer, opaques au MO en lumière transmise (*Figure III-21*).

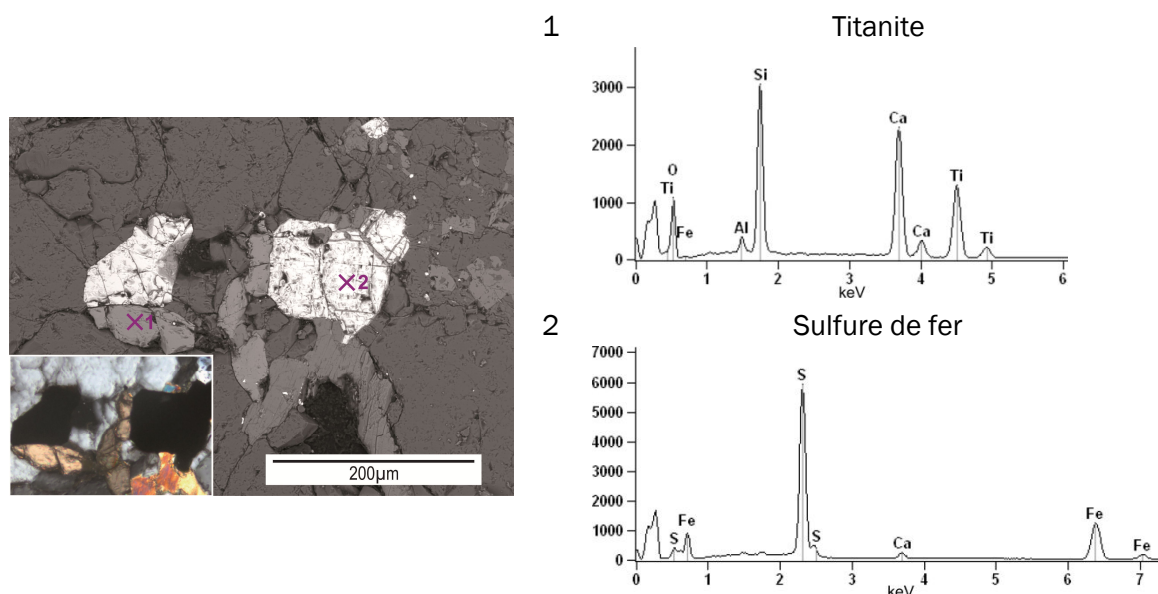


FIGURE III-21 : Minéraux accessoires présents dans le granite contenu dans l'alluvion P : cliché principal réalisé au MEB, encadré réalisé au MO représentant le même champ de vision et spectres EDS des pointés correspondants.

Les quartz contenus dans cette roche sont fortement déformés et fracturés, ce qui rend ce granite potentiellement réactif. De plus, la présence de feldspaths altérés qui sont capables de fournir des alcalins à la solution interstitielle par dissolution (*cf. Chapitre I § 1.2.1. Source des alcalins – p.31*) pourrait contribuer localement à entretenir la RAS.

II.3.3.1.4. Péridotite serpentinisée

Les péridotites serpentinisées représentent 2% du granulat seulement. À l'œil nu, ces roches peuvent être sombres avec des domaines noirs à verts intenses ou bien vertes avec des domaines plus sombres (*Figure III-22*). L'analyse pétrographique révèle la présence de serpentine, de pyroxène et d'olivine (*Figure III-23*).

Cette roche ne présente pas de réactivité du fait de l'absence de quartz.

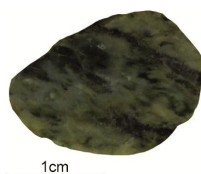


FIGURE III-22 : Sections polies de la péridotite serpentinisée contenue dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

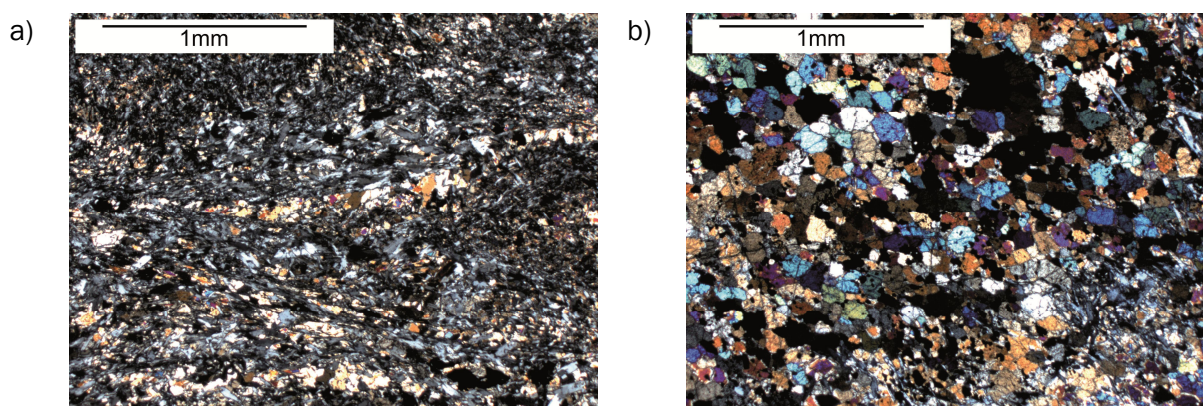


FIGURE III-23 : Clichés réalisés en MO (LPA) de a) une péridotite très serpentinisée et b) une péridotite peu serpentinisée, contenant majoritairement des olivines contenues dans l'alluvion P.

II.3.3.1.5. Autres

Cette catégorie contient toutes les roches qui n'ont pas pu être classées à cause de leurs aspects macroscopiques trop divers, elle représente 26% de l'ensemble du granulats. Parmi ces roches, l'observation d'un litage à l'échelle macroscopique permet d'identifier des gneiss dont la nature est confirmée par l'observation en microscopie optique. Les gneiss présents sont très variés, ainsi des gneiss à staurolite (*Figure III-24 a*) ou à amphibole (*Figure III-24 b*) ont pu être observés par exemple. Beaucoup de gneiss secondaires présentent également des compositions similaires au gneiss principal et contiennent du quartz, des feldspaths et des micas blancs ou noirs. La catégorie « autres » renferme également divers granitoïdes composés de quartz, de feldspaths altérés et de minéraux magnésiens - essentiellement des amphiboles et des biotites (*Figure III-25*).

Du fait du métamorphisme et de ce que cela implique sur l'état du quartz (recristallisation et déformation), toutes les roches siliceuses en contenant peuvent être suspectées d'être réactives.

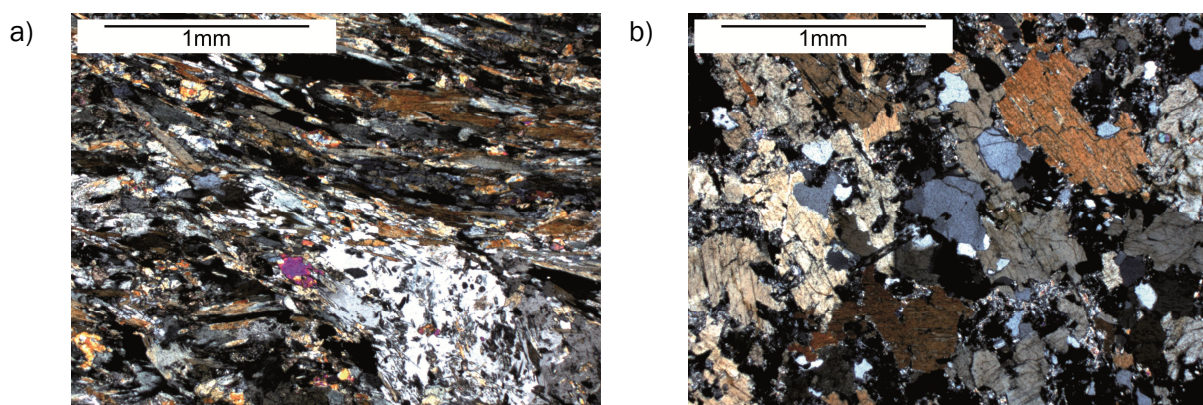


FIGURE III-24 : Clichés réalisés en MO (LPA) de gneiss secondaires a) à staurolite et b) à amphibole contenus dans l'alluvion P.

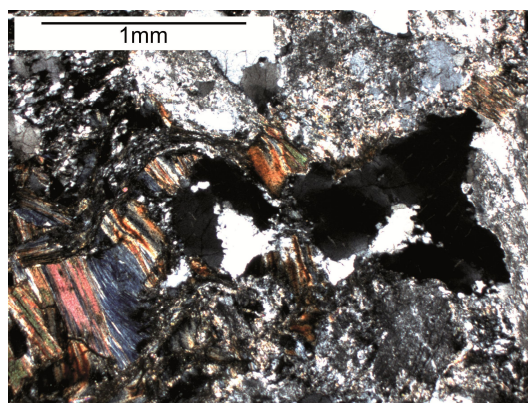


FIGURE III-25 : Cliché réalisé en MO (LPA) d'un granitoïde contenu dans l'alluvion P.

II.3.3.2. Roches carbonatées

Les roches carbonatées constituent 25% de l'ensemble du granulats. Elles sont divisées en deux grandes catégories : le marbre principal qui constitue 85% de cette catégorie ainsi que les marbres secondaires et autres calcaires. Ces deux catégories sont décrites ci-après.

II.3.3.2.1. Marbre principal

Le marbre principal présente deux aspects macroscopiques : il peut être observé sous la forme de galets noirs ou encore sous la forme de roches roulées de couleur grise à légèrement rose (*Figure III-26*). Il représente 21% de l'ensemble du granulats alluvionnaire. Son observation en résine fluorescente n'a pas révélé la présence de microfissurations.



FIGURE III-26 : Sections polies du marbre principal contenu dans la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

Le terme de marbre a été préféré à celui de calcaire puisque l'observation pétrographique a révélé une absence de résidus fossiles et indiquait que les carbonates avaient subi une recristallisation. La désignation choisie suit donc la définition recommandée pour le terme marbre, c'est-à-dire qu'il désigne les roches issues du métamorphisme des calcaires. Cependant, il faut noter que les géologues locaux désigneraient ces roches de « calcaires alpins », le terme marbre étant utilisé pour désigner les roches dont les grains de calcite ou de dolomite sont de taille suffisamment importante pour être visible à l'œil nu.

L'étude pétrographique révèle la présence de quartz. Ce dernier peut se trouver sous la forme de cristaux subautomorphes de diamètre équivalent compris entre 20 et 170 μm^a (*Figure III-27 a*) et plus occasionnellement en palissade (*Figure III-27 b*). Le marbre principal possède deux phases mineures relativement courantes : des micas blancs (*Figure III-28 a*) et des oxydes de fer, similaires à ceux observés chez le gneiss principal, qui parsèment la roche et qui sont particulièrement visibles en LPNA (*Figure III-28 b*).

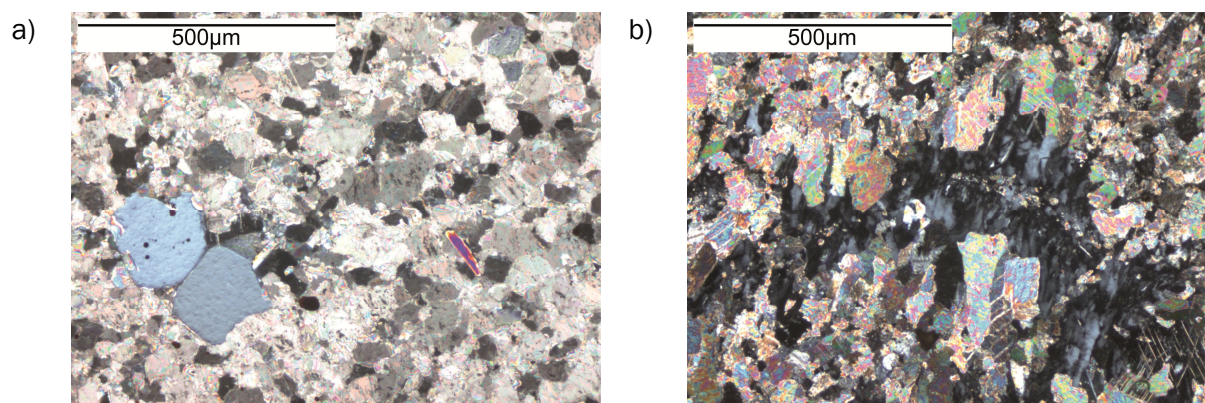


FIGURE III-27 : Clichés réalisés au MO (LPA) de a) cristaux de quartz subautomorphes et de b) quartz en palissade présents dans le marbre principal contenu dans l'alluvion P.

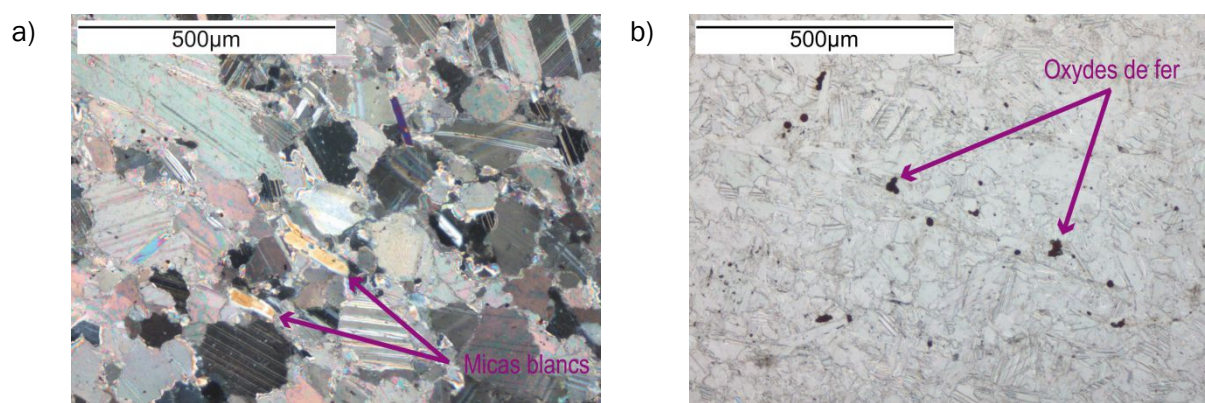


FIGURE III-28 : Clichés réalisés au MO de a) micas blancs (LPA) et de b) oxydes de fer (LPNA) présents dans le marbre principal contenu dans l'alluvion P.

L'analyse en DRX du marbre principal (*Figure III-29*) indique tout d'abord la nature des minéraux carbonatés : calcite et dolomite sont présentes dans cette roche et la première est majoritaire. Les phases mineures précédemment identifiées en pétrographie sont retrouvées : le quartz, ainsi qu'un mica blanc qui s'avère être de type muscovite.

Le marbre principal contient peu de quartz et ce dernier se présente majoritairement sous forme de grains sub-automorphes qui ne montrent pas de signes de déformation. Cette roche est donc certainement non réactive.

^a Mesures effectuées sur 55 grains.

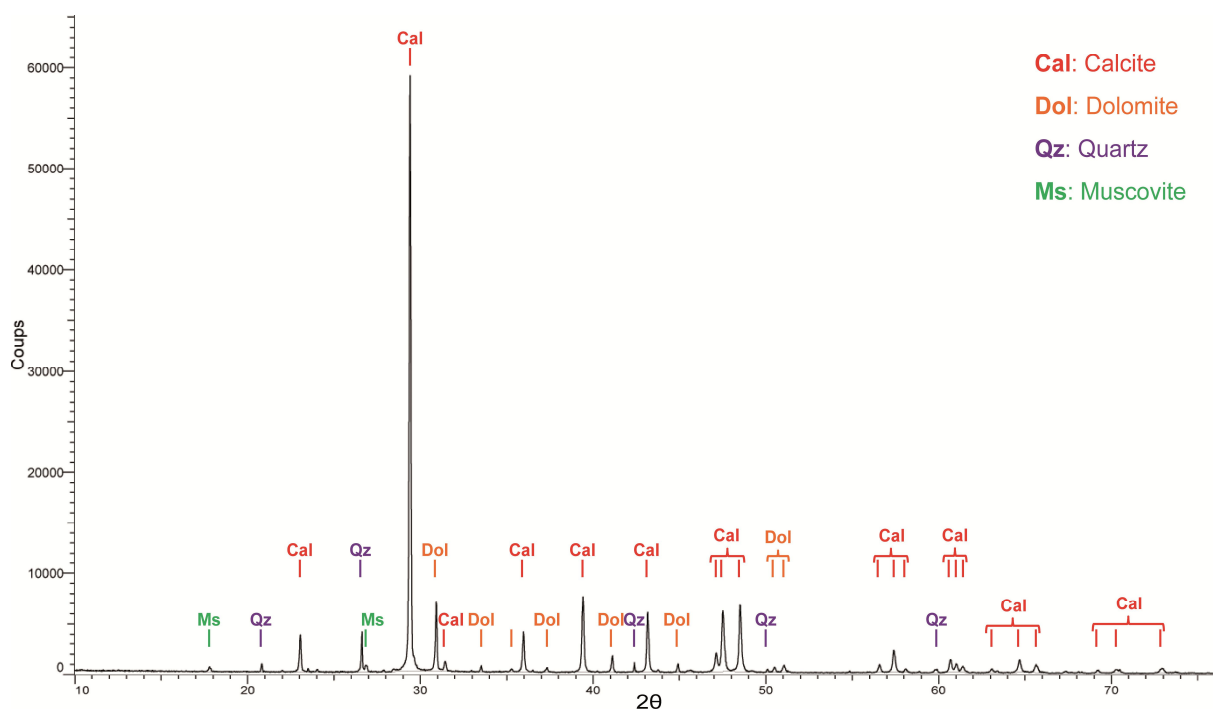


FIGURE III-29 : Diffractogramme du marbre principal contenu dans l'alluvion P.

II.3.3.2.2. Marbres secondaires et calcaires

Les diverses roches carbonatées restantes ne peuvent être regroupées dans des catégories plus précises du fait de leur diversité d'aspect macroscopique. Ces roches carbonatées diverses représentent 4% de l'ensemble du granulats. Les faibles quantités de ces roches ne permettant pas la réalisation d'une analyse en DRX, la nature des minéraux carbonatés est incertaine ; il est possible que cette catégorie contienne des marbres et/ou des calcaires dolomitiques. Ces roches sont diverses et peuvent par exemple contenir du quartz (*Figure III-30*), des micas ou des matériaux argileux. Leur réactivité est certainement très faible, voire nulle, ne serait-ce que du fait de leur faible teneur en quartz.

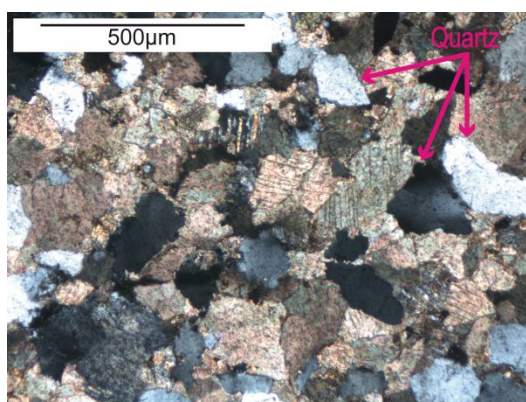


FIGURE III-30 : Cliché réalisé au MO (LPA) de cristaux de quartz présents dans un marbre secondaire contenu dans l'alluvion P.

II.4. ÉTUDE DU COMPORTEMENT EXPANSIF

Des essais Microbar (AFNOR NF P18-594, 2015) ont été réalisés sur le granulat alluvionnaire de Praz ainsi que sur les deux roches principales contenues dans ce dernier, c'est-à-dire le gneiss et le marbre principal. Les essais sur ces deux roches avaient pour but de mieux comprendre l'origine de la réactivité de l'alluvion.

II.4.1. Essais Microbar sur l'alluvion

Les essais Microbar réalisés sur les fractions 0/4 et 8/16mm (*Figure III-31*) indiquent que pour les formulations à un C/G de 2, les expansions présentées par les deux fractions sont supérieures à la valeur limite de 0,11%. Les expansions des formulations à un C/G de 5 sont, quant à elles, soit inférieures à la valeur limite pour la fraction 0/4mm, soit égales à cette valeur pour la fraction 8/16mm (0,11%). Le granulat alluvionnaire P peut donc être qualifié de PR pour ces deux fractions.

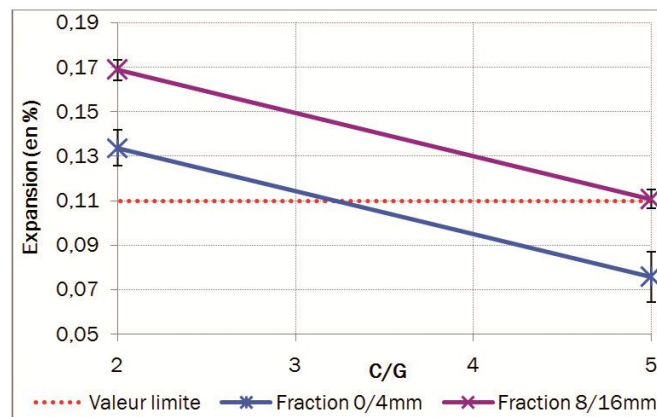


FIGURE III-31 : Essais Microbar réalisés sur les fractions 0/4 et 8/16mm de l'alluvion P.

II.4.2. Essais Microbar sur les roches contenues dans l'alluvion

Les essais Microbar réalisés sur le gneiss principal et le marbre principal (*Figure III-32*) permettent de qualifier la réactivité de ces deux roches. D'après ce test, le gneiss principal est considéré comme PR car les deux formulations présentent des expansions supérieures à 0,11%, avec l'expansion de la formulation à un C/G de 5 inférieure à celle de la formulation à un C/G de 2. Ceci est en accord avec l'étude pétrographique qui avait révélé la présence de forme de silice réactive. Le marbre principal est, quant à lui, qualifié de NR, les expansions des deux formulations étant inférieures à 0,11%. Ici encore, l'étude pétrographique montrait peu de potentiel réactif.

Les expansions du gneiss principal sont supérieures à celle de la fraction 8/16mm : à un C/G de 2, l'expansion est de 0,26% pour le gneiss principal contre 0,17% pour l'alluvion et 0,17% contre 0,11% pour les formulations à un C/G de 5. Cette roche, qui constitue 38% de l'ensemble du granulat, doit donc jouer un rôle important dans l'expansivité du granulat alluvionnaire. A contrario, le marbre principal, qui représente 21% de l'alluvion, ne participe pas à son expansion.

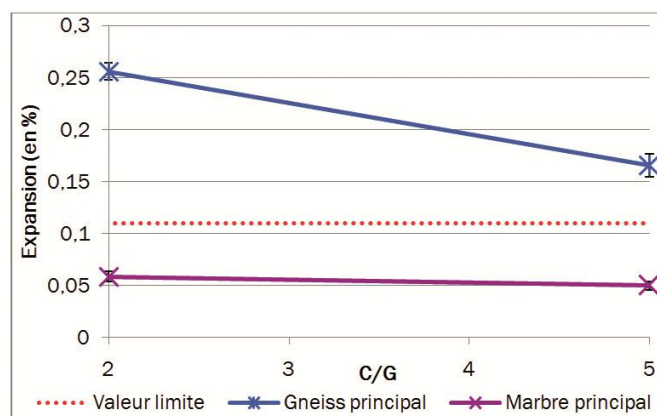


FIGURE III-32 : Essais Microbar réalisés sur le gneiss et le marbre principal issu de la fraction 8/16mm de l'alluvion P.

III. CARACTÉRISATION DES SCORIES DE RECYCLAGE DE BATTERIE

La caractérisation des deux scories lithinifères utilisées à des fins d'inhibition de la RAS sera présentée dans le paragraphe qui suit^a. La caractérisation de ces matériaux a débuté par la détermination de leur granulométrie. Pour rappel, les deux scories présentent des granulométries différentes qui sont à l'origine de leur désignation : la scorie F est ainsi nommée en raison de sa granulométrie fine, en opposition à la scorie G qui présente une granulométrie plus grossière. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces matériaux ont ensuite été déterminées afin d'identifier les quantités de lithium présentes dans les scories, mais aussi les phases contenant l'élément. Pour finir, des essais de lixiviation ont été menés afin d'évaluer les capacités de ces scories à relarguer le lithium qu'elles contiennent.

III.1. GRANULOMÉTRIE

La courbe granulométrique obtenue au granulomètre laser de la scorie F (Figure III-33) indique que les particules sont principalement réparties en quatre familles autour des diamètres de 0,8 ; 6 ; 19 et 36 μ m ; il y a d'ailleurs 90% des particules qui présentent un diamètre inférieur à 36 μ m. La granulométrie de la scorie F est donc particulièrement fine et le plus grand diamètre dans cette poudre ne dépasse pas 70 μ m.

En comparaison, la scorie G a dû être tamisée à 1mm et seul le tamisat ainsi obtenu a été analysé par granulométrie laser (Figure III-34 a). Cette analyse indique que les diamètres des particules présentes sont compris entre 30 et 1 500 μ m^b, avec environ 80% des particules d'un diamètre compris entre 100 et 1 000 μ m. Le refus à 1mm

^a L'étude impliquant les scories ayant été réalisée tardivement au cours de cette thèse, la caractérisation de ces matériaux est succincte.

^b Des particules de diamètre supérieur à 1mm sont observées au granulomètre laser, alors même que l'échantillon analysé est issu d'un tamisage à cette ouverture. Cela reflète les différences entre les deux méthodes.

obtenu par tamisage de la scorie G a également été étudié, cette fois-ci, la courbe granulométrique du matériau a été réalisée par tamisage (*Figure III-34 b*). Cette courbe révèle que cette fraction du matériau peut contenir des particules d'un diamètre maximal de 5mm, la majorité des particules étant cependant de diamètre compris entre 1 et 3,15mm. La fraction 0/1mm représente 38% de l'ensemble de la scorie G, la fraction 1/5mm représente donc 62%.

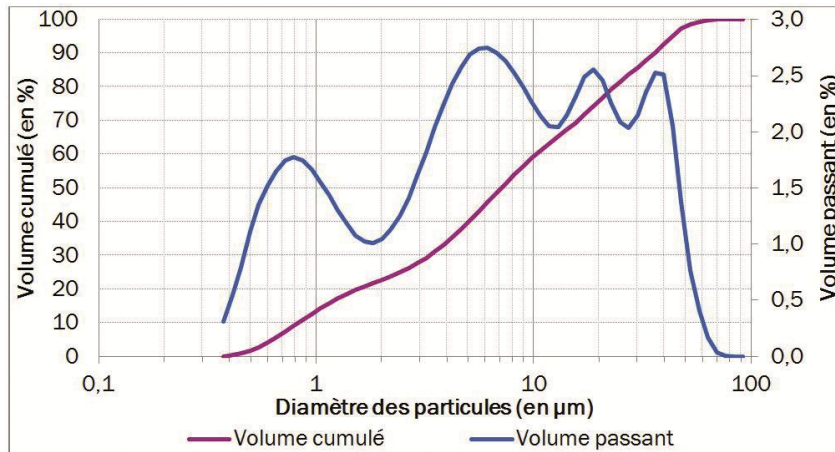


FIGURE III-33 : Courbe granulométrique obtenue au granulomètre laser pour la scorie F.

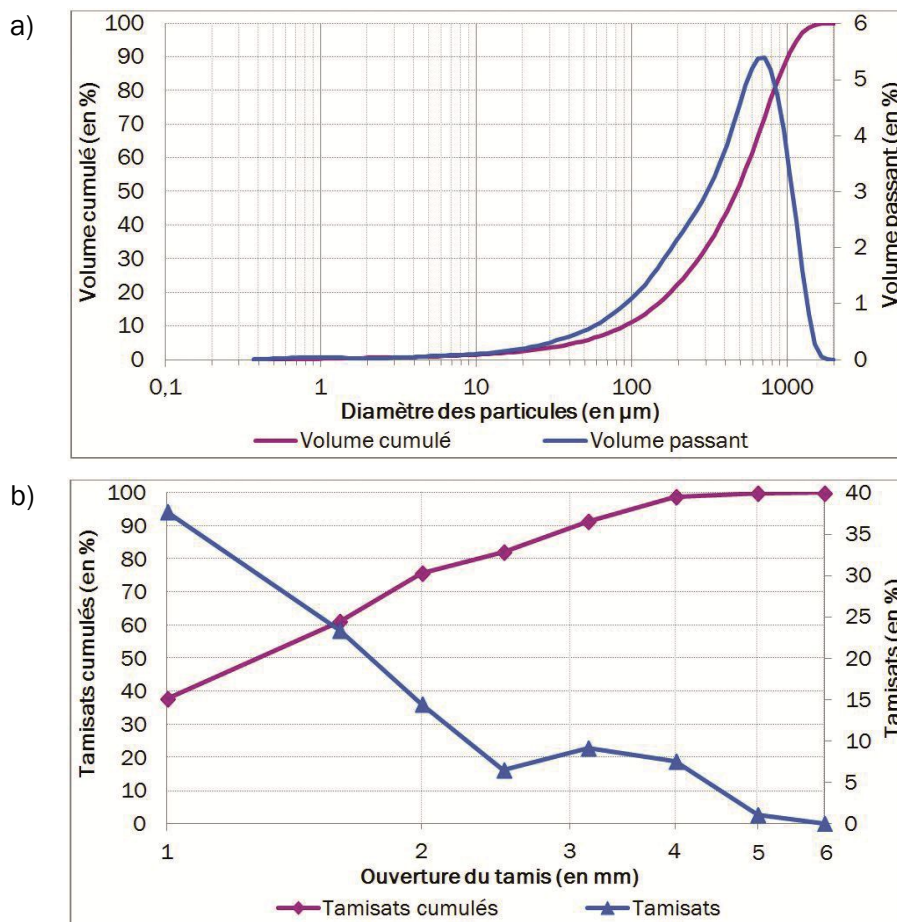


FIGURE III-34 : Courbes granulométriques obtenues a) au granulomètre laser du tamisat à 1mm et b) par tamisage du refus à 1mm de la scorie G.

III.2. COMPOSITION CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE

Les compositions chimiques des deux scories sont données dans le *Tableau III-7*. Seuls les oxydes majeurs et le lithium élémentaire y sont présentés ; les compositions en éléments mineurs détectés par ICP-MS sont données en *Annexe 6*. Le lithium se trouve en quantités similaires dans les deux scories puisqu'il est présent à hauteur de 3,76% dans la scorie F et 3,67% dans la scorie G.

TABLEAU III-7 : Composition chimique en éléments majeurs et en lithium des scories F et G obtenues par minéralisation.

	Scorie F (%)	Scorie G (%)
SiO ₂	20,89	21,23
Al ₂ O ₃	37,40	37,22
Fe ₂ O ₃	1,65	1,88
MnO	2,05	2,04
MgO	3,25	3,25
CaO	23,67	23,73
Na ₂ O	0,09	0,10
K ₂ O	0,11	0,12
TiO ₂	0,17	0,18
P ₂ O ₅	0,31	0,31
PF	1,71	0,61
total	91,32	90,68

Li	3,76	3,67
----	------	------

La composition minéralogique obtenue par DRX de la scorie F (*Figure III-35*) révèle la présence d'une phase amorphe (halo de diffusion entre 20 et 40°), mais aussi celle de trois phases cristallines : un aluminosilicate de calcium de type gehlénite et d'un aluminat de lithium (LiAlO₂) de deux structures différentes (α et γ). Le diffractogramme de la scorie G (*Figure III-36*) ne révèle pas la présence d'une phase amorphe dans ce matériau. Certaines phases cristallines sont similaires à celle précédemment observées ; en effet, un aluminosilicate de calcium de type gehlénite est également présent dans la scorie G, à la différence que cette fois-ci, il contient du magnésium ; l'aluminat de lithium (LiAlO₂) est également présent. La scorie G possède cependant une autre phase cristalline lithinifère : un silicate de lithium magnésien (Li₂Mg(SiO₄)). Le diffractogramme de la scorie G présente également plusieurs autres phases cristallines qui n'ont pas pu être identifiées avec certitude du fait d'un manque d'informations sur le procédé de fabrication de ces scories qui n'a pas permis de faire de choix éclairé entre toutes les phases possibles.

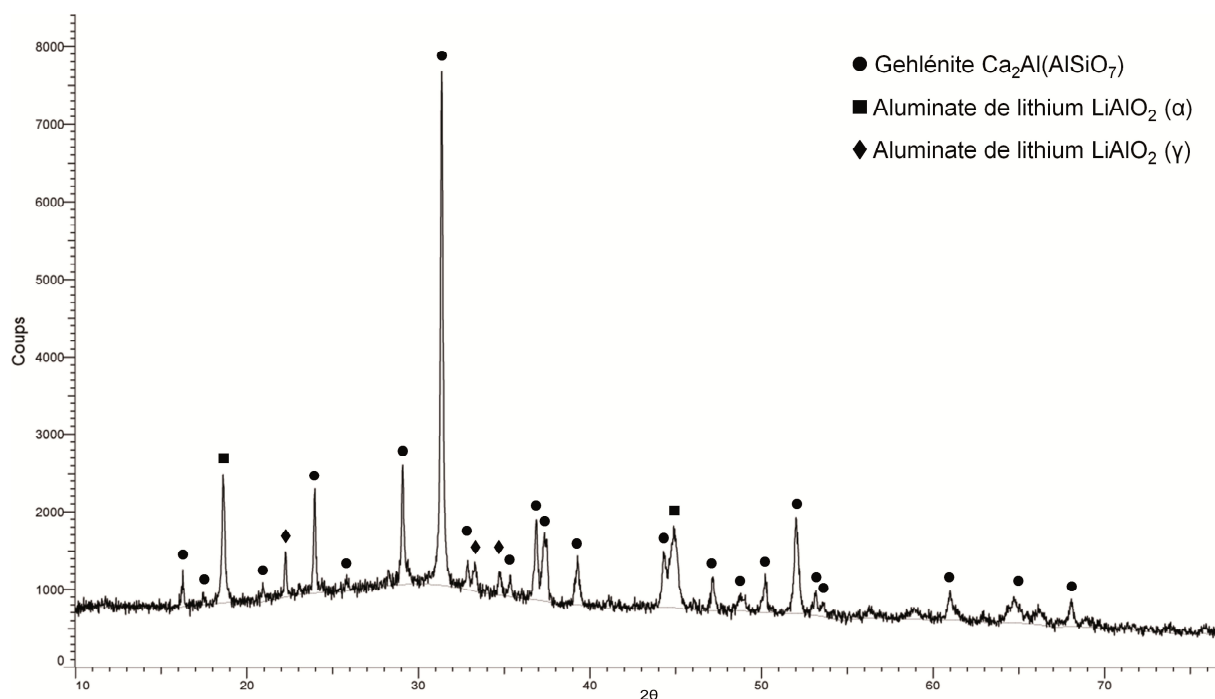


FIGURE III-35 : Diffractogramme de la scorie F.

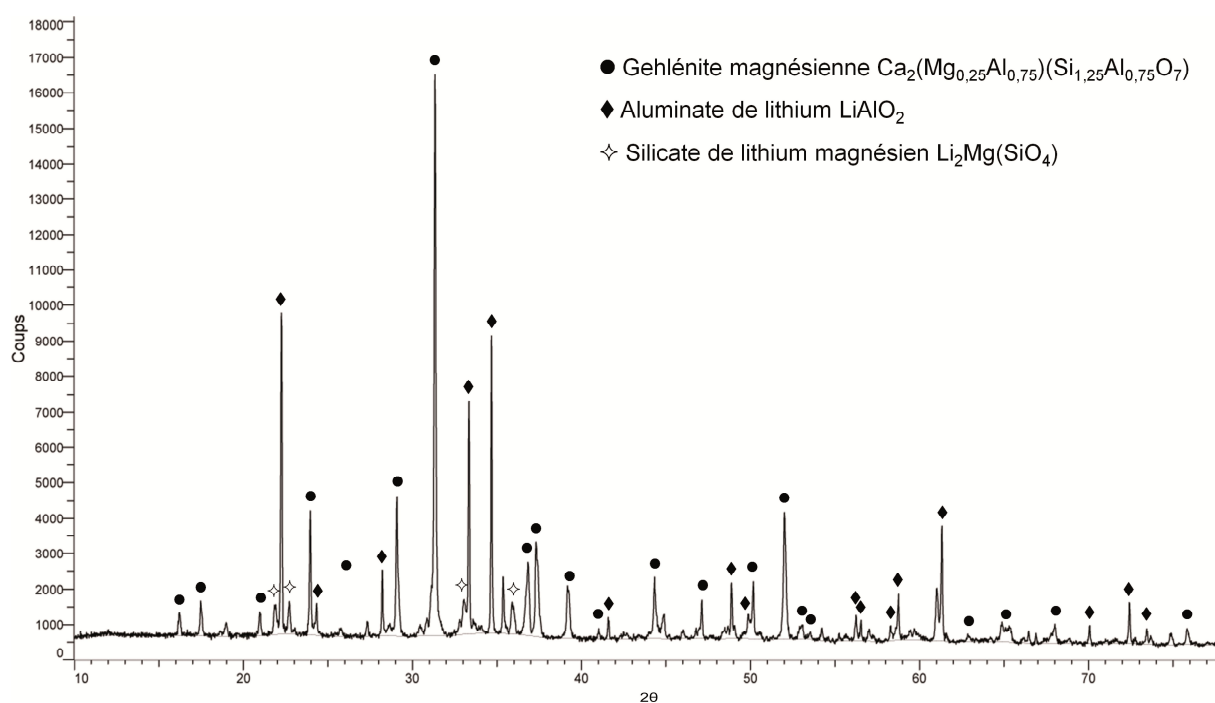


FIGURE III-36 : Diffractogramme de la scorie G.

III.3. COMPORTEMENT EN SOLUTION : RELARGAGE DE LITHIUM

Les mesures de pH réalisés lors des essais de lixiviation selon la norme AFNOR NF EN 12457-1 (2002) indiquent que les deux scories génèrent des milieux basiques une fois mises en suspension dans de l'eau pure, la scorie F présentant un pH naturel de 12,8 et la scorie G un pH naturel de 11,5.

La scorie F est capable de relarguer 875mmol/kg^a de lithium après 48h de lixiviation, tandis qu'elle relargue peu de sodium et de potassium, respectivement 0,62 et 1,30mmol/kg (*Figure III-37*). Les valeurs à 24h sont proches de celles à 48h, indiquant que les composés labiles sont fortement lixiviés dans les premières 24h.

La scorie G relargue des quantités de lithium, de sodium et de potassium inférieures à la scorie F. En effet, au bout de 48h de lixiviation, le matériau n'est capable de relarguer que 39mmol/kg de lithium (soit une vingtaine de fois moins que F), 0,26mmol/kg pour le sodium et 0,31mmol/kg pour le potassium. La majorité du lithium est également relarguée au bout de 24h, tandis que le sodium et le potassium sont principalement relargués dans les quatre premières heures.

L'étude des solides récupérés après lixiviation, comme les analyses en DRX des scories avant et après 48h de lixiviation donnée en *Annexe 7*, ne montre pas de dissolution préférentielle d'une phase par rapport à une autre. La dissolution des scories n'est pas assez conséquente pour pouvoir être observée en DRX.

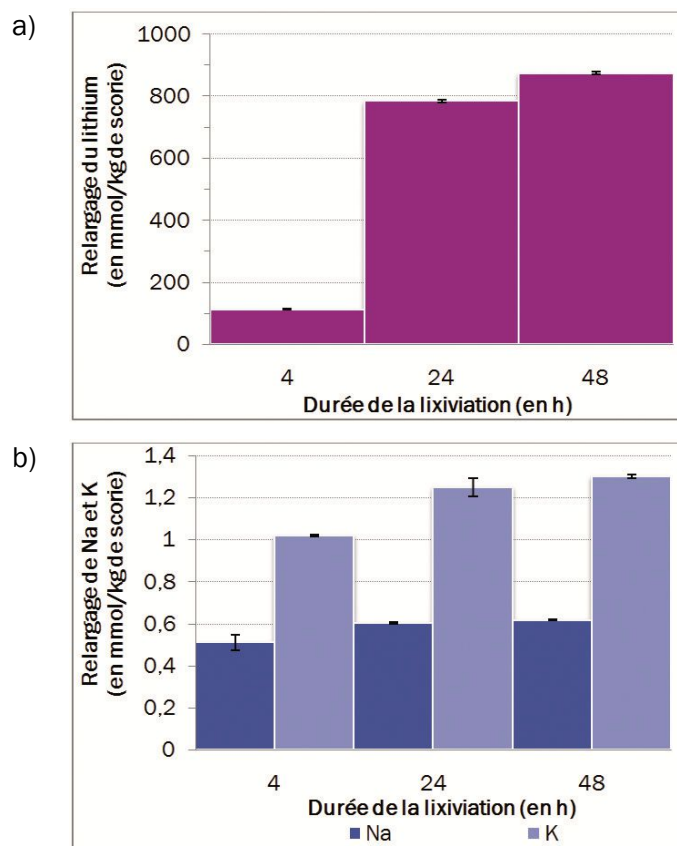


FIGURE III-37 : Quantités de a) lithium et b) sodium et potassium relarguées par la scorie F pour différentes durées de lixiviation.

^a Comprendre 875mmol de lithium pour 1kg de scorie.

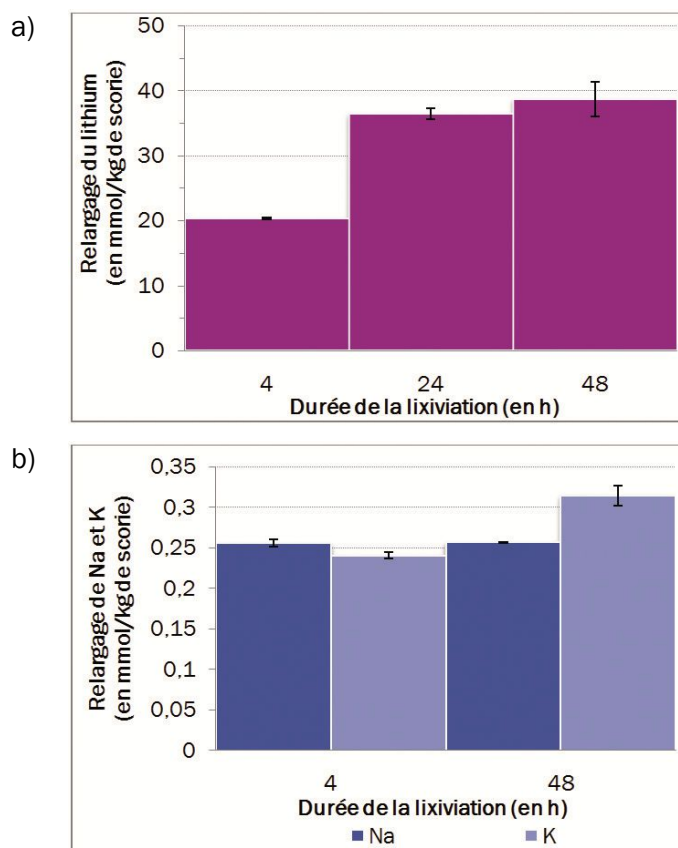


FIGURE III-38 : Quantités de a) lithium et b) sodium et potassium relarguées par la scorie G pour différentes durées de lixiviation.

La plus faible capacité de relargage du lithium (et des autres alcalins) de la scorie G par rapport à la scorie F est à mettre en regard des courbes granulométriques et des minéralogies de ces deux scories. La granulométrie plus grossière de la scorie G induit une plus faible surface spécifique de cette dernière par rapport à la scorie F. De plus, la scorie G présente un caractère cristallin, tandis que la scorie F possède une phase amorphe. Ces deux facteurs peuvent être à l'origine d'une labilité du lithium moins importante dans la scorie G.

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, les divers matériaux utilisés au cours de cette thèse ont été présentés. Tout d'abord, la nature des granulats siliceux C et calcaire siliceux T, qui ont été caractérisés dans le détail par différents auteurs, a brièvement été rappelée. Le silice est PRP et doit sa réactivité à ses quartz de faibles dimensions (crypto à microquartz), ainsi qu'à sa silice sous forme de calcédoine. Le calcaire siliceux est, quant à lui, classifié PR et doit sa réactivité aux microquartz, à la calcédoine et à la silice diffuse qu'il contient.

Le granulat alluvionnaire de Praz a ensuite été caractérisé. L'étude pétrographique de ce dernier a permis de déterminer la nature des différentes roches ainsi que d'évaluer leur réactivité. Le granulat est ainsi composé de 75% de roches siliceuses et de 25% de roches carbonatées. Les roches siliceuses contiennent principalement des gneiss, des quartzites, des granitoïdes et des péridotites serpentinisées. Mises à part ces dernières, toutes ces espèces peuvent présenter une réactivité vis-à-vis des alcalins du fait de la présence de quartz potentiellement réactif (quartz de recristallisation de dimensions micrométriques, quartz déformés présentant une extinction ondulante, quartz fracturés). La réactivité du gneiss principal (gneiss majoritaire dans l'alluvion et présent à hauteur de 38% dans l'ensemble du granulat) a d'ailleurs été évaluée par le test Microbar, ce qui a mis en évidence son caractère potentiellement réactif. Les roches carbonatées qui représentent 25% de l'ensemble du granulat sont principalement constituées d'un marbre principal (21%). Ce dernier contient peu de quartz et est principalement trouvé sous forme de grain subautomorphe dont la dimension peut être relativement grande (diamètre équivalent jusqu'à 170 μ m). Le test de réactivité Microbar a mis en évidence la non-réactivité de cette roche.

Les trois granulats qui seront utilisés au cours de cette thèse contiennent donc diverses formes de silice. Ces dernières ne possèdent, par ailleurs, pas toutes la même réactivité et auront donc des influences plus ou moins grandes sur la réactivité du granulat qui les contient. Le *Tableau III-8* récapitule les différentes formes de silice présentes dans les granulats, leur réactivité et leur abondance relative (classement basé sur celui de Moundougou (2010)).

TABLEAU III-8 : Réactivité (*) et abondance relative (◇) des formes de silice présentes dans le silex C, le calcaire siliceux T et l'alluvion P.

Forme de silice	Réactivité	C	T	P
Quartz subautomorphe	*		◇◇◇	◇◇
Quartz xénomorphe	*		◇◇◇◇	◇◇
Quartz déformé (extinction ondulante)	**			◇◇◇◇◇
Micro- à crypto-quartz	***	◇◇◇◇◇	◇◇	◇◇◇
Calcédoine	***	◇◇◇◇◇	◇	
Silice diffuse	***		◇◇◇	

Pour finir, la caractérisation des scories lithinifères issues du recyclage de batterie a mis en évidence la granulométrie fine de la scorie F (diamètre des particules inférieur à 70 μ m) et le caractère grossier de la scorie G (diamètre des particules allant jusqu'à 5mm). Elle révèle également que ces deux matériaux contiennent des phases similaires comme un aluminosilicate de calcium de type gehlénite, ainsi qu'un aluminat de lithium (LiAlO₂). En revanche, la scorie F présente une phase amorphe conséquente, ce qui n'est pas le cas de la scorie G. Cette présence de phase amorphe, ainsi que la plus faible granulométrie de la scorie F par rapport à la scorie G est peut-être à l'origine de sa plus grande capacité de relargage du lithium (environ 20 fois supérieure à celle de G) alors

même que les contenus en lithium des deux scories sont similaires (3,76% pour la scorie F et 3,67% pour la scorie G). Quant au relargage des alcalins réactifs (Na et K), il s'avère de très faible ampleur, ce qui permet de supposer qu'il n'aura pas d'influence sur la RAS.

La description des granulats réalisée dans ce chapitre permettra de comparer l'effet du lithium en fonction des minéralogies des granulats réactifs au chapitre suivant. De même, les capacités inhibitrices des scories lithinifères caractérisées ici seront testées dans des éprouvettes de mortier ; les résultats seront également présentés dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE IV

EFFICACITÉ DU LITHIUM À INHIBER LA RAS

Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'influence du lithium sur la RAS. Cette étude avait deux objectifs : évaluer l'efficacité du lithium à inhiber la RAS (en termes de quantités de lithium à introduire dans un milieu donné) et mieux comprendre ses mécanismes d'action. Pour ce faire, les différents types d'essais détaillés dans le Chapitre II (cf. p.63) ont été réalisés et ils ont eu recours aux différents matériaux décrits et caractérisés au Chapitre III (cf. p.77). Les milieux réactionnels modèles seront tout d'abord présentés. Ces milieux simplifiés, dont le principe consiste à suivre l'altération de la silice en présence de chaux et d'alcalins réactifs (ici, le sodium), ont eu recours au silex C comme source de silice réactive et à différents composés à base de lithium pour apporter cet élément dans les milieux. Ces essais avaient pour but de suivre la dégradation de la silice en fonction de la quantité de lithium introduite dans le milieu simplifié, ce qui constitue une étape dans l'amélioration de la compréhension des mécanismes d'inhibition. De plus, la comparaison du mode d'action de différents composés à base de lithium permet l'évaluation de l'influence du contre-ion accompagnant le lithium. Les essais réalisés avec le silex C en matrice cimentaire (micro-mortier et mortier) seront ensuite présentés. Ces derniers constituent non seulement un prolongement des essais en milieu réactionnel modèle pour mieux comprendre les mécanismes d'inhibition, mais aussi un point de départ pour la comparaison de l'efficacité du lithium sur des granulats de différentes minéralogies. C'est ainsi que des mortiers à base du calcaire siliceux T et de l'alluvion P, caractérisée au chapitre précédent, ont été réalisés. Pour finir, un paragraphe sera consacré à l'évaluation de la capacité inhibitrice de deux scories lithinifères, également caractérisées au chapitre précédent, dans des mortiers à base silex C.

I. INHIBITION DE LA RAS PAR DIFFÉRENTS COMPOSÉS DE LITHIUM : ESSAIS EN MILIEU RÉACTIONNEL MODÈLE

Les essais en milieu réactionnel modèle ont été réalisés sur le silex C. Ils consistent en la mise en présence du granulat, alors réduit à un faisceau granulométrique de 0,16/0,63mm, avec de la chaux et des alcalins, dans un milieu fermé et conservé à 80°C pendant 168h (cf *Chapitre II § III.1. Essais en milieu réactionnel modèle – p.67*). Afin d'étudier l'influence du lithium sur le déroulement de la RAS, les alcalins sont introduits sous forme de solution aqueuse de concentration en ions hydroxydes constante (0,79mol/l) et sont constitués d'un mélange d'hydroxyde de soude (qui permet d'apporter un alcalin réactif, le sodium) et d'un composé à base de lithium.

Cinq composés contenant du lithium ont été testés : l'hydroxyde (LiOH), le nitrate (LiNO_3), le chlorure (LiCl), le carbonate (Li_2CO_3) et le sulfate (Li_2SiO_4) de lithium.

L'avancement de la réaction est suivi grâce à des paramètres chimiques et physiques. Ce paragraphe sera consacré à l'observation de l'évolution de ces paramètres en fonction des rapports Li/Na présents dans le milieu modèle. Les évolutions des paramètres chimiques que sont les fractions molaires en silice saine (FMQ_4), altérée (FMQ_3) et dissoute (FMQ_0) seront tout d'abord détaillées. Les évolutions des paramètres physiques comme la densité absolue et le volume poreux seront ensuite décrites. Ce paragraphe s'achèvera sur une discussion des résultats.

I.1. SUIVI DES PARAMÈTRES CHIMIQUES D'AVANCEMENT

Pour les cinq composés comparés, les courbes de FMQ_4 en fonction du rapport Li/Na (*Figure IV-1*) présentent des allures identiques et peuvent globalement être découpées en trois zones. La première zone (appelée zone I) correspond à une augmentation globale de FMQ_4 pour des rapports Li/Na compris entre 0 et 0,33 pour LiOH et entre 0 et 0,25 pour les quatre autres composés. La valeur de FMQ_4 en l'absence de lithium ($\text{Li/Na}=0$) est de 0,03 ; ceci représente une quantité très faible de silice saine qui traduit la forte dégradation du granulats lorsque ce dernier est mis en contact avec la solution à 0,79mol/l de soude et la chaux uniquement. L'augmentation des valeurs de FMQ_4 est d'ampleur similaire pour tous les composés puisqu'à la fin de la zone I, ces dernières sont toutes comprises entre 0,23 et 0,39.

La deuxième zone (appelée zone II) se distingue de la première par une rupture de pente, celle-ci étant plus importante dans la zone II. Cette dernière prend fin pour des rapports Li/Na similaires pour les cinq composés comparés puisque compris entre 0,38 et 0,44 (*Tableau IV-1*). Une fois ces rapports atteints, les valeurs de FMQ_4 ne connaissent plus d'évolution avec l'ajout de lithium (zone III), indiquant ainsi que l'inhibition est maximale : c'est l'effet seuil. Les valeurs de FMQ_4 au seuil sont comprises entre 0,80 et 0,88 (*Tableau IV-1*) pour les cinq composés. Ces valeurs sont très proches de la fraction molaire initiale en Q_4 du silex : 0,93 (cf. *Chapitre III § I.2. Silex de Conchil le Temple – p.78*). Cela traduit une très faible altération de la silice lorsqu'une quantité de lithium suffisante est introduite.

Les évolutions de FMQ_3 en fonction du rapport Li/Na (*Figure IV-2*) font échos à celles observées pour FMQ_4 et peuvent également être découpées en trois zones. La zone I est comprise entre des rapports Li/Na de 0 et 0,33 pour LiOH et entre 0 et 0,19 pour les quatre autres composés. Elle voit les fractions molaires en Q_3 diminuer avec l'ajout de lithium, ce qui est cohérent avec l'augmentation parallèle de FMQ_4 observée précédemment. Les valeurs de FMQ_3 passent alors de 0,43 en l'absence de lithium, à 0,35 pour LiNO_3 et 0,28 pour les autres composés. La diminution de FMQ_3 dans la zone I présente donc les mêmes ordres de grandeur pour les différents composés.

Ici encore, la zone II se distingue de la zone précédente par une rupture de pente ; celle-ci se traduit par une plus forte diminution de FMQ_3 avec l'ajout de lithium. Les courbes atteignent finalement un minimum et connaissent alors peu de variations (zone

III), indiquant que l'inhibition est complète (seuil). Les valeurs des rapports Li/Na au seuil sont proches pour les cinq composés puisqu'elles sont toutes comprises entre 0,32 et 0,43 (Tableau IV-2). Il en va de même pour les valeurs de FMQ_3 qui, une fois le seuil atteint, sont similaires pour tous les composés et sont comprises entre 0,07 et 0,09 (Tableau IV-2). Ces valeurs sont semblables à celle de la fraction molaire initiale en Q_3 du silex étudié : 0,07 (cf. Chapitre III § 1.2. Silex de Conchil le Temple – p.78). L'altération de la silice est donc quasi nulle lorsque le lithium est présent en quantité suffisante.

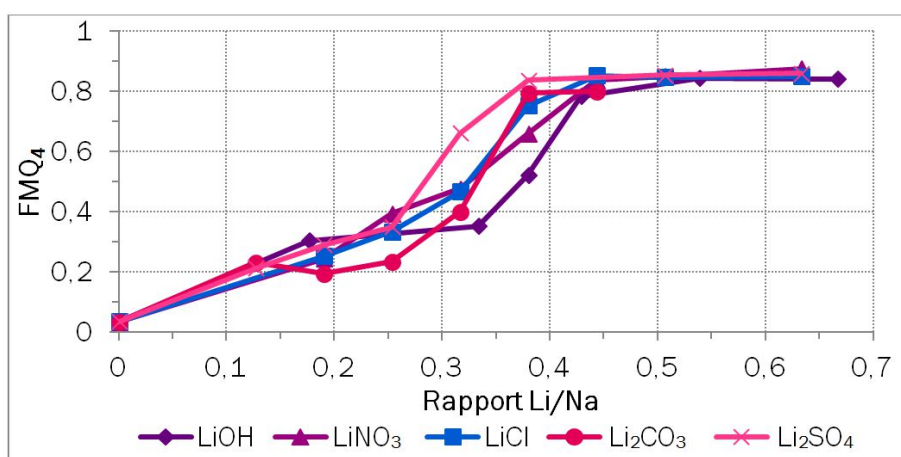


FIGURE IV-1 : Évolution de FMQ_4 en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO₃, LiCl, Li₂CO₃ et Li₂SO₄.

TABLEAU IV-1 : Synthèse des valeurs de FMQ_4 au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.

	LiOH	LiNO ₃	LiCl	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄
Rapport Li/Na au seuil	0,43	0,44	0,44	0,38	0,38
Valeur finale de FMQ_4	0,85	0,88	0,86	0,80	0,86

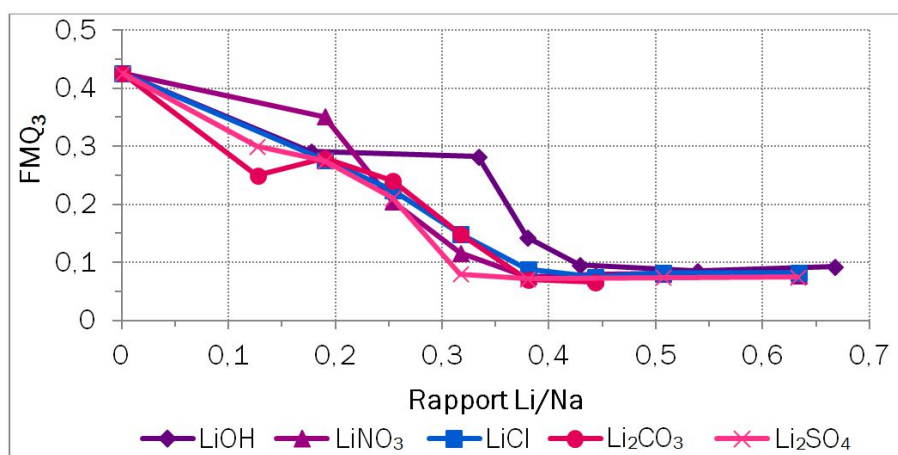


FIGURE IV-2 : Évolution de FMQ_3 en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO₃, LiCl, Li₂CO₃ et Li₂SO₄.

TABLEAU IV-2 : Synthèse des valeurs de FMQ_3 au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.

	LiOH	LiNO ₃	LiCl	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄
Rapport Li/Na au seuil	0,43	0,38	0,38	0,38	0,32
Valeur finale de FMQ_3	0,09	0,08	0,08	0,07	0,07

Pour finir, les fractions molaires en Q_0 adoptent des comportements similaires à ceux observés pour FMQ_3 . Ainsi, les évolutions de FMQ_0 en fonction du rapport Li/Na (*Figure IV-3*) peuvent être découpées en trois zones. La première zone s'étend sur des domaines de rapports Li/Na plus ou moins grands selon les composés : la zone I la plus limitée étant celle présentée par LiOH qui s'étend de 0 à 0,18, tandis que la plus grande s'étend de 0 à 0,31 pour LiCl. Cette zone voit FMQ_0 diminuer avec l'ajout de lithium (ou rester constante, dans le cas de Li_2CO_3). La diminution de FMQ_0 est conjointe à celle de FMQ_3 observée précédemment ; ceci est cohérent puisque ces deux paramètres traduisent respectivement une faible dissolution et une faible altération de la silice avec l'ajout de lithium. En l'absence de lithium dans les milieux modèles, la valeur de FMQ_0 est de 0,54 (ce qui signifie qu'en l'absence de lithium, un peu plus de la moitié de la silice est dissoute) ; en fin de zone I, FMQ_0 diminue légèrement jusqu'à atteindre des valeurs comprises entre 0,39 et 0,44 pour tous les composés, à l'exception du Li_2CO_3 qui, comme évoqué précédemment, ne connaît pas d'évolution dans cette zone (la valeur de FMQ_0 correspondante est d'ailleurs de 0,52).

La zone II marque ensuite une plus forte diminution de FMQ_0 avec l'ajout de lithium, ce qui se traduit par une pente plus importante par rapport à celle de la zone I. Cette zone prend fin pour des rapports similaires pour les cinq composés et sont compris entre 0,38 et 0,44 (*Tableau IV-3*), les courbes de FMQ_0 entrent alors dans la zone III où l'inhibition est maximale et où, par conséquent, l'ajout de lithium dans le milieu n'a plus d'effets sur le paramètre suivi. Les valeurs finales de FMQ_0 sont relativement faibles (*Tableau IV-3*). Il faut toutefois noter que la valeur de FMQ_0 obtenue pour les milieux contenant Li_2CO_3 est presque deux fois plus élevée que celles obtenues avec les autres composés (respectivement, 0,13 et des valeurs comprises entre 0,05 et 0,07). Ceci peut être dû au supplément d'ions hydroxyles apporté par cette espèce comme expliqué dans la synthèse bibliographique (*cf. Chapitre I § IV.1. Composés à base de lithium : influence du contre-ion – p.51*). Ces valeurs, y compris celle obtenue avec Li_2CO_3 , restent néanmoins peu importantes et reflètent la faible dissolution de la silice une fois le seuil atteint.

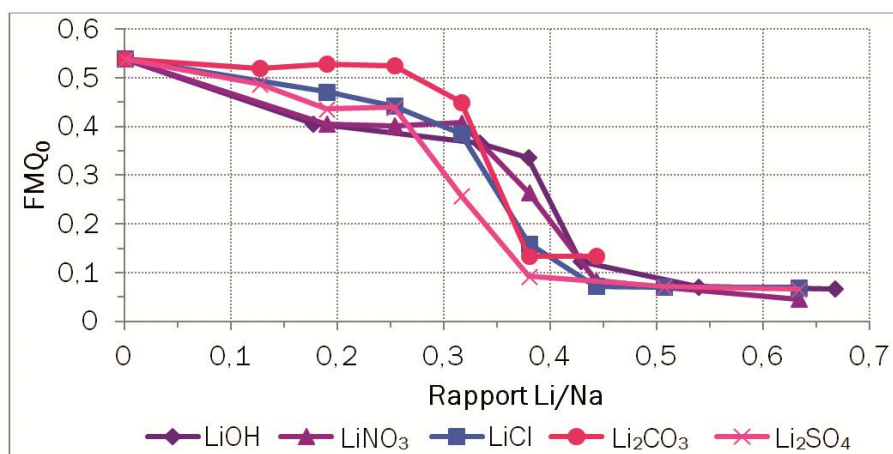


FIGURE IV-3 : Évolution de FMQ_0 en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO₃, LiCl, Li₂CO₃ et Li₂SO₄.

TABLEAU IV-3 : Synthèse des valeurs de FMQ_0 au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.

	LiOH	LiNO ₃	LiCl	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄
Rapport Li/Na au seuil	0,43	0,44	0,44	0,38	0,38
Valeur finale de FMQ_0	0,06	0,05	0,07	0,13	0,07

I.2. SUIVI DES PARAMÈTRES PHYSIQUES D'AVANCEMENT

Le découpage des courbes en trois zones observé précédemment pour les paramètres chimiques est également vrai pour les paramètres physiques. Ainsi, les évolutions de la densité absolue en fonction du rapport Li/Na (*Figure IV-4*) présentent une première zone (I) comprise pour des rapports Li/Na entre 0 et 0,33 pour LiOH, 0,19 pour LiNO₃ et LiCl, 0,32 pour Li₂CO₃ et 0,25 pour Li₂SO₄. Les évolutions dans cette zone présentent des comportements atypiques : c'est le cas de Li₂CO₃ et Li₂SO₄ dont les densités absolues respectives diminuent avant d'augmenter pour atteindre la fin de la zone^a. Avant l'entrée dans la zone II, les densités sont comprises entre 2,05 et 2,11, ce qui est très proche de la valeur de la densité en l'absence de lithium qui est de 2,02. Cela indique que, malgré les comportements atypiques observés dans la zone I, l'ajout de lithium, en faible quantité, n'a finalement que peu d'effets sur la densité absolue du granulat.

La zone II correspond à une brusque augmentation des densités avec l'ajout de lithium. Cette dernière s'achève lorsque le seuil est atteint pour des rapports de 0,43 pour LiOH, 0,38 pour LiCl, LiNO₃ et Li₂CO₃ et 0,32 pour Li₂SO₄, ce qui n'est pas sans rappeler les seuils atteints par ces composés lors du suivi de FMQ_3 . Les valeurs finales de densité absolue sont comprises entre 2,45 et 2,54 (*Tableau IV-4*). Ces valeurs sont

^a Ces comportements atypiques sont certainement liés à la très forte dégradation du granulat en l'absence de lithium.

proches de la densité absolue initiale du silex, 2,60 (cf. *Chapitre III § 1.2. Silex de Conchil le Temple – p.78*), ce qui traduit la faible altération du matériau en présence de lithium en quantité suffisante.

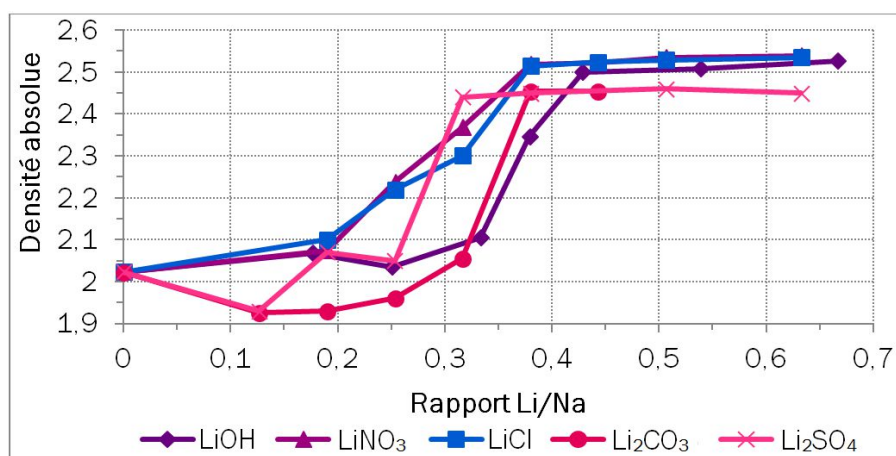


FIGURE IV-4 : Évolution de la densité absolue en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO₃, LiCl, Li₂CO₃ et Li₂SO₄.

TABLEAU IV-4 : Synthèse des valeurs de la densité absolue au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.

	LiOH	LiNO ₃	LiCl	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄
Rapport Li/Na au seuil	0,43	0,38	0,38	0,38	0,32
Valeur finale de densité absolue	2,51	2,54	2,54	2,45	2,45

Les évolutions du volume poreux en fonction du rapport Li/Na (*Figure IV-5*) présentent également une première zone (I) au cours de laquelle les valeurs de volume poreux sont dispersées pour les cinq composés testés et qui traduisent la forte altération de la silice. Cette zone s'achève pour des rapports Li/Na de 0,25 pour tous les composés ; les valeurs de volume poreux correspondantes sont comprises entre 104 et 170mm³.g⁻¹. Ces dernières sont donc du même ordre de grandeur que la valeur de volume poreux du milieu ne contenant pas de lithium (123mm³.g⁻¹).

La deuxième zone (II) est constituée d'une brusque diminution du volume poreux avec l'ajout de lithium jusqu'à atteindre le seuil (zone III) pour des rapports Li/Na compris entre 0,38 et 0,43 (*Tableau IV-5*). Il n'y a donc pas de différences significatives entre les différents composés. Les valeurs finales de volume poreux pour les cinq composés testés (*Tableau IV-5*) sont proches de celle de la valeur initiale : 3mm³.g⁻¹ (cf. *Chapitre III § 1.2. Silex de Conchil le Temple – p.78*). Cependant, les valeurs finales de volume poreux obtenues avec LiOH, LiNO₃ et LiCl sont inférieures à la valeur initiale, cela peut être dû aux imprécisions de mesure sur ces faibles valeurs.

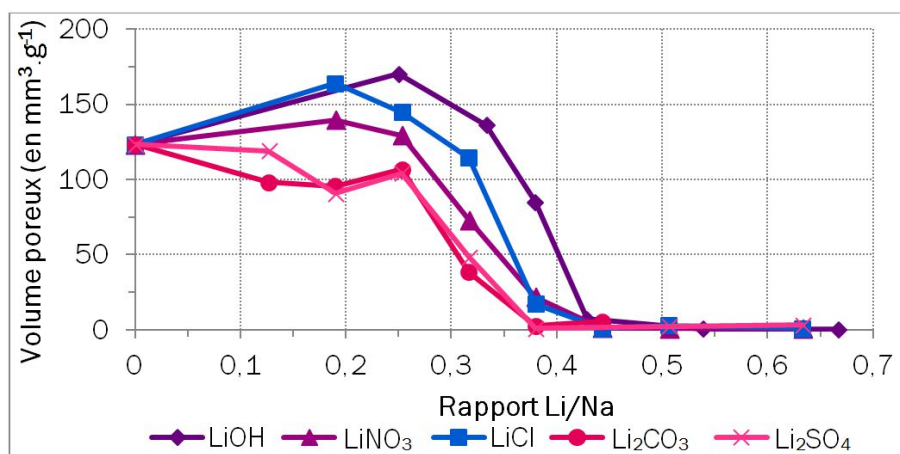


FIGURE IV-5 : Évolution du volume poreux en fonction du rapport Li/Na pour les milieux réactionnels modèles contenant LiOH, LiNO₃, LiCl, Li₂CO₃ et Li₂SO₄.

TABLEAU IV-5 : Synthèse des valeurs de la densité absolue et du volume poreux au seuil et rapports Li/Na correspondants pour les cinq composés comparés.

	LiOH	LiNO ₃	LiCl	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄
Rapport Li/Na au seuil	0,43	0,44	0,44	0,38	0,38
Valeur finale du volume poreux	1,10	1,5	1,44	5,62	3,17

I.3. DISCUSSION

Les essais en milieu réactionnel modèle ont montré que la capacité d'inhibition de la RAS par le lithium n'est pas proportionnelle à la quantité de cet élément introduite dans le milieu: c'est l'effet seuil. L'action du lithium se découpe globalement en trois zones schématisées par la *Figure IV-6* dans laquelle l'une des courbes s'applique aux paramètres traduisant l'altération (FMQ₃, FMQ₀ et volume poreux) et l'autre aux paramètres traduisant l'inhibition (FMQ₄ et densité absolue). Les paramètres peuvent connaître des évolutions différentes dans la zone I, cependant celle-ci représente globalement une zone où le lithium, en faible quantité, n'inhibe que partiellement la RAS, voire n'a pas d'effets. À partir d'une certaine quantité de lithium introduit dans le milieu modèle, l'inhibition entre dans une phase d'activité (zone II) qui se traduit par une pente accrue par rapport à la zone précédente. La zone II se termine une fois le seuil atteint, ce dernier se traduit par un plateau (zone III) indiquant que l'inhibition est complète.

Bien que les allures des divers paramètres d'avancement suivis soient similaires pour les cinq composés comparés, les valeurs des rapports Li/Na atteints au seuil diffèrent selon les paramètres. Comme le montre la synthèse des rapports Li/Na au seuil (*Tableau IV-6*), ces valeurs sont identiques pour FMQ₄, FMQ₀ et le volume poreux, tandis qu'elles le sont pour FMQ₃ et la densité absolue, le premier groupe de paramètre présentant globalement des valeurs plus élevées que le second groupe.

CHAPITRE IV

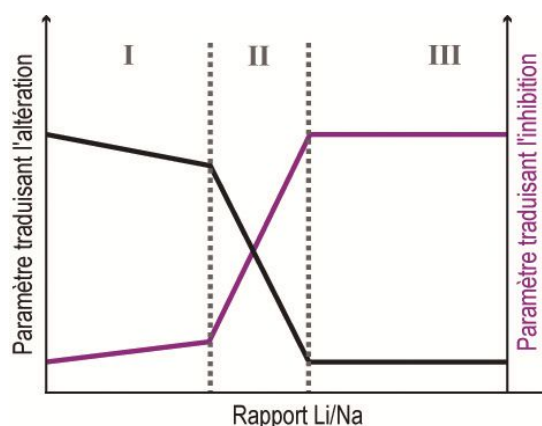


FIGURE IV-6 : Schéma de courbes des paramètres traduisant l'altération engendrée par la RAS ou son inhibition en fonction du rapport Li/Na pour les essais en milieu réactionnel modèle.

Le lien entre les paramètres FMQ_4 , FMQ_0 et le volume poreux est tel que lorsque FMQ_4 augmente avec l'ajout de lithium, FMQ_0 diminue ; ceci se comprend par le fait qu'une plus faible attaque des tétraèdres Q_4 résulte en une limitation de la dissolution de la silice en tétraèdre Q_0 . Le volume poreux, lui, reflète les vides créés dans le granulat par la dissolution de la silice, ainsi, la diminution de FMQ_0 avec l'ajout de lithium, correspondant à une plus faible dissolution du matériau, se traduit par une diminution du volume poreux.

Quant aux fractions molaires en Q_3 et la densité absolue, ces paramètres sont liés aux variations de volume du matériau. La diminution de FMQ_3 avec l'ajout de lithium s'explique par le fait que moins de tétraèdres Q_4 soient attaqués et transformés en Q_3 en présence de lithium. Or, les tétraèdres Q_3 occupent un plus grand volume que la silice originelle Q_4 (Riche, 2003; Monnin, 2005; Garcia-Diaz et al., 2006), ainsi, la diminution de FMQ_3 , qui correspond donc à une diminution du volume du matériau, est corrélée à l'augmentation de la densité.

Les rapports Li/Na au seuil des différents paramètres d'avancement ne présentent pas de différences significatives entre les sels neutres et le carbonate de lithium, bien que pour certains paramètres (FMQ_4 , FMQ_0 et le volume poreux), les valeurs finales soient plus élevées pour ce composé que pour les autres. Ainsi, le contre-ion accompagnant le lithium ne semble pas avoir une influence majeure sur l'inhibition de la RAS.

TABLEAU IV-6 : Synthèse des rapports Li/Na au seuil obtenus pour les différents paramètres chimiques et physiques étudiés et pour les cinq composés comparés.

	LiOH	LiNO ₃	LiCl	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄
FMQ₄	0,43	0,44	0,44	0,38	0,38
FMQ₃	0,43	0,38	0,38	0,38	0,32
FMQ₀	0,43	0,44	0,44	0,38	0,38
Densité	0,43	0,38	0,38	0,38	0,32
Volume poreux	0,43	0,44	0,44	0,38	0,38

Pour finir, les observations réalisées en milieu réactionnel modèle renseignent sur les mécanismes réactionnels à l'œuvre en présence de lithium. En effet, la chute des paramètres FMQ_3 (silice altérée) et FMQ_0 (silice dissoute) lors de l'ajout de lithium indique que la présence de ce dernier en quantité suffisante limite la transformation des Q_4 en Q_3 , ainsi que la poursuite de la découpe du réseau siliceux menant à sa dissolution. Cette observation est concordante avec celles réalisées par différents auteurs concernant la plus grande stabilité de la silice réactive en présence de lithium (cf. Chapitre I § IV.3.1. Augmentation de la stabilité de la silice – p.56).

II. INHIBITION DE LA RAS PAR LiOH : ESSAIS SUR MICRO-MORTIER ET MORTIER

L'efficacité de l'hydroxyde de lithium a été évaluée sur des micro-mortiers et mortiers utilisant, dans un premier temps, le silex C. Ces essais en matrice cimentaire ont été effectués dans la continuité des essais en milieu réactionnel modèle ; les alcalins sodium et lithium ont donc été introduits dans les formulations par les solutions de gâchage de sorte à conserver une quantité en ions hydroxydes constante (cf. Chapitre II § III.2.1. Essais sur micro-mortiers – p.70). À la comparaison avec les milieux modèles s'est également ajoutée l'étude de l'influence de la charge en alcalins réactifs Na_2O_{eq} sur l'inhibition engendrée par le lithium dans les mortiers à base silex. Dans un second temps, deux autres granulats, le calcaire siliceux T et l'alluvion P, ont été utilisés dans des formulations de mortier, dans des conditions similaires à celles employées pour le silex, afin de comparer l'efficacité de LiOH pour des granulats de nature différente. Ce paragraphe s'attachera à présenter, en premier lieu, les travaux réalisés sur le silex C, puis ceux effectués à l'aide du calcaire siliceux T et de l'alluvion P et finira sur une discussion des résultats.

II.1. MORTIERS À BASE DE SILEX

II.1.1. Essais sur micro-mortier

Les expansions des éprouvettes de micro-mortier en fonction du rapport Li/Na_{eq} (Figure IV-7) révèle la présence d'un effet seuil, comme cela avait été observé en milieu réactionnel modèle. Lorsque le lithium n'est pas en quantité suffisante, l'inhibition peut être soit inexistante, c'est le cas pour les rapports Li/Na_{eq} compris entre 0 et 0,03, où les expansions correspondantes sont respectivement de 0,70 et 0,69%, soit faible, c'est le cas pour les deux rapports Li/Na_{eq} suivants, 0,07 et 0,10, où les expansions sont respectivement de 0,54 et 0,52%. Cette zone correspond à la zone I décrite pour les milieux réactionnels modèles (cf. Figure IV-6 – p.116). La zone II correspondrait alors à des rapports Li/Na_{eq} allant de 0,10 à 0,20 entre lesquels l'expansion diminue de manière significative jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle (inférieure à 0,06%). La

courbe connaît ensuite peu de variations, indiquant ainsi que l'inhibition est maximale : le seuil est atteint (zone III).

Le comportement expansif du silex dans ces conditions expérimentales est donc similaire au comportement des paramètres physico-chimiques d'avancement du même matériau en milieu réactionnel modèle. Cependant, le seuil présente un décalage vers les plus petites valeurs de $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ puisqu'il est atteint à 0,20 en matrice cimentaire contre des valeurs comprises entre 0,32 et 0,44 lors des essais en milieu modèle. Les valeurs obtenues dans les deux types d'essais ne sont donc pas directement comparables, ce qui était prévisible aux vues des conditions expérimentales très différentes. De même, ces conditions expérimentales particulièrement sévères expliquent certainement pourquoi la valeur de $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ au seuil obtenue est inférieure à celles proposées par la littérature (cf. *Tableau I-5 – p.53*).

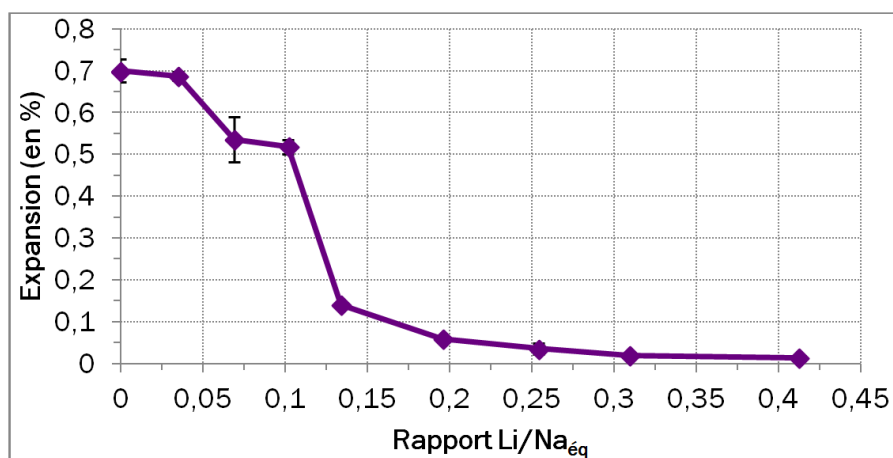


FIGURE IV-7 : Expansion des éprouvettes de micro-mortier en fonction du rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$.

II.1.2. Essais sur mortiers

II.1.2.1. Suivi de l'expansion en fonction de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$

Comme détaillé dans le Chapitre II (cf. *Chapitre II § III.2.2. Essais sur mortiers – p.72*), le maintien d'une quantité en ions hydroxyles constante dans la solution de gâchage lors de la variation des rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ s'opère par substitution du sodium par le lithium, ce qui implique une diminution de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ des formulations. Afin de ne pas confondre l'inhibition engendrée par la présence en quantité suffisante de lithium avec une absence d'expansion due à la trop faible teneur en alcalins réactifs $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$, différentes formulations de teneurs en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ diverses ont été testées. Les courbes d'expansion correspondantes sont données en fonction du temps par la *Figure IV-8 a*). Il apparaît que les formulations à 1,6% et 1,5% ne sont pas expansives. De plus, une relation linéaire semble exister entre expansion et teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ entre 1,6 et 2,8% (*Figure IV-8 b*), les expansions des éprouvettes de mortier croissant avec les teneurs $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$. Pour les teneurs inférieures à 1,6%, les expansions sont quasi nulles (inférieures à 0,03%). Cette observation est cohérente avec celle faite par Folliard et al.

(2006) où l'évolution de l'expansion en fonction de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ suit une courbe en S et présente donc un domaine linéaire entre deux asymptotes (cf. Figure I-2 – p.32).

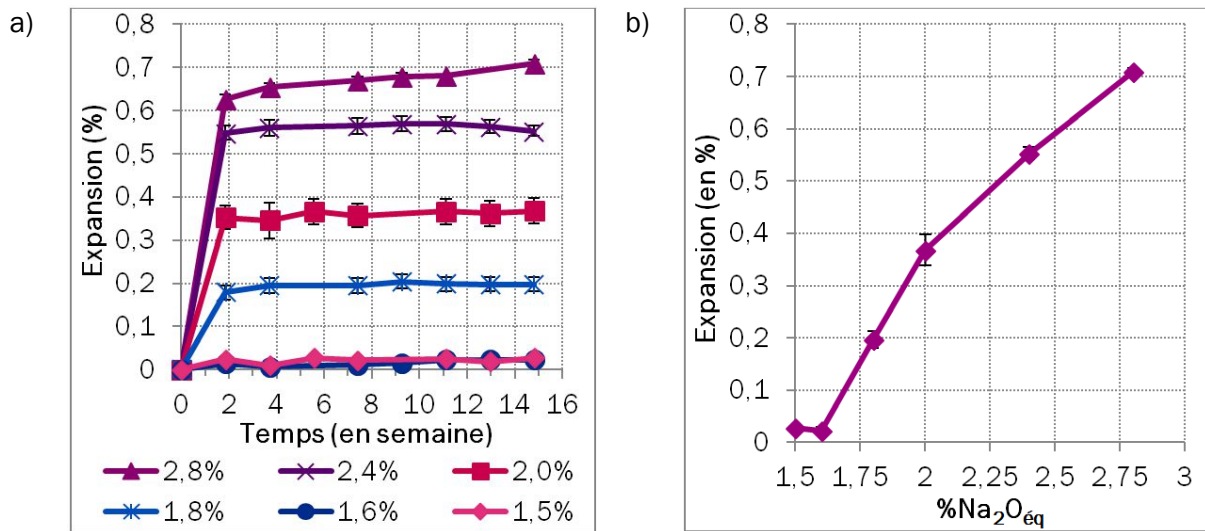


FIGURE IV-8 : Expansion des éprouvettes de mortier a) en fonction du temps pour différentes teneurs en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ (2,8 ; 2,4 ; 2 ; 1,8 ; 1,6 et 1,5%) à $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$ et b) en fonction de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ à $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$ à 15 semaines.

II.1.2.2. Courbes d'expansion et effet seuil

Les valeurs de $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ au seuil ont été étudiées pour les quatre séries de formulations expansives : C-2,8%, C-2,4%, C-2,0% et C-1,8%. Les valeurs d'expansion des éprouvettes de mortier obtenues après 15 semaines de cure à 60°C sont données en fonction des rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ correspondants (Figure IV-9). Il est tout d'abord notable que les courbes C-2,8% et C-2,4% présentent le découpage en trois zones distinctes déjà observé au cours des essais en milieu réactionnel modèle et sur micro-mortier. Dans le cas de la courbe C-2,8%, la zone I, qui reflète la faible efficacité du lithium lorsque celui n'est pas ajouté en quantité suffisante, se situe entre les rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0 et 0,25 ; cette zone connaît une diminution d'expansion de 0,25% seulement. Le lithium entre ensuite en action et la diminution de l'expansion avec l'ajout de lithium s'intensifie (zone II), jusqu'à atteindre le seuil pour un rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,41. L'expansion des éprouvettes est alors quasi nulle (0,06%) et ne connaîtra plus d'évolutions avec l'ajout de lithium (zone III). En ce qui concerne la série C-2,4%, la zone I s'étend sur un domaine de rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ allant de 0 à 0,13 et voit l'expansion passer de 0,55% en l'absence de lithium, à 0,35% en fin de zone I. Le lithium développe ensuite son action (zone II), jusqu'à atteindre le seuil pour un rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,31 ; une fois le seuil atteint, l'expansion est de 0,06%, l'inhibition est donc complète (zone III).

En revanche, le découpage en trois zones distinctes n'est pas observé pour les courbes C-2,0% et C-1,8%. Pour ces faibles teneurs $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$, les expansions des éprouvettes de mortier décroissent avec l'ajout de lithium et atteignent le seuil d'inhibition pour des rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,20 pour C-2,0% et 0,03 pour C-1,8%.

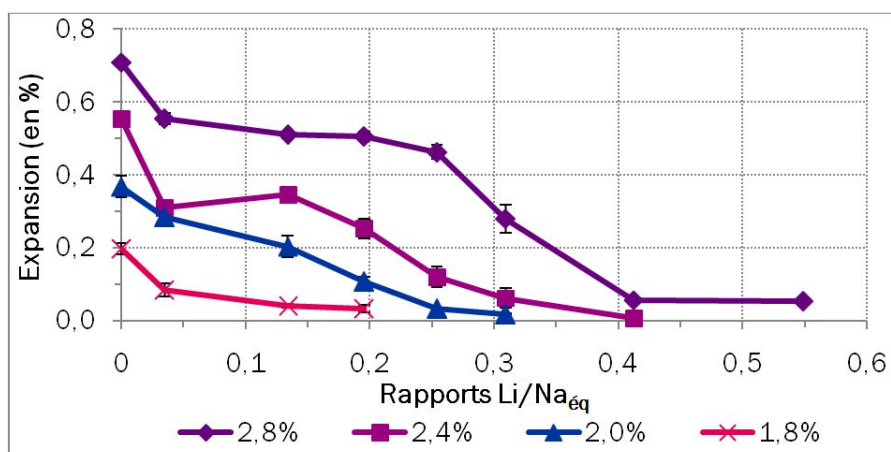


FIGURE IV-9 : Expansion des formulations de mortier C-2,8%, C-2,4%, C-2,0% et C-1,8% en fonction du rapport Li/Na_{éq} à une échéance de 15 semaines.

Pour les séries C-2,8% et C-2,4%, les seuils sont atteints pour des teneurs Na₂O_{éq} qui permettent l'expansion. En effet, le seuil de C-2,8% est atteint pour un rapport Li/Na_{éq} de 0,41 qui correspond à une teneur Na₂O_{éq} de 2,0% ; or, une formulation d'une telle teneur mais ne contenant pas de lithium (C-2,0% - Li/Na_{éq}=0) est expansive (*Figure IV-8 a*). L'expansion d'une telle formulation est d'ailleurs plus de six fois supérieure à la formulation de même teneur contenant du lithium (expansion de 0,37% pour la formulation sans lithium contre une expansion de 0,06% pour la formulation inhibée contenant du lithium). De même, pour la courbe C-2,4% dont le seuil est atteint pour un rapport Li/Na_{éq} de 0,31, ce qui correspond à une teneur Na₂O_{éq} de 1,8%. Comme l'a montré la *Figure IV-8 a*), la formulation de même teneur réalisée sans lithium (C-1,8% - Li/Na_{éq}=0) présente une expansion de 0,20%, soit une expansion plus de trois fois supérieure à celle observée pour la formulation inhibée de teneur Na₂O_{éq} identique.

Pour finir, les courbes d'expansion en fonction du temps de la série d'éprouvettes C-2,8% (*Figure IV-10*) permettent de mettre en évidence un léger effet du lithium sur la cinétique d'expansion due à la réaction. En effet, pour la formulation référence et celles ne contenant pas assez de lithium pour inhiber la RAS (ce qui correspond à des rapports Li/Na_{éq} allant de 0 à 0,25, soit la zone I), l'asymptote de gonflement est déjà atteinte au bout de la deuxième semaine de cure à 60°C. En revanche, lorsque la quantité de lithium se rapproche de celle nécessaire à l'inhibition (formulation de rapport Li/Na_{éq} de 0,31, soit la zone II), l'asymptote est atteinte après quatre à six semaines de cure. Cependant, cette diminution de la cinétique d'expansion avec l'ajout de lithium n'a pas été observée pour les séries de formulation C-2,4%, C-2,0% et C-1,8% dont les courbes d'expansion en fonction du temps sont données en *Annexe 8*.

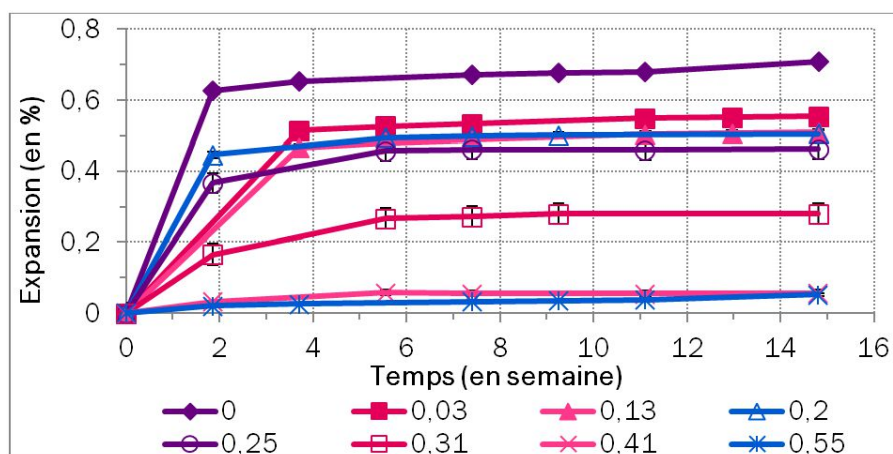


FIGURE IV-10 : Courbes d'expansion en fonction du temps pour la série d'éprouvettes C-2,8%.

II.1.2.3. Quantité de lithium nécessaire à l'inhibition

Les quantités de lithium nécessaires à l'inhibition (*Tableau IV-7*) sont sensiblement plus faibles que celles présentées dans la littérature (*cf. Tableau I-5 – p.53*). Le protocole expérimental spécifique utilisé au cours de ces essais est certainement responsable de cette différence. Les séries C-2,0% et C-1,8% atteignent toutes deux le seuil d'inhibition pour une teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ de 1,7%. Une formulation de telle teneur ne contenant pas de lithium n'a pas été réalisée, seulement il est probable qu'elle appartienne au domaine linéaire de la courbe d'expansion en fonction de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ donnée en *Figure IV-8 b*) et qu'elle soit donc expansive. Les courbes C-2,8% et C-2,4%, elles, atteignent les seuils d'inhibition avant que les teneurs en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ ne soient trop faibles ; en effet, le seuil est atteint à $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$ (soit $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}=2,0\%$) pour C-2,8%, contre 0,31 pour C-2,4% (soit $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}=1,8\%$).

Globalement, il est constaté que les valeurs des rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ au seuil diminuent avec la charge en alcalins $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$. Il semblerait également que les quantités de lithium nécessaires à l'inhibition soient particulièrement faibles ; en effet, en ne considérant que la courbe C-2,8% qui présente la plus grande charge en alcalins, il suffirait de 0,18% de lithium élémentaire par rapport à la masse de ciment pour inhiber la RAS.

TABLEAU IV-7 : Valeurs des rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ au seuil, teneurs en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ et quantité de lithium correspondantes pour les formulations réactives de mortier C-2,8%, C-2,4%, C-2,0% et C-1,8%.

	C-1,8%	C-2,0%	C-2,4%	C-2,8%
$\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ au seuil	0,03	0,20	0,31	0,41
$\%\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ au seuil	1,7	1,7	1,8	2,0
$\%\text{Li}^a$	0,01	0,07	0,13	0,18

^a Pourcentage massique de lithium élémentaire par rapport à la masse de ciment.

II.2. MORTIERS À BASE DE CALCAIRE SILICEUX ET DE GRANULAT ALLUVIONNAIRE DE PRAZ

II.2.1. Effet du lithium sur le calcaire siliceux du Tournaisis

L'évolution de l'expansion des éprouvettes de mortiers réalisées à base de calcaire siliceux T en fonction des différents rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ testés (*Figure IV-11 a*) présente un effet seuil, ainsi que le découpage en trois zones déjà observé chez le silex C. La zone I est comprise entre les rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0 et 0,25, entre lesquels l'ajout de lithium n'a pas d'effets sur l'expansion. À partir du rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,25, les expansions diminuent fortement avec l'ajout de lithium (zone II) jusqu'à atteindre l'inhibition (zone III) pour un rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 1 qui correspond à une expansion quasi nulle de 0,05%.

L'expansion de la formulation référence (T-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$) est de 0,36%, ce qui est près de deux fois moins que l'expansion du silex dans les mêmes conditions (0,71%). Le seuil est situé à un rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 1, ce qui correspond à une quantité de lithium élémentaire de 0,32% par rapport à la masse de ciment. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue pour le silex (0,18%).

L'étude d'une formulation de mortier ne contenant pas de lithium et de même teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ que celle atteinte au seuil de la courbe T-2,8% (c'est-à-dire un $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ de 1,4%) révèle que cette dernière est expansive. En effet, comme le montre la *Figure IV-11 b*), pour une teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ de 1,4%, la formulation contenant du lithium (T-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=1$) présente une expansion environ quatre fois inférieure à celle de la formulation sans lithium (T-1,4% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$) dont la courbe d'expansion en fonction du temps est donnée en *Annexe 9*. L'inhibition de la RAS observée pour cette courbe est donc bien due à l'ajout de lithium.

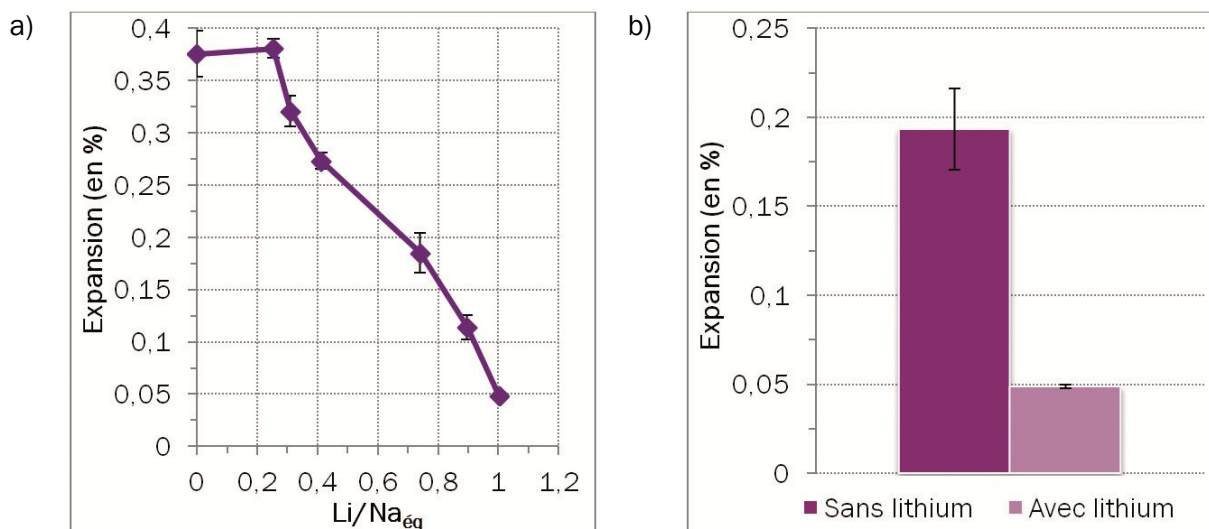


FIGURE IV-11 : Expansion a) des éprouvettes de mortier de la série de formulations T-2,8% en fonction du rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ et b) des éprouvettes de mortier de teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ de 1,4% avec lithium (T-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=1$; à 7 semaines) et sans lithium (T-1,4% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$; à 7 semaines).

En ce qui concerne les cinétiques d'expansion de la série T-2,8%, les courbes d'expansion en fonction du temps des différentes formulations (*Figure IV-12*) indiquent que celle-ci diminue avec l'ajout de lithium. En effet, alors que l'asymptote de gonflement est atteinte entre six à huit semaines de cure pour les formulations de rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0, 0,25 et 0,31, cette dernière est atteinte après environ treize semaines ou plus pour les formulations de rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,41, 0,74 et 0,90.

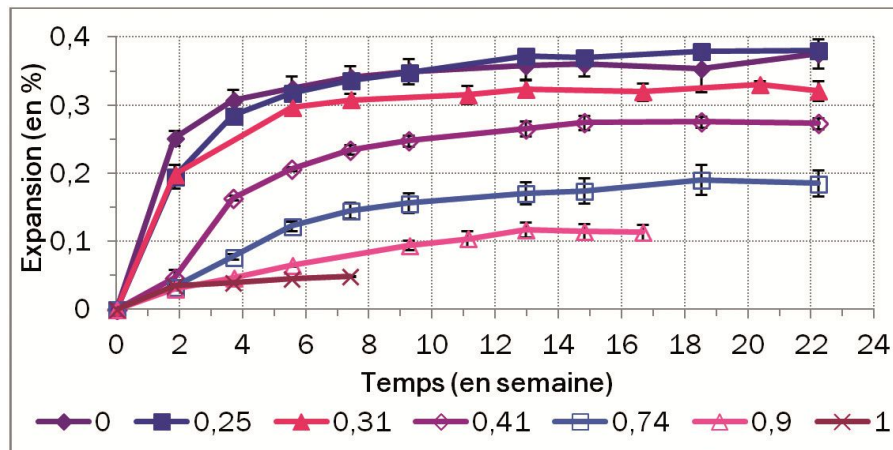


FIGURE IV-12 : Courbes d'expansion en fonction du temps de la série de formulations T-2,8%.

II.2.2. Effet du lithium sur l'alluvion de Praz

L'évolution de l'expansion engendrée par la RAS en présence du granulat alluvionnaire de Praz dans des mortiers en fonction des différents rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ testés (*Figure IV-13 a*) présente un effet seuil ainsi que le découpage en trois zones déjà observé chez le silex C et le calcaire siliceux T. La zone I est comprise entre les rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0 et 0,25, entre lesquels l'ajout de lithium n'a pas d'effets sur l'expansion. À partir du rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,25, les expansions diminuent fortement avec l'ajout de lithium (zone II) jusqu'à atteindre l'inhibition (zone III) pour un rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,74 qui correspond à une expansion quasi nulle de 0,05%.

L'expansion de la formulation référence (P-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$) est de 0,38%, ce qui est près de deux fois moins que l'expansion du silex dans les mêmes conditions (0,71%), mais semblable à la valeur d'expansion du calcaire siliceux (0,36%). Le seuil est situé à un rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,74, ce qui correspond à une quantité de lithium élémentaire de 0,22% par rapport à la masse de ciment. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue pour le silex (0,18%), mais inférieure à celle nécessaire pour inhiber la RAS dans les formulations contenant le calcaire siliceux T (0,32%).

L'étude d'une formulation de mortier ne contenant pas de lithium et de même teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ que celle atteinte au seuil de la courbe P-2,8% (c'est-à-dire une teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ de 1,6%) révèle que cette dernière est expansive. En effet, comme cela est illustré par la *Figure IV-13 b*), la formulation sans lithium (P-1,6% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$), dont la courbe d'expansion en fonction du temps est donnée en *Annexe 10*, présente une expansion quatre fois plus importante que celle contenant du lithium (P-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,74$).

Contrairement à ce qui a été observé pour le silex et le calcaire siliceux, les courbes d'expansion en fonction du temps des différentes formulations de la série d'éprouvettes P-2,8% (Figure IV-14) ne révèlent pas une diminution des cinétiques d'expansion avec l'ajout de lithium. En effet, les différentes formulations expansives étudiées atteignent l'asymptote de gonflement entre environ sept à neuf semaines.

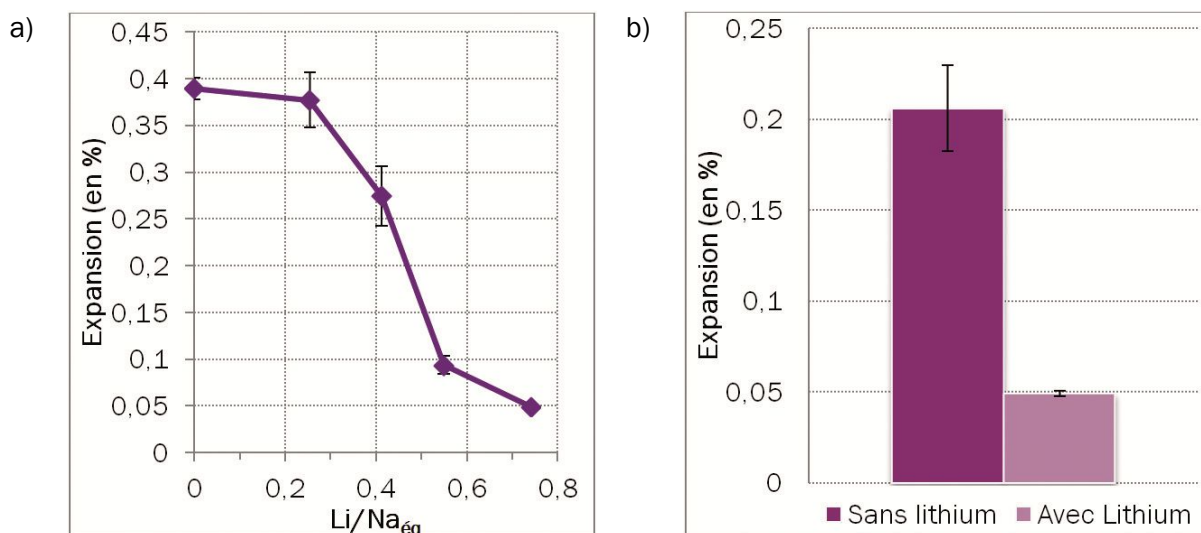


FIGURE IV-13 : Expansion a) des éprouvettes de mortier de la série de formulations P-2,8% en fonction du rapport Li/Na_{éq} et b) des éprouvettes de mortier de teneur Na₂O_{éq} de 1,6% avec (P-2,8% - Li/Na_{éq}=0,74; à 28 semaines) et sans lithium (P-1,6% - Li/Na_{éq}=0; à 19 semaines).

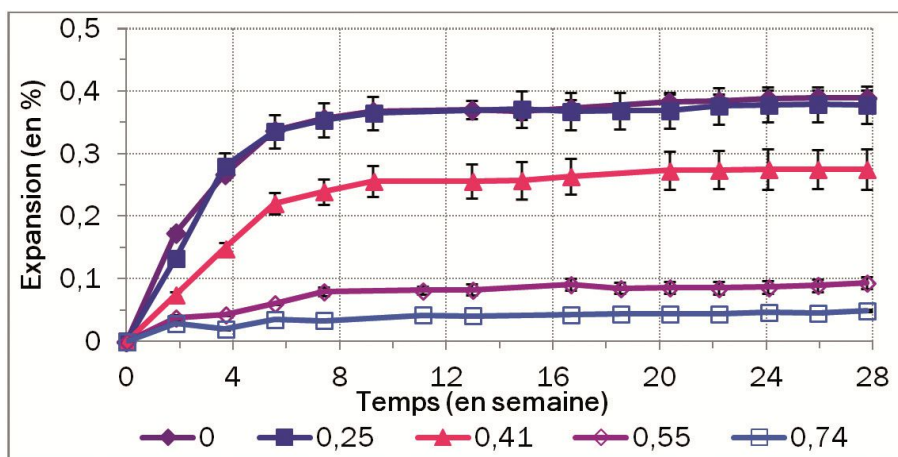


FIGURE IV-14 : Courbes d'expansion en fonction du temps de la série de formulations P-2,8%.

II.3. DISCUSSION

Dans un premier temps, l'étude sur le silex C a révélé que les courbes d'expansions en fonction du rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ des éprouvettes de micro-mortier et mortier présentaient la même allure globale que les paramètres physico-chimiques étudiés en milieu réactionnel modèle : un découpage en trois zones décrit précédemment et illustré par la *Figure IV-6*. Les paramètres suivis en milieu modèle reflètent donc le comportement expansif du silex en matrice cimentaire de manière satisfaisante. Cela implique également que le mécanisme d'action du lithium est le même en milieu simplifié qu'en matrice cimentaire. Ainsi, les essais en milieu réactionnel modèle permettent de simuler la RAS de manière satisfaisante et présentent donc une voie d'accès à une meilleure compréhension du mécanisme de réaction.

Pour rappel, les essais en milieu modèle avaient montré une diminution de l'altération (formation de Q_3 et dissolution) de la silice avec l'ajout de lithium. Les courbes d'expansion en matrice cimentaire et celles des paramètres physico-chimiques en milieu simplifié présentant des allures identiques, ce mécanisme semble donc également être prépondérant en matrice cimentaire. Deux hypothèses peuvent être faites quant à l'origine de l'impact de cette diminution de l'altération de la silice sur l'expansion en matrice cimentaire. Tout d'abord, l'attaque de moindre ampleur de la silice en présence de lithium pourrait limiter la formation de produits de réaction, ce qui aurait pour conséquence de limiter le gonflement en matrice cimentaire. Une autre hypothèse repose sur le mécanisme de gonflement structural (*cf. Chapitre I § II.2.6. Gonflement structural – p.42*) qui explique le gonflement des matrices cimentaires par la transformation des Q_4 (silice saine) présents dans le granulats en Q_3 (silice altérée) puisque ces derniers occupent un plus grand volume que les premiers. Il existerait donc une corrélation directe entre la disparition des Q_3 et la diminution des expansions en matrice cimentaire.

Dans un second temps, l'étude comparative entre les trois granulats étudiés a révélé que l'effet seuil et le découpage caractéristique des courbes d'expansion en fonction des rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ en trois zones étaient également observés pour le calcaire siliceux T et l'alluvion P. Ceci indique donc que ce comportement est inhérent à l'action du lithium et ne découle pas des particularités des granulats testés. Il est également notable que les comportements dans la zone I (inhibition partielle) comme définie par la *Figure IV-6* ne sont pas identiques : le silex y connaît une légère diminution des expansions, tandis que le lithium n'a pas d'effet jusqu'à l'entrée dans la zone II (développement efficace de l'inhibition) chez le calcaire siliceux T et l'alluvion P. Il existe donc peut-être un lien entre la réactivité des granulats et le comportement dans cette zone.

La comparaison entre les différents granulats a tout d'abord mis en évidence les différences de réactivité qui existent entre ces derniers : le silex est le granulats présentant l'expansion la plus importante en l'absence de lithium (près de deux fois supérieure à celle des deux autres granulats), ainsi que la cinétique de gonflement la plus rapide (l'asymptote de gonflement est atteinte après environ deux semaines de cure à 60°C , contre six à huit semaines pour le calcaire siliceux T et sept à neuf semaines

pour l'alluvion P). Ces différences de réactivité entre les granulats peuvent être expliquées à la lumière de leur minéralogie respective. En effet, comme l'avait résumé le *Tableau III-8* (cf. p.106), le silex C contient des phases très réactives (micro- à crypto-quartz et calcédoine) aisément accessibles par la solution interstitielle, puisque ce granulat est quasi uniquement composé de silice. Le calcaire siliceux T contient des phases réactives (silice diffuse et calcédoine) qui sont englobées dans une matrice carbonatée, ce qui limite leur accessibilité. Quant à l'alluvion P, ces phases sont modérément réactives, bien qu'accessibles. La plus grande ampleur de l'expansion du silex C par rapport aux autres granulats pourrait donc être due à la grande réactivité de ces phases (contrairement à l'alluvion P) et à leur grande accessibilité (contrairement au calcaire siliceux T). La cinétique de gonflement plus importante pour le silex C peut être expliquée de la même manière.

En ce qui concerne l'influence du lithium sur la cinétique de gonflement, il a été constaté que le calcaire siliceux T est le granulat pour lequel l'ajout de lithium induit le plus important déplacement de l'asymptote (un allongement de cinq à sept semaines de cure et plus pour atteindre l'asymptote lorsque les rapports $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ se rapprochent du seuil). En revanche, l'ajout de lithium n'a qu'un effet mineur sur les cinétiques de gonflement des mortiers contenant le silex C (allongement de deux à quatre semaines de cure environ) et est même inexistant pour les mortiers à base d'alluvion P. Cet effet marqué pour le calcaire siliceux T pourrait être dû à la faible accessibilité de ces phases. En effet, malgré les quantités importantes de lithium introduites, la diffusion de ce dernier vers les phases réactives du granulat T est lente et par conséquent, son action est retardée.

De plus, comme le montre le *Tableau IV-8* résumant les quantités de lithium nécessaires à l'inhibition pour les différents granulats, la quantité de lithium à introduire afin d'inhiber la RAS augmente dans le sens suivant : calcaire siliceux T > alluvion P > silex C. Le silex, qui est le granulat le plus réactif, est donc celui qui nécessite le moins de lithium pour atteindre une inhibition complète. Ceci est cohérent avec les résultats de la littérature qui indiquent que le lithium est d'autant plus efficace que le granulat est réactif (cf. *Chapitre I § IV.2.2. Influence de la nature du granulat sur l'efficacité du lithium* – p.54). Le calcaire siliceux T étant le granulat dont les phases siliceuses sont le moins accessibles et celui qui nécessite la plus grande quantité de lithium pour inhiber la RAS, il est possible que l'effet inhibiteur de cet élément soit influencé par l'accessibilité de ces phases siliceuses.

TABLEAU IV-8 : Quantités de lithium nécessaires à l'inhibition de la RAS pour les trois granulats étudiés en pourcentage par rapport à la masse de ciment.

Granulat	Silex C	Alluvion P	Calcaire siliceux T
%Li	0,18	0,22	0,32

III. INHIBITION DE LA RAS PAR DES SCORIES LITHINIFÈRES : ESSAIS SUR MORTIER

Les essais préliminaires réalisés sur les scories lithinifères F et G ont pour but d'évaluer l'efficacité de celles-ci à inhiber la RAS grâce à leur contenu en lithium. Ces scories pourraient, en effet, représenter une source secondaire de lithium à destination du Génie Civil tout en valorisant un produit considéré comme un déchet industriel. Dans cette même optique, les scories ont été utilisées sous leur forme brute, c'est-à-dire telles qu'à la sortie du procédé de recyclage des batteries, afin de ne pas leur appliquer de procédés supplémentaires qui, à l'échelle industriel, représenteraient un coût additionnel. Les formulations de mortier ont été réalisées avec le silex C et dopées en hydroxyde de sodium afin d'obtenir une teneur $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de 2,0% (cf. *Chapitre II § III.2.2.2. Étude de l'efficacité des scories lithinifères – p.73*). Cette teneur présente l'avantage d'avoir été étudiée avec l'hydroxyde de lithium grâce à la série de formulations C-2,0%. La solution de gâchage ne contient pas de lithium, cet élément étant uniquement apporté par les scories.

III.1. MORTIERS CONTENANT LA SCORIE F

Les expansions des formulations contenant différentes quantités de scorie F (*Figure IV-15*), indique que l'ajout de 20g de scorie a peu d'effets sur l'expansion puisque cette dernière présente le même ordre de grandeur que l'expansion de la formulation référence (soit des expansions de 0,4%). L'ajout de scorie permet ensuite de faire diminuer progressivement les expansions des éprouvettes de mortier jusqu'à ce que l'inhibition soit atteinte grâce à l'addition de 80g de scorie (soit une expansion de 0,04%). La quantité de scorie nécessaire à l'inhibition est à mettre en parallèle avec les résultats de lixiviation obtenue pour ce matériau (cf. *Chapitre III § III.3. Comportement en solution : relargage de lithium – p.104*). La quantité de lithium relarguée après 48h est de 875mmol pour 1kg de scorie F. Ainsi, les 80g nécessaires à l'inhibition apportent 70mmol de lithium à la formulation. L'inhibition de la RAS dans les éprouvettes de mortier de la série C-2,0% s'effectue à un rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ de 0,20, ce qui correspond à 63mmol de lithium au total dans la formulation. Ainsi, la quantité de lithium apportée à la formulation par la scorie F est du même ordre de grandeur que celle apportée par l'hydroxyde de lithium dans les mêmes conditions.

L'ajout de scorie semble diminuer la cinétique de réaction. En effet, alors que pour la formulation référence et celle contenant 20g de scorie l'asymptote est atteinte au bout de deux semaines (voire moins), celle-ci n'est atteinte qu'après quatre semaines pour les formulations contenant 40 et 60g de scorie.

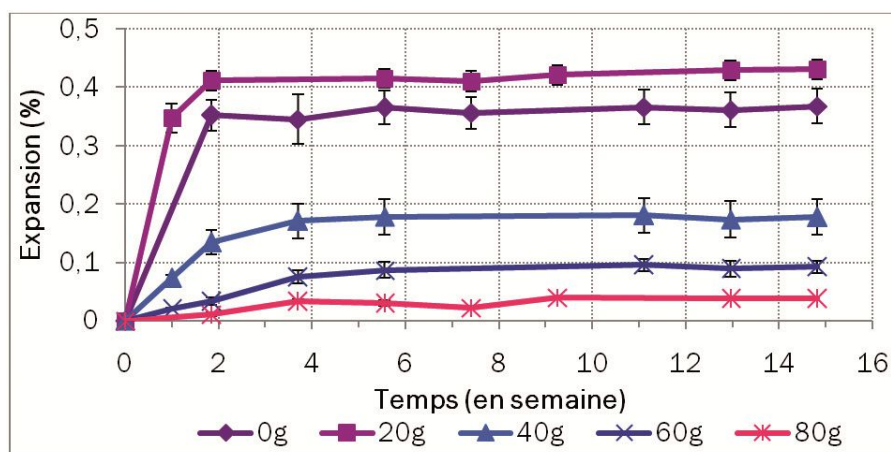


FIGURE IV-15 : Expansion en fonction du temps de formulations contenant différentes quantités de scorie F.

III.2. MORTIERS CONTENANT LA SCORIE G

Les expansions des formulations contenant différentes quantités de scorie G (Figure IV-16) révèlent que l'inhibition n'est pas atteinte pour les quantités testées et les conditions appliquées. Les évolutions des expansions sont variables : l'inhibition connaît un optimum entre 20 et 40g où les expansions sont respectivement de 0,22 et 0,23% (contre une expansion de la formulation de référence de 0,37%), puis, pour des quantités de 60 à 80g, les expansions dépassent celle de la référence sans scorie atteignant respectivement 0,44 et 0,46%^a.

En ce qui concerne les résultats de lixiviation obtenus pour la scorie G (cf. Chapitre III § III.3. Comportement en solution : relargage de lithium – p.104), ces derniers indiquent qu'après 48h la quantité de lithium relarguée est de 39mmol pour 1kg de scorie G. Pour les quatre quantités de scories testées, cela représente un apport compris entre 1 et 3mmol de lithium par formulation. Ces quantités sont très faibles et ne sont donc probablement pas responsables de la réduction de l'expansion entre 20 et 40g.

Pour finir, l'ajout de scorie G entraîne une légère diminution de la cinétique de réaction : pour toutes les quantités testées, l'asymptote d'expansion n'est atteinte qu'après environ quatre semaines contre deux pour la formulation ne contenant pas de scorie.

^a Ce comportement atypique a été confirmé par un réplicat des différentes formulations testées (20, 40, 60 et 80g).

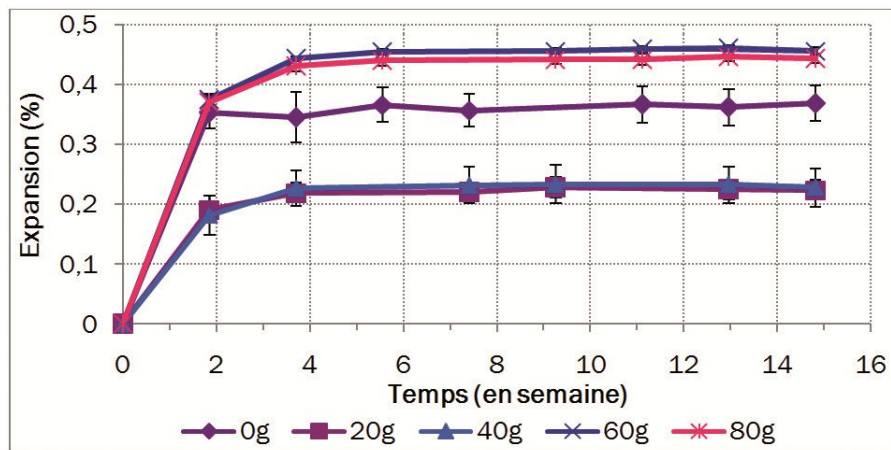


Figure IV-16 : Expansion en fonction du temps de formulations contenant différentes quantités de scorie G.

III.3. DISCUSSION

Les essais sur mortier ont démontré que la scorie F permet d'inhiber la RAS tandis que la scorie G s'avère inefficace. Les quantités de lithium apportées par la scorie F afin d'atteindre l'inhibition sont cohérentes avec celles obtenues à l'aide de LiOH. La scorie F pourrait donc constituer une source de lithium, issue de la valorisation, à des fins d'inhibition de la RAS. En revanche, la scorie G ne relargue que des quantités minimales de lithium et son utilisation en grande quantité (dans le cas de cette étude, à partir de 60g) peut même engendrer des expansions supérieures à une formulation ne contenant pas de scorie. Comme expliqué au cours de sa caractérisation (*cf. Chapitre III § III. Caractérisation des scories de recyclage de batterie – p.100*), cette faible capacité de relargage du lithium, alors même que la scorie G contient des quantités de lithium similaires à la scorie F, pourrait provenir de sa granulométrie grossière ou bien encore de ses phases cristallisées qui pourraient s'avérer être peu capables de libérer le lithium qu'elles contiennent.

Pour apporter une quantité de lithium identique à celle délivrée par la scorie F (70mmol), la scorie G devrait être introduite à hauteur de 1,8kg. Or, les scories étant ajoutées en substitution de la fraction sable, cela impliquerait que la masse de scorie à introduire soit supérieure à celle de l'ensemble des granulats de la formulation (1,2kg). Les quantités de scorie G (sous sa forme brute) à introduire n'étant pas réaliste, il faudrait envisager son broyage afin de statuer sur son efficacité à inhiber la RAS.

IV. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en évidence que l'action du lithium n'est pas proportionnelle à la quantité introduite de cet élément. Son efficacité présente un effet seuil à partir duquel son ajout n'a plus d'effet. Ce phénomène a été observé en milieu réactionnel modèle, aussi bien qu'en matrice cimentaire, et ce pour les trois granulats étudiés : le silex C, le calcaire siliceux T et l'alluvion P. De plus, l'action du lithium revêt le même aspect pour les différents essais et matériaux testés ; les paramètres traduisant l'altération (telle que l'expansion dans le cas des essais en matrice cimentaire) due à la réaction sont composés de trois zones qui consistent en :

- (1) une diminution limitée ou une invariance des paramètres suivis avec l'ajout de lithium ; l'inhibition est donc partielle, voire nulle,
- (2) une diminution brusque des paramètres qui traduit l'entrée en action du lithium (développement de l'inhibition) et se distingue de la première zone par une rupture de pente,
- (3) un plateau final où l'ajout de lithium ne permet plus de faire varier les paramètres suivis car l'inhibition est complète.

Les essais en milieu réactionnel modèle ont révélé la réduction de l'altération de la silice en présence de lithium. Le comportement observé, aussi bien en milieu réactionnel modèle pour des paramètres physico-chimiques d'avancement, que pour les expansions en matrice cimentaire, indique bien que la réduction de l'altération (ce qui englobe la réduction de la transformation des Q_4 en Q_3 et celle de la dissolution de la silice) joue un rôle primordial sur l'inhibition de la RAS. Cela indique aussi que le milieu réactionnel modèle est un bon indicateur du comportement expansif d'un granulat en matrice cimentaire.

L'influence de la nature des granulats sur l'efficacité du lithium a ensuite été étudiée. En concordance avec la littérature, le lithium s'est avéré être plus efficace pour inhiber la RAS (plus faible quantité de lithium nécessaire) en présence du granulat le plus réactif. Ainsi, les quantités de lithium vont croissantes dans l'ordre suivant : silex C < alluvion P < calcaire siliceux T. Le dosage en lithium dépend donc de la nature du granulat. Le silex C est composé presque exclusivement de silice, cette dernière est donc aisément accessible à la solution interstitielle et se trouve sous des formes très réactives ; en revanche, les phases siliceuses réactives du calcaire siliceux T sont dans une matrice carbonatée qui limite leur accessibilité, tandis que l'alluvion de Praz contient des phases siliceuses accessibles mais modérément réactives. Il semblerait donc que l'accessibilité des phases réactives soit un paramètre crucial dans les mécanismes d'inhibition. Ces derniers seront par ailleurs investigués dans le prochain chapitre à l'aide des éprouvettes de mortier à base silex.

Pour finir, la scorie F s'est révélée efficace pour inhiber la RAS, ce qui n'est pas le cas de la scorie G. La quantité de lithium relarguée par la première semble être suffisante pour permettre l'inhibition, tandis que la seconde n'est pas capable de fournir le lithium nécessaire à la formulation. L'inefficacité de la scorie G peut être due à sa

granulométrie plus grossière, ce qui limiterait sa capacité à relarguer le lithium qu'elle contient. Afin de conclure sur la capacité inhibitrice de la scorie G, il faudrait réaliser des tests pour des granulométries plus fines.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES MÉCANISMES D'ACTION DU LITHIUM SUR LA RAS

Le chapitre présenté ici sera consacré à l'amélioration de la compréhension des mécanismes d'inhibition induits par la présence de lithium. Pour ce faire des éprouvettes de mortier à base de silex C (série C-2,8%), dont les expansions ont été étudiées au chapitre précédent (cf. *Figure IV-9 – p.120*), ont été caractérisées par différentes techniques analytiques. L'étude présentée ici a un but comparatif, c'est pourquoi un intérêt particulier a été porté sur trois formulations : la formulation référence ne contenant pas de lithium (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0), une formulation contenant du lithium mais néanmoins expansive (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,25), ainsi qu'une formulation contenant assez de lithium pour permettre l'inhibition de la RAS (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,41).

L'étude comparative a tout d'abord fait appel à la microscopie optique et électronique afin de localiser les produits de réaction formés, d'évaluer qualitativement leurs quantités et d'observer leur caractère amorphe ou cristallin ainsi que leurs différentes textures.

La spectrométrie de masse de type ToF-SIMS a ensuite été employée afin de localiser le lithium dans la matrice cimentaire des formulations contenant cet élément, mais aussi afin d'observer les groupes silanols (initiaux ou générés par la RAS) puisque cette technique s'est révélée être capable de détecter ces espèces chimiques. La spectrométrie de masse a principalement été utilisée en raison de sa capacité à détecter le lithium, capacité qui n'est pas partagée par des techniques courantes telles que l'EDS.

Pour les mêmes raisons, une étude préliminaire sur un faible nombre d'échantillons a été réalisée à l'aide de la technique d'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit (LA-ICP-MS) afin d'évaluer le potentiel de cette technique pour quantifier les concentrations locales en lithium.

Pour finir, les premiers pas d'une étude en RMN du solide sur les poudres de mortier sélectionnés ont été réalisés. L'étude préliminaire s'est concentrée sur trois noyaux, le silicium ²⁹Si, l'aluminium ²⁷Al et le lithium ⁷Li, afin d'observer les éventuelles évolutions des environnements chimiques de ces éléments avec l'ajout de lithium (notamment l'ajout de lithium en quantité suffisante pour permettre l'inhibition) dans les mortiers.

I. LOCALISATION DES PRODUITS DE RÉACTION

Des sections polies et des lames minces des mortiers des trois formulations comparées dans cette étude ont été, avant toute chose, observées au MO, puis au MEB (cf. *Chapitre II § 1.1. Imagerie – p.63*). La microscopie optique a été utilisée afin de déterminer le caractère amorphe ou cristallin des produits de réaction ; en effet, cette caractéristique est observable au MO grâce à l’extinction permanente des produits amorphes en LPA. Quant à la microscopie électronique, elle a principalement été utilisée pour observer les textures des produits de réaction.

I.1. PRODUITS PRÉSENTS DANS LA FORMULATION RÉFÉRENCE

La formulation référence, qui ne contient pas de lithium (C-2,8% - $\text{Li/Na}_{\text{éq}}=0$), présente de nombreux signes de dégradation. Le faciès de dégradation le plus commun est la propagation de fissures (remplies de produits de réaction) le long des grains de silex et dans la pâte de ciment environnante (*Figure V-1 a*) ; des fissures intra-granulaires peuvent également être observées. Les produits contenus dans les fissures peuvent présenter un caractère aussi bien amorphe que cristallin, comme le montre le cliché en *Figure V-1 b*). Ce cliché est d’ailleurs représentatif des observations réalisées sur cette formulation : les produits remplissant les fissures qui traversent la pâte sont principalement amorphes, tandis que les produits en bordure de grain peuvent présenter les deux caractères.

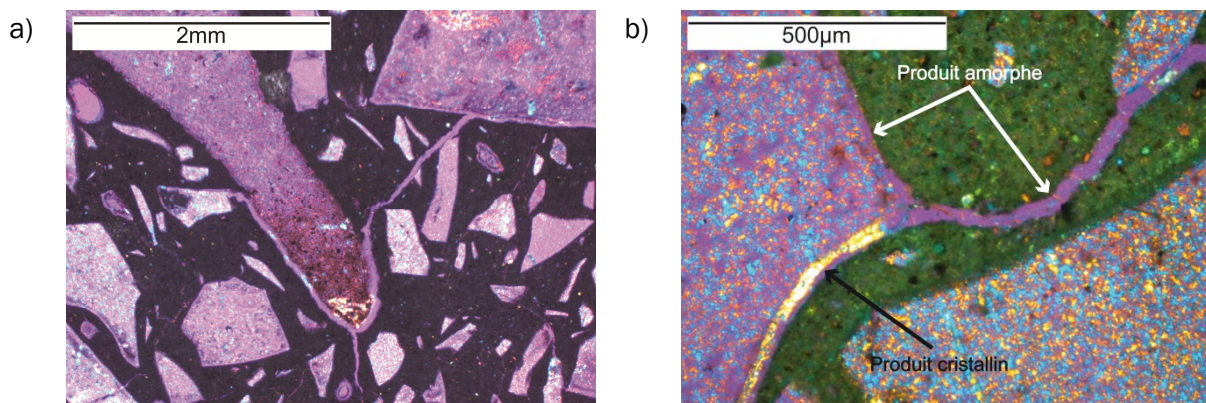


FIGURE V-1 : Clichés réalisés au MO (LPA avec lame auxiliaire) de a) un faciès de dégradation commun et b) produits de réaction amorphes et cristallins remplissant une fissure se propageant le long des grains de silex jusque dans la pâte, observés dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - $\text{Li/Na}_{\text{éq}}=0$).

La délimitation entre grain de silex et produit de réaction à sa périphérie peut être floue, comme cela est illustré par la *Figure V-2 a*) : il s’agit d’une auréole de réaction. Le profil élémentaire obtenu en EDS de la zone correspondante (*Figure V-2 b*) révèle cette évolution progressive des compositions chimiques du silex vers le produit de réaction. Celle-ci se traduit par une diminution des quantités de silicium, accompagnée d’une augmentation des quantités de calcium. Les alcalins, eux, sont concentrés à l’interface

entre la partie saine du grain (pauvre en calcium) et le produit de réaction (riche en calcium).

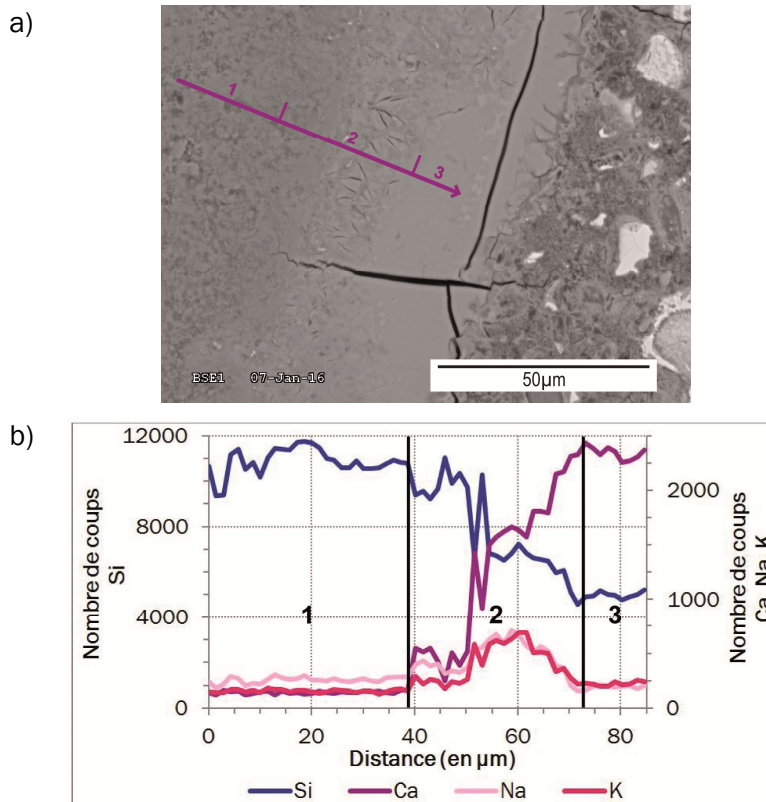


FIGURE V-2 : a) cliché réalisé au MEB et b) profil élémentaire obtenu en EDS correspondant d'une auréole de réaction observée dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$).

Des produits de réaction ont été observés en grande quantité dans les porosités du mortier. Les observations en microscopie optique ont permis de révéler que ces produits présentent principalement un caractère cristallin (*Figure V-3 a*), bien qu'ils puissent, en de rares occasions, présenter un caractère amorphe (*Figure V-3 b*).

Il n'est pas rare d'observer dans les pores plusieurs couches de produits qui se distinguent les unes des autres par leur contraste chimique ou leur texture visible au MEB. Une illustration d'un tel produit est donnée par la *Figure V-4*. Les deux premières couches (côté pâte de ciment) sont d'aspect lisse, mais se différencient par leur contraste chimique – la première couche est, en effet, plus sombre que la seconde. Quant à la troisième couche (côté porosité), elle se distingue des deux premières par sa texture qui n'est pas sans rappeler celle présentée par les produits de RAS observés par Leemann et al. (2016). Les pointés EDS réalisés dans ces trois différentes couches mettent en évidence la diminution des quantités de calcium dans la deuxième et troisième couche par rapport à la première, tandis que les alcalins ont un comportement opposé. Ce phénomène peut s'expliquer par un enrichissement en calcium de la couche en contact direct avec la pâte, alors que la couche côté porosité aurait été enrichie en alcalins par la solution interstitielle. Ce type de produit est le plus commun, cependant,

d'autres textures existent et sont plus occasionnellement observés ; des exemples sont données en *Annexe 11*.

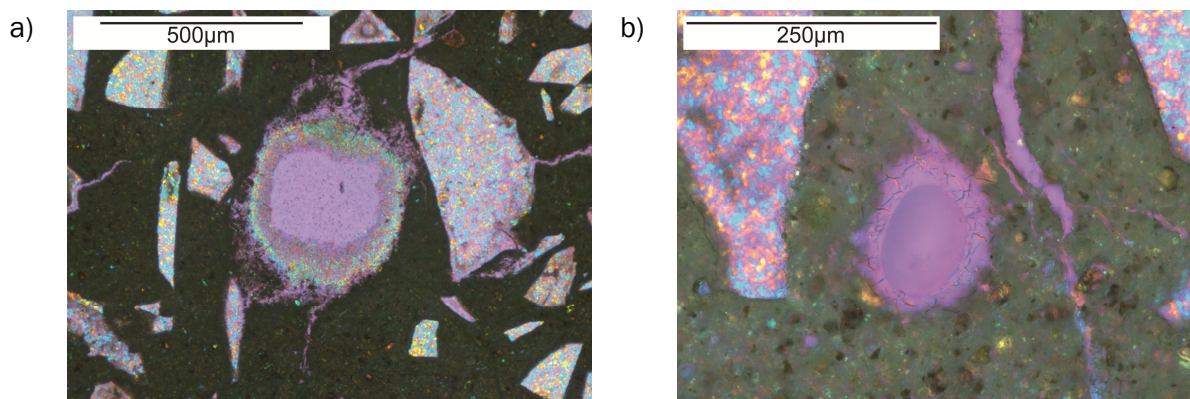


FIGURE V-3 : Clichés réalisés au MO (LPA avec lame auxiliaire) de produits de réaction de nature a) cristalline et b) amorphe, contenus dans des pores et observés dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0).

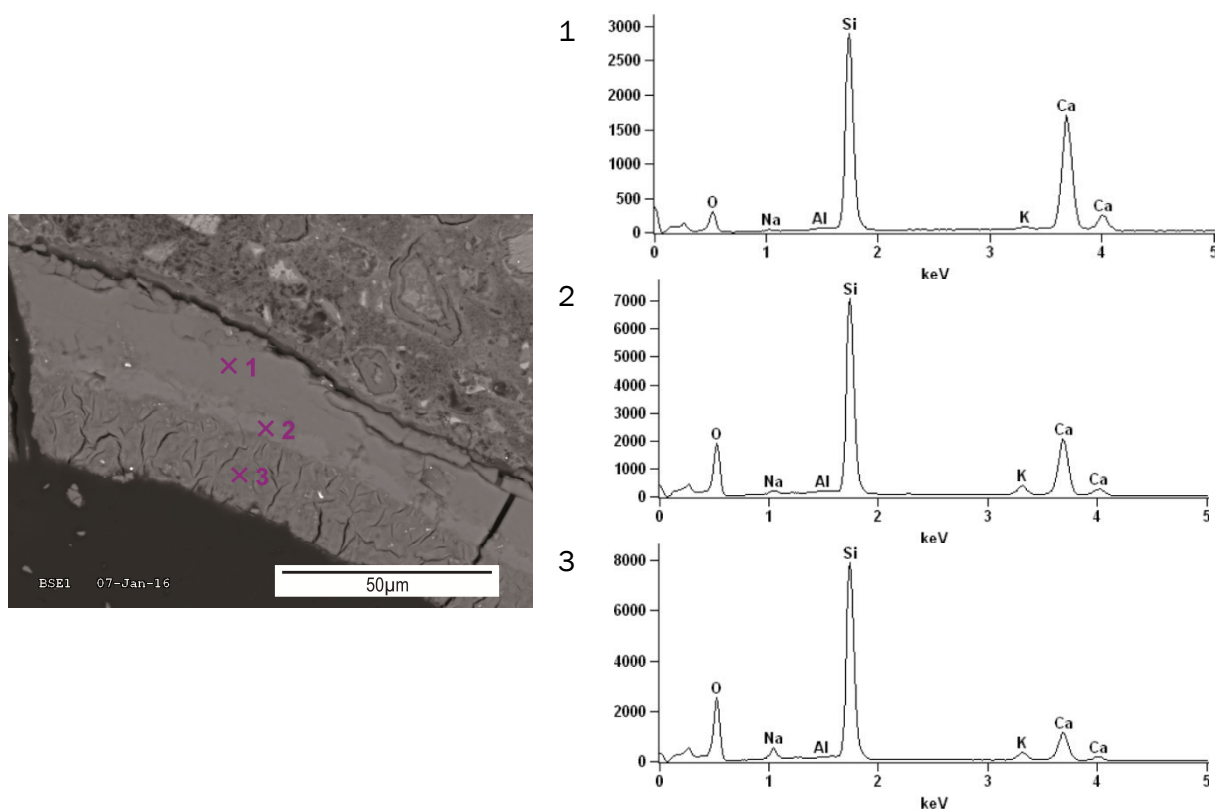


FIGURE V-4 : Cliché réalisé au MEB et pointés EDS correspondant d'un produit multicouche contenu dans un pore observé dans la formulation de mortier référence sans lithium (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0).

I.2. PRODUITS PRÉSENTS DANS LA FORMULATION EXPANSIVE CONTENANT DU LITHIUM

La formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,25$) présente des signes d'altération similaires à ceux observés dans la formulation référence : des produits de réaction sont observés dans des fissures, en bordure de grain et dans les pores. Tout comme dans la formulation référence, la majorité des pores contiennent des produits de réaction.

Le faciès de dégradation le plus commun est, ici encore, la propagation de fissures remplies de produits de réaction le long des grains de silex et dans la pâte de ciment environnante, avec l'apparition de fissures intra-granulaires (*Figure V-5 a*). L'observation de produits cristallins est plus rare dans cette formulation ; ceci se traduit par une plus forte présence de produits à texture lisse observés au MEB. Des produits texturés peuvent néanmoins être occasionnellement observés et ils semblent d'ailleurs qu'ils se trouvent principalement dans les fissures intra-granulaires, bien que ce type de fissure puisse contenir des produits aussi bien texturés que lisses, comme l'illustre la *Figure V-5 b*).

L'évaluation qualitative révèle que les quantités de produits de réaction remplissant des fissures (intra- ou extra-granulaires) ou en bordure des grains de silex (auréole de réaction) sont moindres par rapport à la formulation référence.

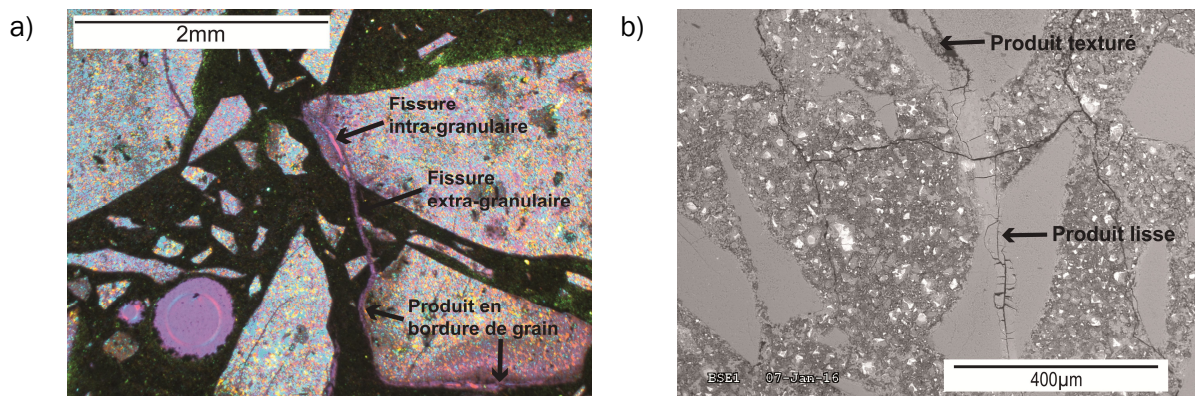


FIGURE V-5 : Clichés réalisés a) au MO (LPA avec lame auxiliaire) et b) au MEB de produits de réaction remplissant des fissures intra- et extra-granulaires observés dans la formulation de mortier expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,25$).

La majorité des porosités du mortier contiennent des produits de réaction, comme cela était le déjà le cas dans la formulation référence. Ces produits sont principalement amorphes (*Figure V-6 a*) et apparaissent lisses au MEB (*Figure V-6 b*). Ils peuvent également être multicouches ; la différence étant que les phases se distinguent principalement par leur contraste chimique plutôt que par leur texture, comme illustré par la *Figure V-7 a*). Le profil élémentaire réalisé à la sonde EDS de la zone correspondante (*Figure V-7 b*) indique que ces deux couches se différencient par leurs contenus en silicium et calcium. La rupture nette des quantités de ces éléments observée dans le profil élémentaire correspond d'ailleurs à l'interface entre les deux produits. De manière similaire au produit multicouche observé dans la formulation référence (*Figure V-4*), la première couche de produit (côté pâte) est plus riche en

calcium que la seconde (côté porosité), ce qui traduit l'enrichissement de cette première au contact de la pâte. Ce profil élémentaire indique également que cette diminution des quantités de calcium s'accompagne d'une augmentation des quantités de silicium. Quant aux alcalins réactifs, ils semblent connaître une légère diminution le long du profil, ce qui est contradictoire avec les observations faites précédemment dans la formulation référence, où la couche côté porosité était plus concentrée en alcalins. Il faut cependant rappeler que le profil présenté ici ne prend pas en compte la présence de lithium puisque ce dernier n'est pas détectable en EDS. Ainsi, l'évolution globale des quantités en alcalins peut être bien différente de celle des seuls alcalins réactifs.

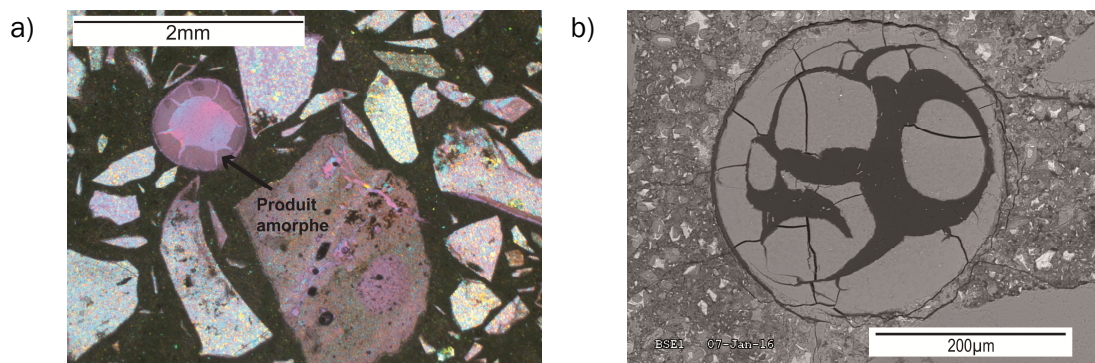


FIGURE V-6 : Clichés réalisés a) au MO (LPA avec lame auxiliaire) et b) au MEB de produits de réaction contenus dans les pores et observés dans la formulation de mortier expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$).

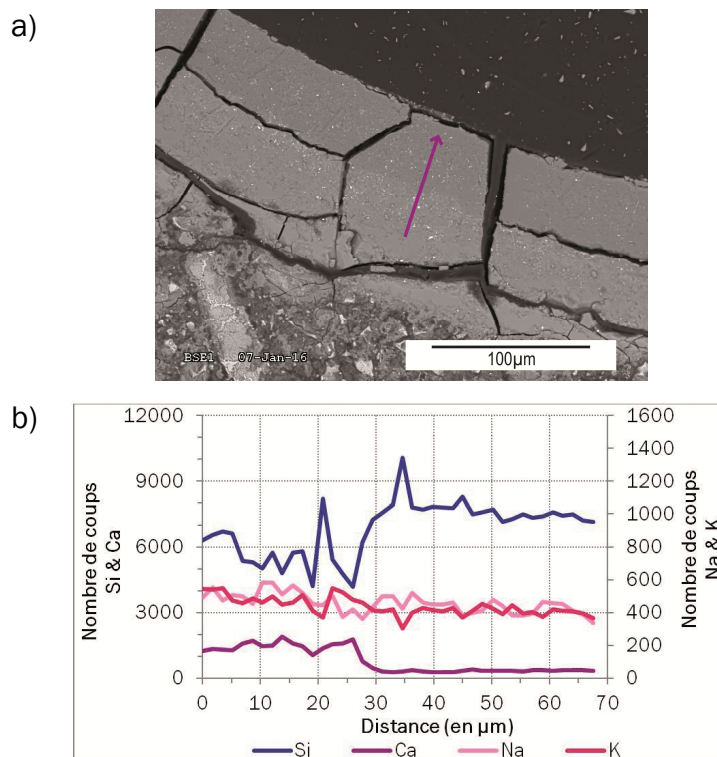


FIGURE V-7 : a) cliché réalisé au MEB et b) profil élémentaire correspondant obtenu en EDS d'un produit de réaction multicouche contenu dans un pore et observé dans une formulation de mortier expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$).

I.3. PRODUITS PRÉSENTS DANS LA FORMULATION INHIBÉE CONTENANT DU LITHIUM

La formulation inhibée (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$) montre peu de signes d'altération. La *Figure V-8* présente un faciès caractéristique de cette formulation : les produits de réaction occupent principalement les pores et sont majoritairement amorphes ; la présence de produits de réaction remplissant des fissures (intra- ou extra-granulaires) ou en bordure de grains (auréole de réaction) est rarement observée.

Les produits dans les pores peuvent être lisses (*Figure V-9 a*) ou texturés (*Figure V-9 b*). Les produits multicouches décrits dans les formulations précédentes n'ont pas été observés ici.

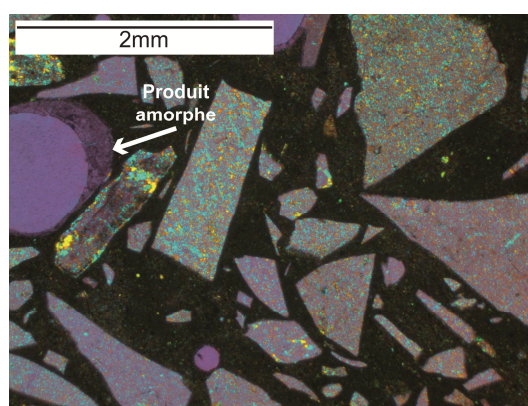


FIGURE V-8 : Cliché réalisé au MO (LPA avec lame auxiliaire) d'une lame mince de mortier de formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

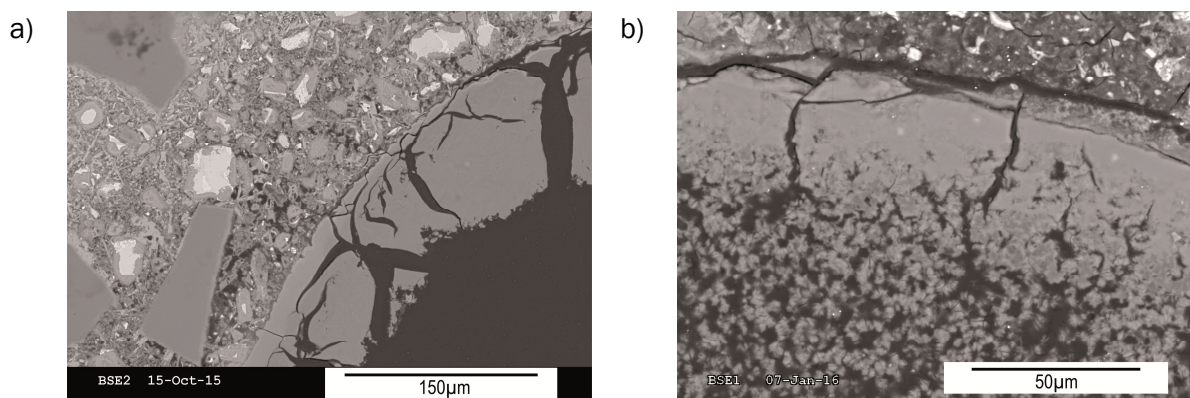


FIGURE V-9 : Clichés réalisés au MEB de pores d'aspect a) lisse et b) texturé, observés dans la formulation de mortier inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

I.4. DISCUSSION

Les observations de lames minces et de sections polies au MO et au MEB indiquent, de manière qualitative, que l'ajout de lithium dans une formulation de mortier réduit la quantité de produits de réaction formés. Ceci est en accord avec les résultats de différents auteurs (Tremblay et al., 2010; Demir & Arslan, 2013). Cette plus faible présence de produits de réaction peut être expliquée à la lumière des résultats observés dans le chapitre précédent sur les essais en milieux réactionnels modèles (*cf. Chapitre IV § I. Inhibition de la RAS par différents composés de lithium : essais en milieu réactionnel modèle – p.109*). En effet, ces travaux avaient révélé une plus faible altération de la silice en présence de lithium ; il se pourrait donc que les quantités moindres de produits de réaction en présence de lithium soient dues à une attaque de plus faible ampleur du réseau siliceux.

De plus, les produits de réaction formés en présence de lithium sont principalement contenus dans les porosités du mortier. De tels produits sont, du fait de leur emplacement, inoffensifs puisqu'ils occupent un espace vide dans lequel leur variations de volume (par absorption d'eau par exemple) n'engendrera pas de contraintes mécaniques sur la matrice cimentaire environnante.

L'observation en microscopie optique a également permis de mettre en évidence que les produits formés en l'absence de lithium peuvent être de nature amorphe et cristalline, tandis qu'en présence de lithium, les produits de réaction sont essentiellement amorphes, ce qui est en accord avec les travaux de Leemann (2016). Certains auteurs ont proposé que le caractère amorphe des produits de réaction formés en présence de lithium leur conférerait une plus faible capacité expansive, expliquant ainsi l'inhibition de la RAS en présence de lithium (*cf. Chapitre I § IV.3.3. Faible expansivité des produits de réaction – p.57*). Or, les produits de réaction formés en présence de lithium dans la formulation expansive (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,25) présentent bien ce caractère amorphe, seulement la RAS n'est pas inhibée. Ceci laisse penser que le passage du caractère cristallin à amorphe, s'il participe bien à l'inhibition, ne peut en être le mécanisme principal.

II. DÉGRADATION DU RÉSEAU SILICEUX ET LOCALISATION DU LITHIUM : APPORT DE LA ToF-SIMS

La spectrométrie de masse de type ToF-SIMS a, en premier lieu, été utilisée pour sa capacité à détecter le lithium et réaliser des cartographies élémentaires sur des sections polies de mortiers contenant cet élément (*cf. Chapitre II § III.2.4. Localisation du lithium par ToF-SIMS – p.74*). Les deux formulations choisies pour mener cette étude sont la formulation expansive (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,25) et la formulation inhibée (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,41) déjà observées au paragraphe précédent. Seulement, la spectrométrie de masse s'est également révélée capable de détecter d'autres produits pouvant être

générés par la RAS, tels que les groupes silanols Si-O-H. Ainsi, ce paragraphe sera tout d'abord consacré à la détection de ces silanols dans la formulation référence ne contenant pas de lithium (C-2,8%, Li/Na_{eq}=0). L'étude sera ensuite concentrée sur la localisation du lithium dans les formulations concernées.

II.1. DÉGRADATION DU RÉSEAU SILICEUX : DÉTECTION DES GROUPES SILANOLS

La formulation référence présente de nombreux signes d'altération, comme cela a été exposé lors de l'étude au MO et au MEB présentée précédemment. L'un de ces signes, visible à la loupe binoculaire, se traduit par la présence d'une zone blanche dans le grain de silex (*Figure V-10 a*).

Les cartographies des fragments détectés en ToF-SIMS de cette zone (*Figure V-10 b*) révèle la faible présence de la silice SiO₂ (faible intensité du fragment Si⁺) qui s'accompagne d'une forte concentration locale en fragments SiOH⁺ (forte intensité^a) qui traduisent la présence de silanols Si-O-H. Ces derniers sont présents à l'état initial dans matériau^b, mais peuvent également être générés lors de la RAS par l'attaque du réseau siliceux par les ions hydroxyles (*cf. Chapitre I § II.1.1. Mécanismes topochimiques - p.37*). Les seconds se distinguent des premiers par leur forte concentration localisée dans des zones de réaction. Les silanols initiaux, eux, sont répartis de manière homogène dans les grains sains ; c'est ce qui est d'ailleurs observé dans la partie saine du grain étudié ici. Les clichés obtenus pour les fragments Si⁺ et SiOH⁺ montrent également la présence de porosités (zones noires dans le grain). Ces dernières peuvent être naturelles ou avoir été générées par l'attaque du réseau siliceux (dissolution de la silice) ; la ToF-SIMS ne permet pas de conclure à ce sujet. La zone riche en silanols ne contient pas de calcium, ce dernier étant uniquement présent dans la pâte de ciment, en revanche, elle contient les alcalins réactifs (sodium et potassium).

Ces derniers sont également observés dans la pâte de ciment ainsi que dans le grain, où ils connaissent une distribution non homogène. En effet, les alcalins se trouvent non seulement dans les zones à forte concentration en silanols mais également dans des zones correspondant à des porosités. Cette présence dans les porosités peut être expliquée par un dépôt des alcalins par la solution interstitielle ou, éventuellement, le charriage d'impuretés lors de la préparation de l'échantillon (*cf. Chapitre II § III.2.4. Localisation du lithium par ToF-SIMS - p.74*). Il est important de remarquer que le potassium est retrouvé dans une auréole de réaction située autour du grain, ce qui n'est pas le cas du sodium. Cette auréole se traduit par une plus faible concentration en silicium par rapport au reste du grain, accompagnée de la présence de calcium.

^a Comme indiqué dans le Chapitre II (*cf. §.III.2.4. Localisation du lithium par ToF-SIMS - p.74*), les intensités présentées par les différents fragments ne sont pas directement proportionnelles à leurs concentrations et ne sont pas comparables d'un élément à un autre.

^b À hauteur de 7% de la totalité de la silice présente dans le silex utilisé (*cf. Chapitre III § I.2. Silex de Conchil le Temple - p.78*).

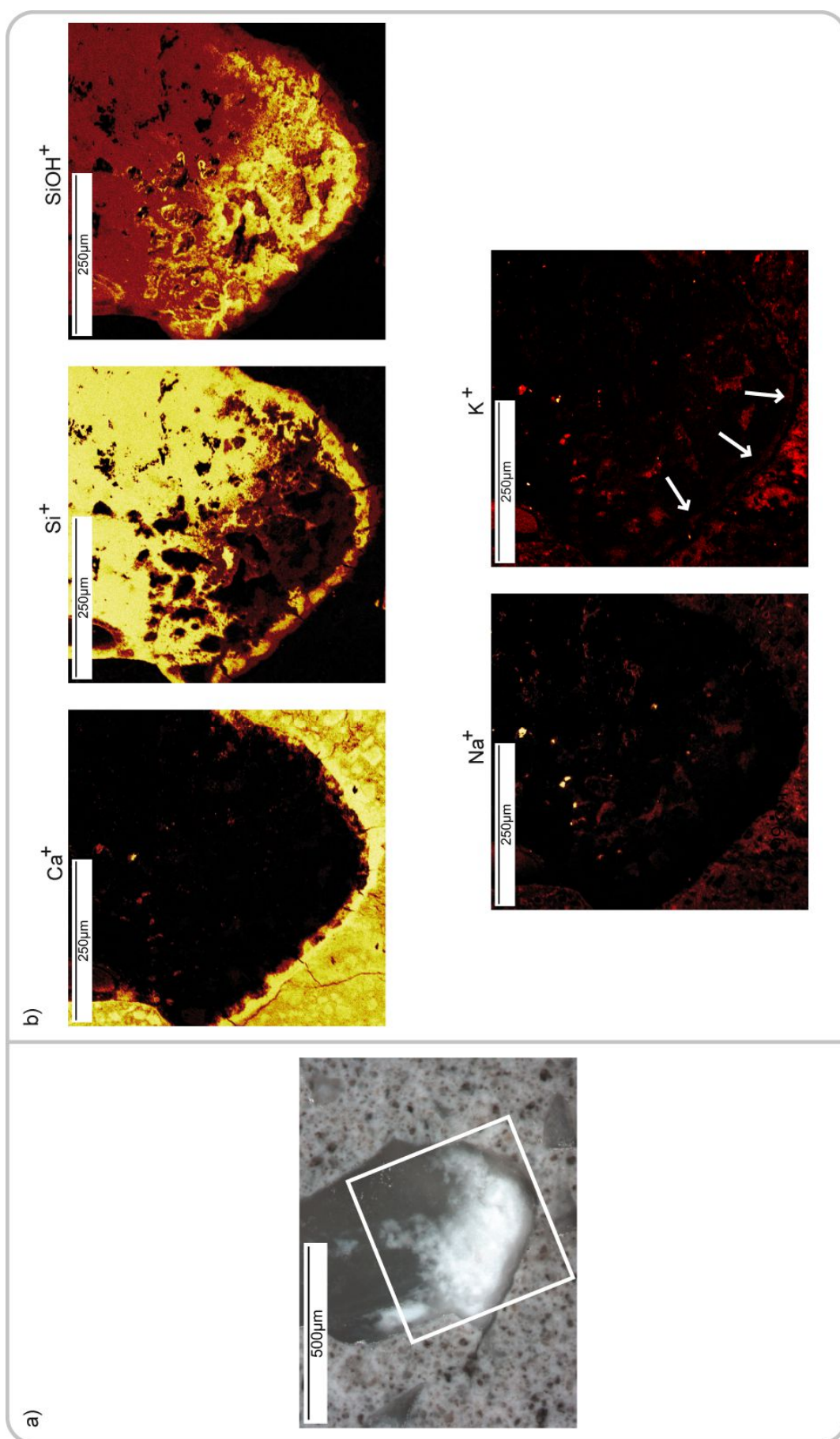


FIGURE V-10 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la présence de groupements silanols dans un grain de silice altéré présent dans la formulation référence (C-2,8% - Li/Na_{eq}=0). Les flèches présentes sur la cartographie de K⁺ indiquent l'emplacement d'une auréole de réaction.

II.2. LOCALISATION DU LITHIUM

II.2.1. Formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,25)

Comme démontré par les observations réalisées en microscopie optique et électronique, la formulation expansive présente de nombreux signes d'altération, tels que des fissures et des pores, tous deux remplis de produits de réaction. La spectrométrie de masse a permis d'observer différents faciès de dégradation dont certains uniquement visibles en ToF-SIMS, comme la présence de groupes silanols (également observés dans la formulation référence) et d'autres déjà observés au MEB, comme les produits de réaction dans les fissures et les pores. Dans ce dernier cas, l'analyse en spectrométrie de masse permet d'apporter une nouvelle information : la localisation du lithium dans ce type de produit.

II.2.1.1. Dégradation avec présence de silanols

La zone étudiée (*Figure V-11 a*) présente, à la loupe binoculaire, un aspect différent de celui observé précédemment. En effet, elle ne présente qu'un léger halo blanchâtre à l'entrée de deux fissures qui peuvent, par ailleurs, être naturelles et le cas échéant, constituer des points d'entrée privilégiés pour les réactifs.

Les cartographies réalisées en ToF-SIMS de la zone correspondante (*Figure V-11 b*) révèlent que la zone riche en silanols, qui correspond au halo blanchâtre observé en microscopie optique, est corrélée à une zone de faible concentration en Si⁺, ce qui, comme expliqué précédemment, indique que la silice SiO₂ a été transformée en silanols. Le calcium est uniquement présent dans la pâte, indiquant que ce dernier n'a pas pu pénétrer dans la zone de réaction.

La zone riche en silanols présente de fortes concentrations en lithium et sodium, tandis que le potassium y est absent. Ce dernier est, en effet, réparti de manière homogène dans l'ensemble du grain mais est sous-concentré dans la zone riche en silanols. La présence de potassium dans des zones du grain qui semblent, par ailleurs, ne pas être altérées peut être expliquée par la capacité des silanols initiaux à fixer les alcalins réactifs sans engendrer de dégradation, c'est le phénomène de neutralisation (Moundoungou et al., 2014).

II.2.1.2. Produits de réaction remplissant des fissures

Un produit de réaction remplissant une fissure est proposé en *Figure V-12*. Le cliché réalisé à la loupe binoculaire de la zone étudiée indique que le produit de réaction est blanc et remplit une fissure se propageant le long d'un grain de silex allant jusqu'à le sectionner dans sa partie inférieure.

Les cartographies obtenues en ToF-SIMS de la zone correspondante montrent tout d'abord la présence de silice SiO₂ (fragment Si⁺). Le fragment SiOH⁺, reflétant la présence de silanols, ne se trouve pas en des concentrations localement élevées, hormis en bordure de grain, ce qui traduit que la réaction a lieu à la périphérie du grain. La présence de calcium est, quant à elle, détectée dans la pâte de ciment, mais également

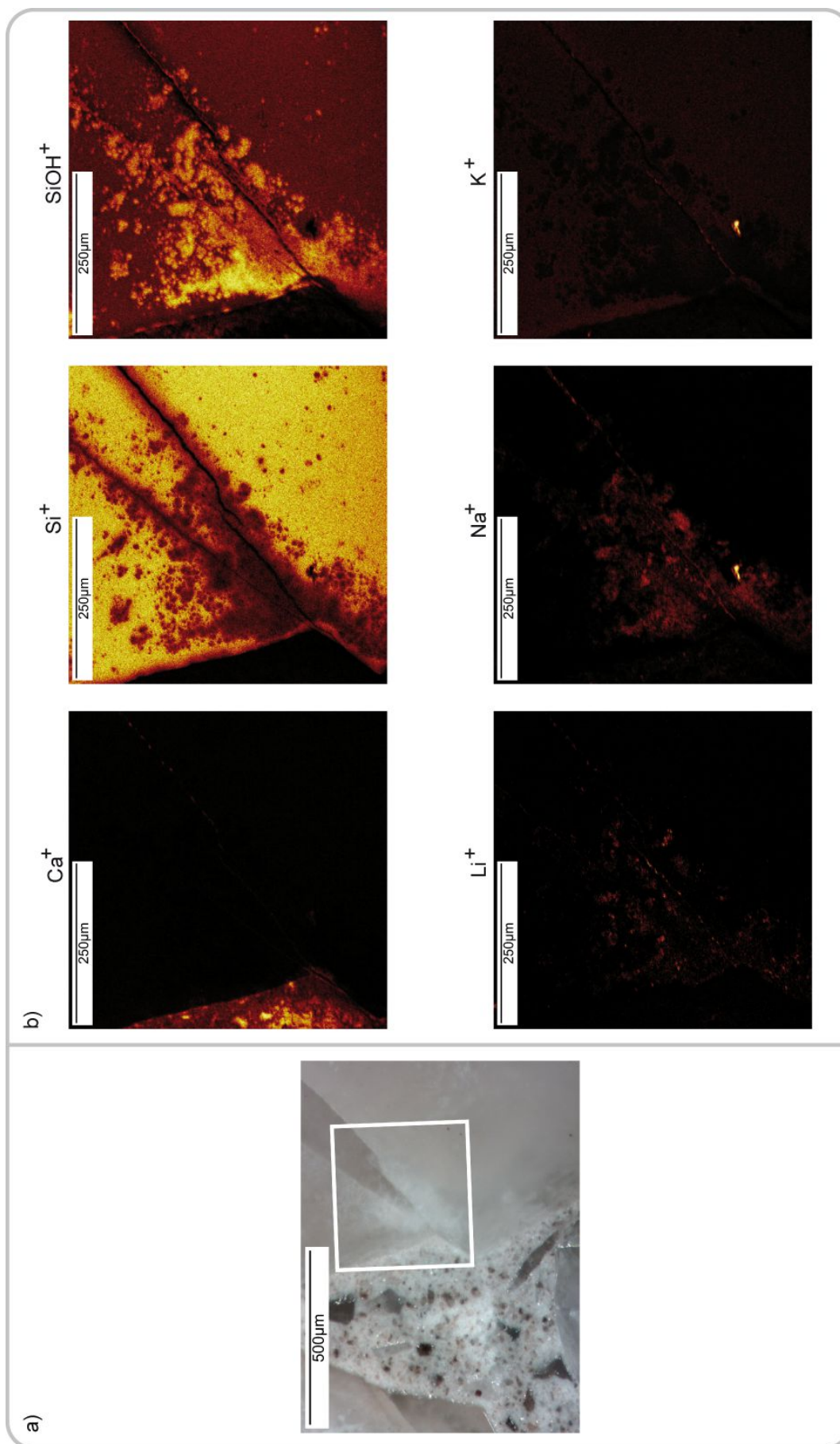


FIGURE V-1.1 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la présence de groupes silanols dans un grain de silice altéré présent dans la formulation expansive contenant du lithium ($\text{C-2,8\% - Li/Na}_{\text{eq}}=0,25$).

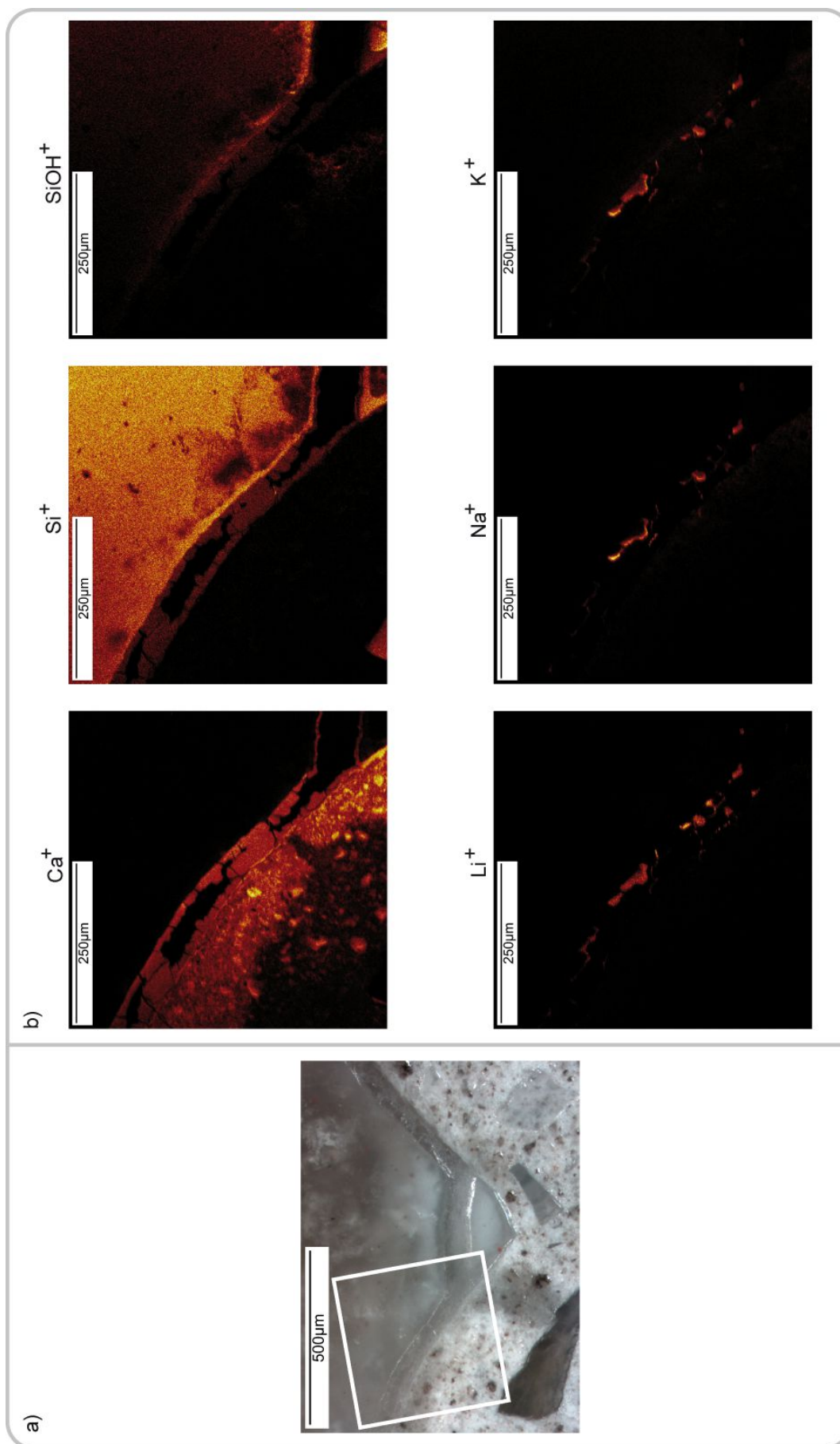


FIGURE V-12 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la présence d'un produit de réaction remplissant une fissure en bordure d'un grain de silice présent dans la formulation expansive contenant du lithium ($\text{C-2,8\% - Li/Na}_{\text{eq}}=0,25$).

dans le produit remplissant la fissure, indiquant ainsi que ce dernier doit être de type C-S-H.

Les alcalins (Li^+ , Na^+ et K^+) sont concentrés dans le produit de réaction ; ce dernier est donc de type C-L/N/K-S-H. Leur répartition dans ce produit n'est pas homogène. En effet, ils sont particulièrement concentrés dans la partie du produit située à l'interface avec le grain. En revanche, ils se situent tous dans la même zone.

Les fissures ne se situent pas seulement autour des grains mais peuvent également être intra-granulaires. Un exemple d'un tel produit est donné par la *Figure V-13* montrant des superpositions de cartographies obtenues par ToF-SIMS et dont les clichés originaux sont présentés en *Annexe 12*. Les mêmes constatations que celles réalisées précédemment peuvent être dressées : le produit de réaction est de type C-L/N/K-S-H et les alcalins réactifs, représentés par le sodium^a (*Figure V-13 a*) et le lithium (*Figure V-13 b*) se situent dans les mêmes zones à l'intérieur du produit, mais ne sont pas répartis de manière homogène dans l'ensemble de ce dernier.

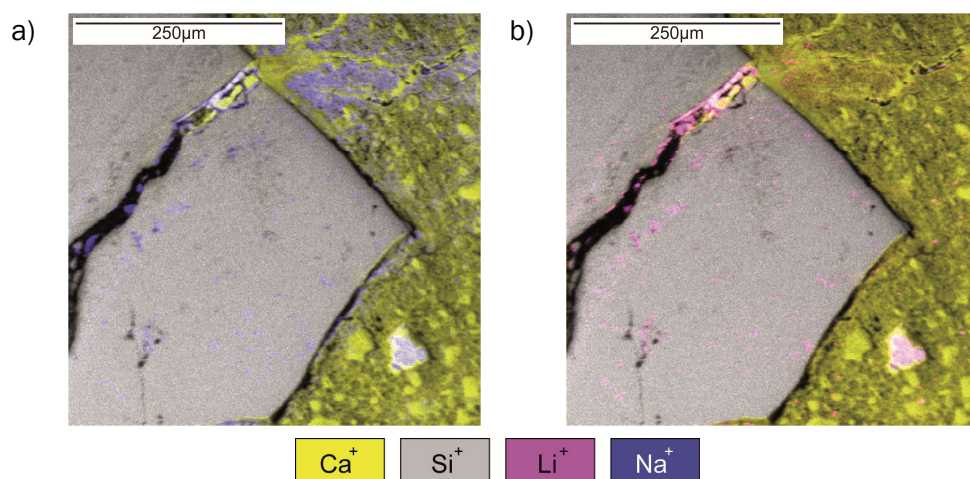


FIGURE V-13 : Superpositions des cartographies obtenues par ToF-SIMS des fragments a) Ca^+ , Si^+ et Na^+ et b) Ca^+ , Si^+ et Li^+ d'un produit remplissant une fissure intra-granulaire et observé dans la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$).

II.2.1.3. Produits de réaction remplissant les pores

Un exemple de produit de réaction contenu dans un pore est donné en *Figure V-14*. Le cliché réalisé à la loupe binoculaire de la zone étudiée montre un produit blanc, typique de la RAS, remplissant complètement le pore.

Quant aux cartographies réalisées en ToF-SIMS, elles révèlent que les composés présents sur les bords (1) et dans partie centrale (2) de la porosité sont constitués de calcium, silicium et d'alcalins (lithium, sodium et potassium), ce qui fait de ces composés des produits de réaction de type C-L/N/K-S-H analogues à ceux remplissant les fissures décrits précédemment.

Les espèces situées entre les composés 1 et 2 (marqués par des astérisques sur la cartographie de Na^+) sont difficilement identifiables. En effet, ces dernières

^a La cartographie du potassium, non présentée dans ces superpositions, est similaire à celle du sodium.

contiennent peu ou pas de calcium et de silicium, mais sont, en revanche, riches en alcalins réactifs. Il pourrait s'agir de précipités formés par la solution interstitielle lors de la préparation de l'échantillon.

II.2.2. Formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li/Na}_{\text{eq}}=0,41$)

Comme constaté au MO et au MEB, la formulation inhibée présente peu de signes d'altération. Néanmoins, des faciès liés à la dégradation due à la RAS ont pu être observés, ainsi qu'un faciès inédit qui pourrait traduire l'action du lithium sur l'inhibition de la RAS.

II.2.2.1. Dégradation avec présence de produits de réaction dans les grains

Le front de réaction observé dans cette formulation (*Figure V-15*) présente, sous la loupe binoculaire, un aspect similaire à la zone riche en silanols observée dans la formulation référence (*Figure V-10*).

Cependant, les cartographies réalisées en ToF-SIMS révèlent des compositions élémentaires différentes. En effet, dans la formulation inhibée, les silanols ne présentent pas de fortes concentrations locales. De plus, du calcium peut être trouvé dans la partie altérée du grain, accompagné par les alcalins (Li, Na et K), ce qui suggère que les groupes chargés négativement Si-O^- créés par attaque des ions hydroxyles ont été neutralisés par des cations alcalins et calcium pour former des liaisons de type Si-O-Alcalin/Ca et non des liaisons de type Si-O-H . La présence d'alcalins et de calcium dans la partie altérée du grain traduit également la présence de produits de type C-L/N/K-S-H de nature topochemique, puisque ce produit semble encore attaché au grain.

Les alcalins sont particulièrement concentrés dans la partie dégradée la plus profonde de ce grain et semblent constituer un front de réaction. Cette localisation des alcalins rappelle celle observée grâce au profil élémentaire obtenu en EDS d'une auréole de réaction présente dans la formulation référence (*Figure V-2*) ; les alcalins y étaient également concentrés à l'interface avec la partie saine du grain.

Un autre exemple de front de réaction de même nature est donné succinctement grâce à la superposition des cartographies obtenues par ToF-SIMS des fragments Ca^+ et Si^+ (*Figure V-16 a*) et Si^+ et Li^{a} (*Figure V-16 b*). Ces clichés confirment bien la nature des produits constituant ce front de réaction : C-L/N/K-S-H. L'intégralité des cartographies de la zone présentée sont détaillées en *Annexe 13*.

^a Les cartographies du sodium et du potassium, non présentées dans ces superpositions, sont similaires à celle du lithium.

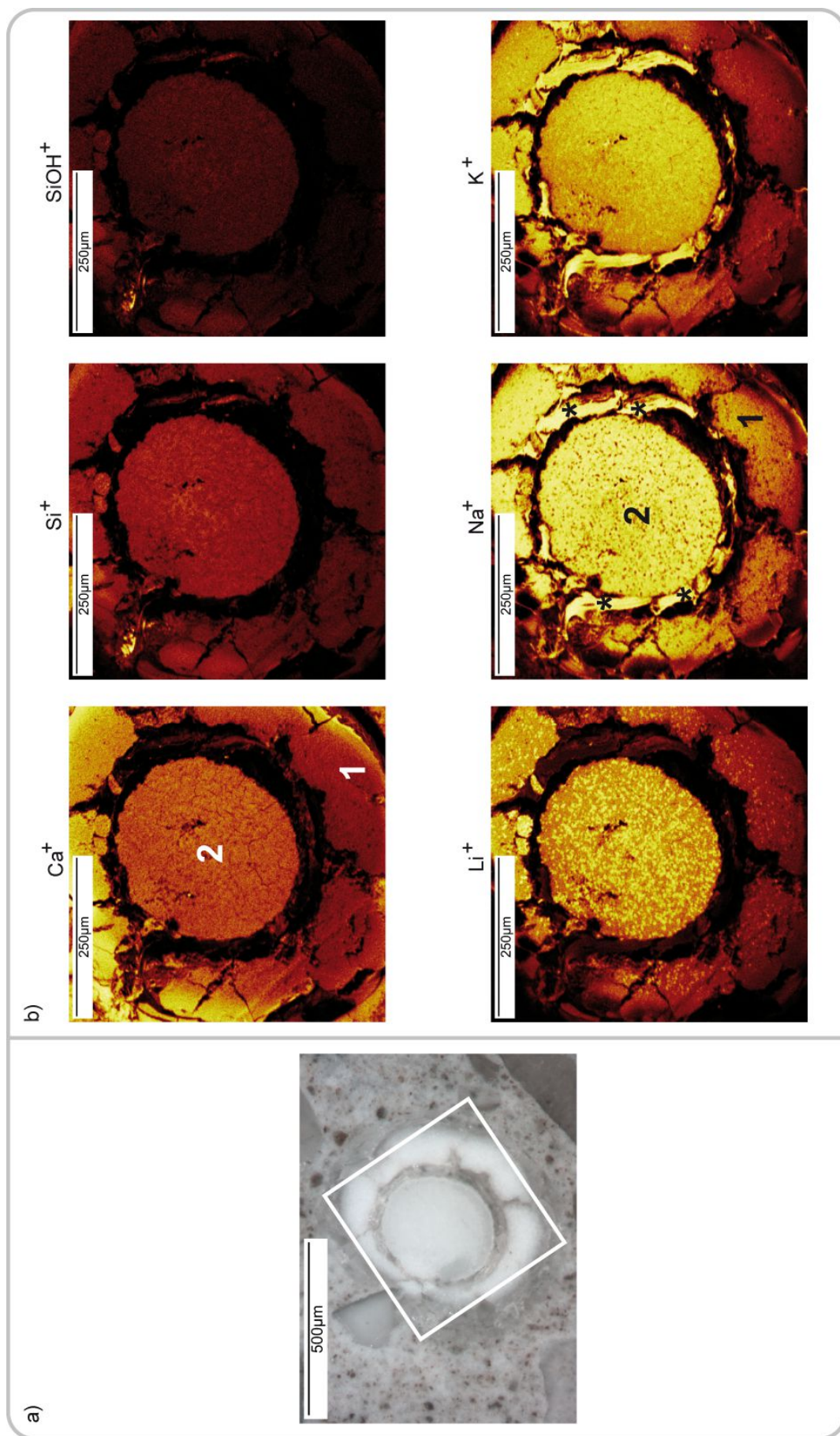


FIGURE V-14 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant un produit de réaction contenu dans un pore et observé dans la formulation expansive contenant du lithium ($\text{C-2,8\% - Li/Na}_{\text{eq}}=0,25$).

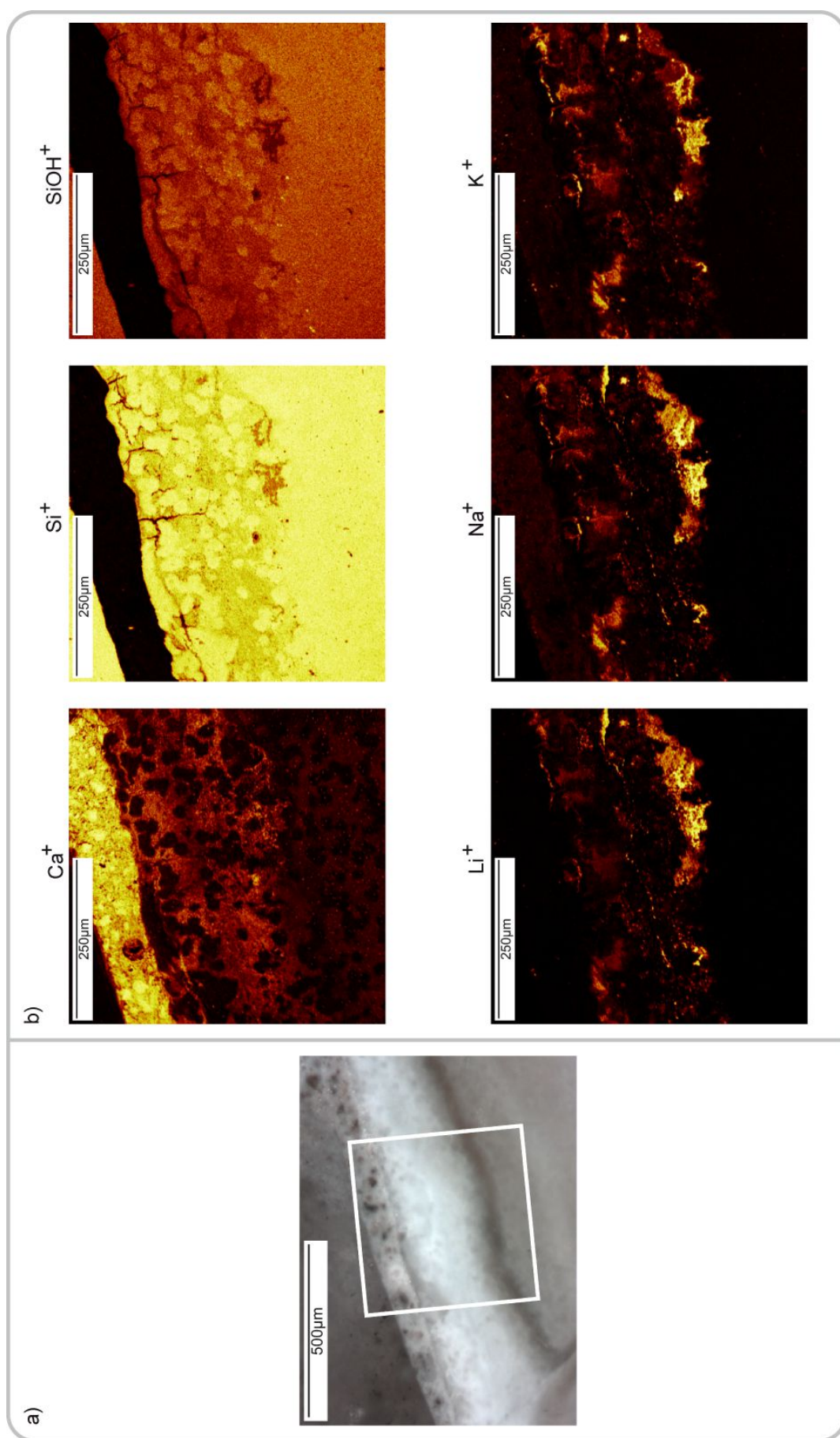


FIGURE V-15 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la composition d'un front de réaction observé dans un grain de silice altéré présent dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,41$).

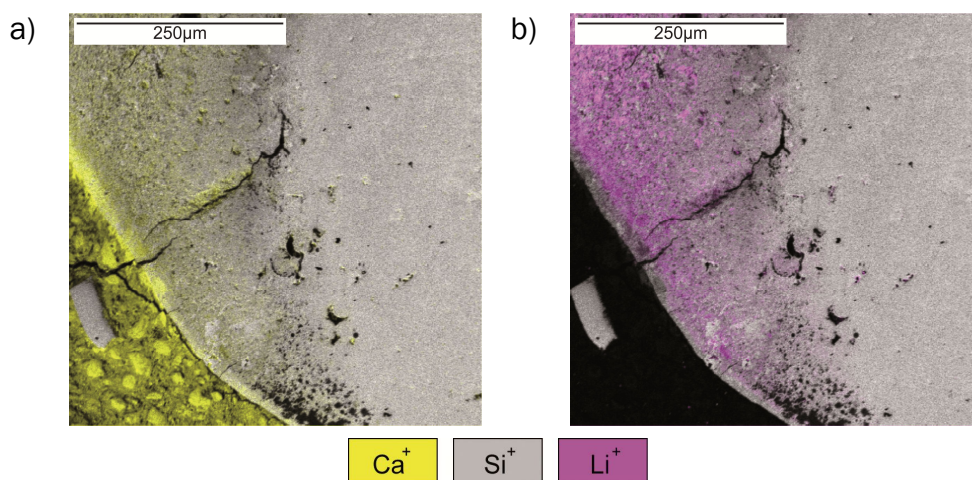


FIGURE V-16 : Superposition des cartographies obtenues par ToF-SIMS des fragments a) Ca^+ et Si^+ et b) Li^+ et Si^+ d'un front de réaction observé dans un grain de silex altéré présent dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

II.2.2.2. Produits de réaction remplissant les pores

Comme l'a montré l'évaluation qualitative des faciès de dégradation réalisée au MO et au MEB, de nombreux pores présents dans les mortiers de formulation inhibée contiennent des produits de réaction. Un tel produit est présenté en *Figure V-17*. Le cliché réalisé à la loupe binoculaire montre un produit qui présente un aspect typique de produit généré par la RAS, similaire à celui observé dans la formulation expansive (*Figure V-14*).

Les cartographies obtenues par spectrométrie de masse révèlent la nature C-L/N/K-S-H de ce produit qui est reflétée par la présence des fragments Ca^+ , Si^+ , Li^+ , Na^+ et K^+ . Les alcalins sont concentrés dans le produit de réaction et il existe une anti-corrélation entre les présences de sodium et de lithium à certains endroits du produit (marquée par des flèches sur les cartographies des deux éléments). Cette anti-corrélation ne semble pas exister entre le potassium et le lithium, le premier se trouvant aussi bien dans les zones à fortes concentrations en lithium (et donc faibles concentrations en sodium) qu'inversement.

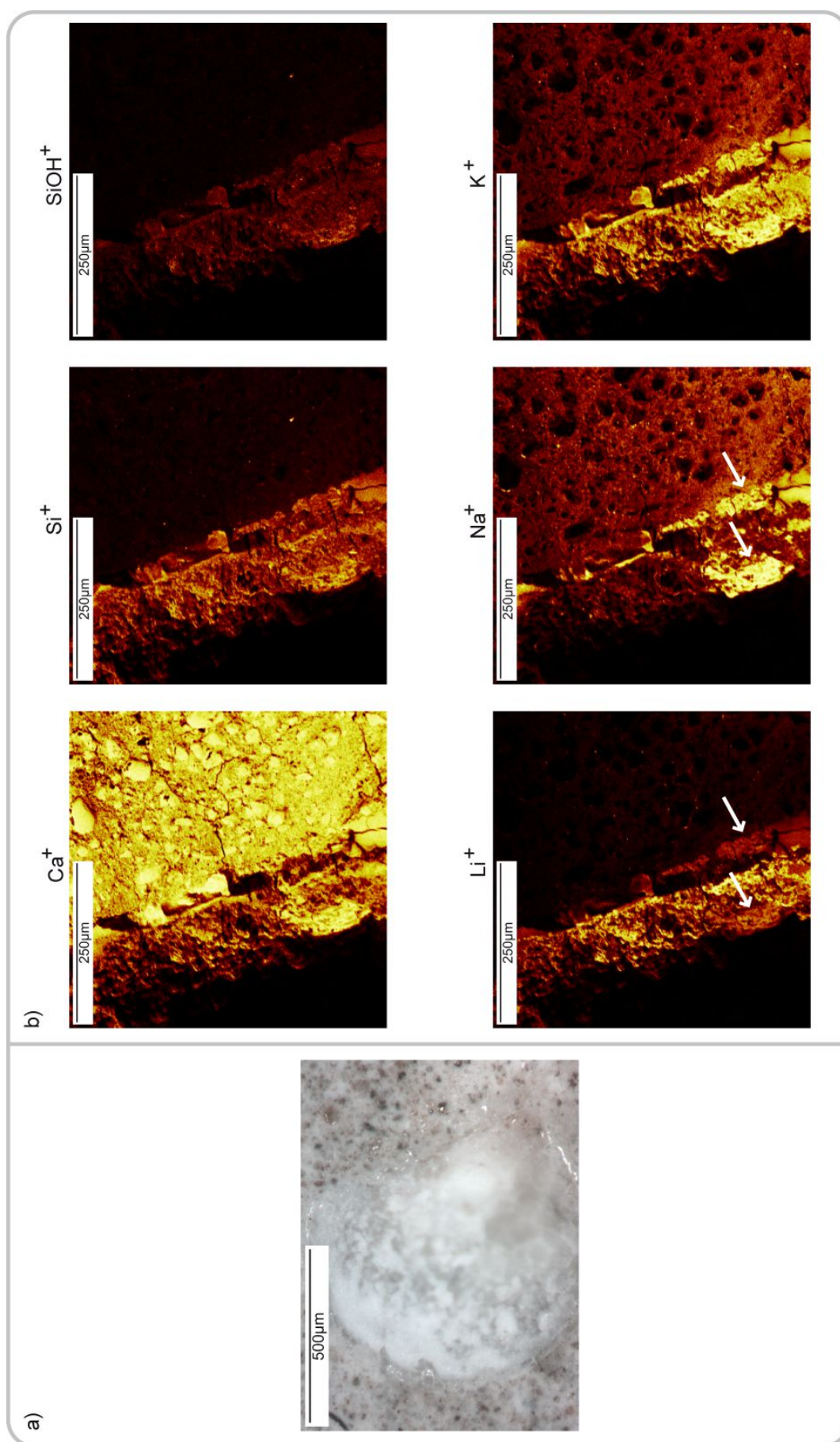


FIGURE V-17 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS et b) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant la composition d'un produit de réaction contenu dans un pore et observé dans la formulation inhibée contenant du lithium ($\text{C-2,8\% - Li/Na}_{\text{éq}}=0,41$). Les flèches indiquent les zones d'anti-corrélation entre les fragments Li^+ et Na^+ .

II.2.2.3. Faciès d'inhibition

Un faciès inédit a pu être observé dans la formulation inhibée. Les deux grains présentés en *Figure V-18* semblent sains et ne présentent de caractéristiques particulières, ni en microscopie optique (*Figure V-18 a*), ni en microscopie électronique (*Figure V-18 b*).

Les cartographies obtenues par spectrométrie de masse (*Figure V-18 c*) révèlent que les deux grains contiennent de la silice SiO_2 , mais ne comportent pas de zones à forte concentration en silanols SiOH , ni de calcium, ce dernier étant uniquement présent dans la pâte.

En revanche, le grain dans la partie inférieure du cliché contient des alcalins : le lithium y est particulièrement concentré, tandis que les alcalins réactifs y ont une présence minimale qui peut être expliquée par la réaction de neutralisation. L'absence de calcium et de zones à fortes concentrations en silanols à l'intérieur de ce grain indique qu'il ne s'agit ni d'un produit de type C-L/N/K-S-H, ni d'un front de réaction. Cette présence d'alcalins, et plus particulièrement de lithium, au cœur du grain n'est pas détectée dans le grain dans la partie supérieure du cliché.

Un autre exemple de ce faciès est donné en *Figure V-19*. La zone étudiée contient plusieurs grains dont un présentant des fissures visibles à la loupe binoculaire (grain blanc dans le coin supérieur droit), ainsi qu'un certain relief au MEB. Les quatre grains présents dans la partie gauche du cliché réalisé en microscopie optique ne montrent pas de signes d'altération.

La dégradation du grain altéré est particulièrement visible sur les cartographies réalisées en ToF-SIMS. La fissure traversant ce grain est remplie de produits de réaction de type C-L/N/K-S-H (reflété par la présence des fragments Si^+ , Ca^+ , Li^+ , Na^+ et K^+). Le grain lui-même contient les trois alcalins en concentration importante, ainsi que du calcium.

Les grains dans la partie gauche du cliché ne contiennent ni zone à forte concentration en silanols, ni calcium. En revanche, du potassium est présent en faible concentration dans ces grains, cela est certainement lié au phénomène de neutralisation. Le grain dans la partie inférieure gauche du cliché présente un faciès d'inhibition similaire à celui décrit précédemment puisque le lithium y est particulièrement concentré. Le sodium est, lui, présent de manière anecdotique dans ce grain ainsi que dans les autres grains sains.

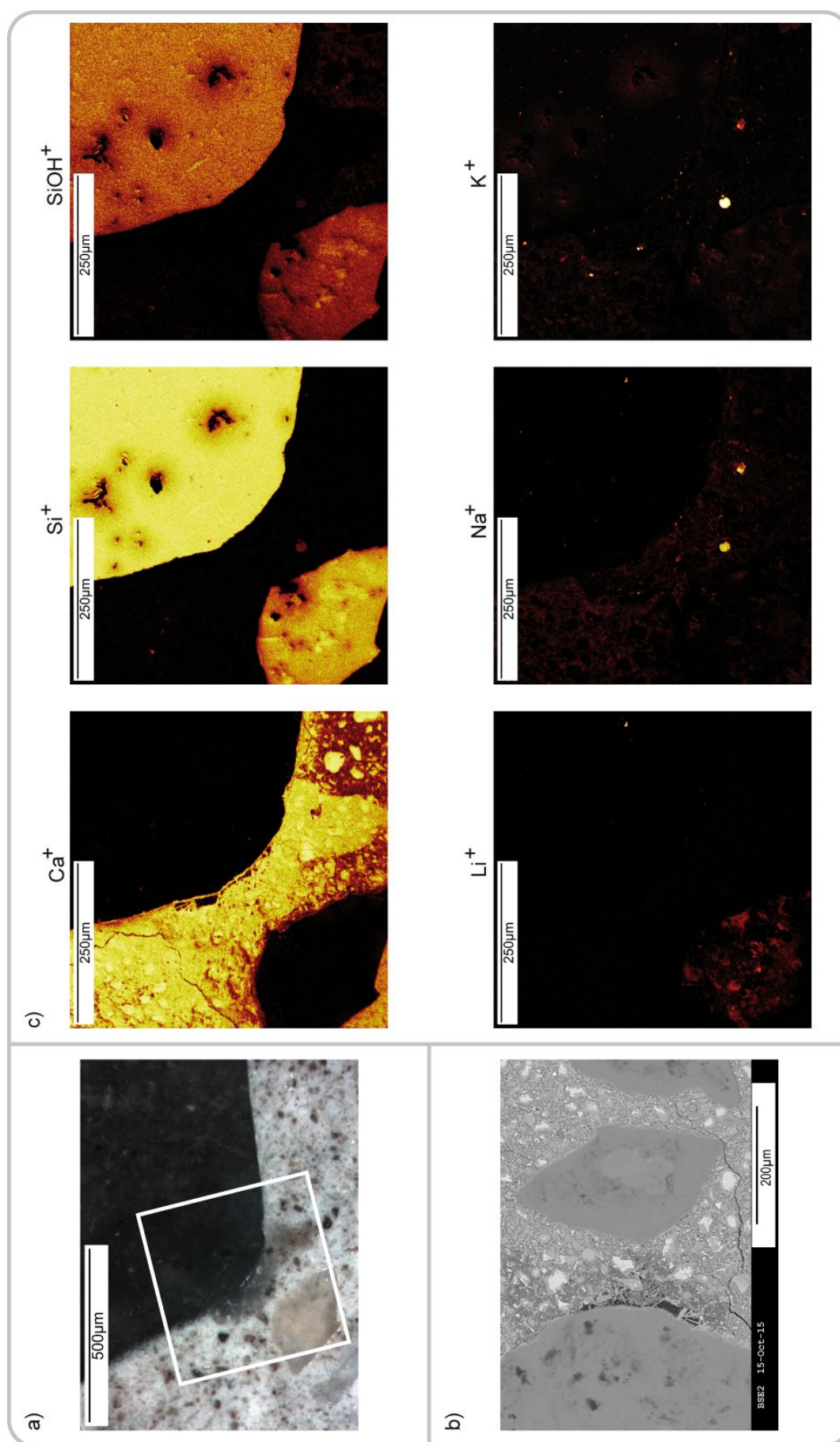


FIGURE V-18 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire, b) au MEB de la zone étudiée en ToF-SIMS et c) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant un faciès d'inhibition observé dans un grain de silicium présent dans la formulation inhibée contenant du lithium ($C=2,8\%$ - $Li/Na_{eq}=0,41$).

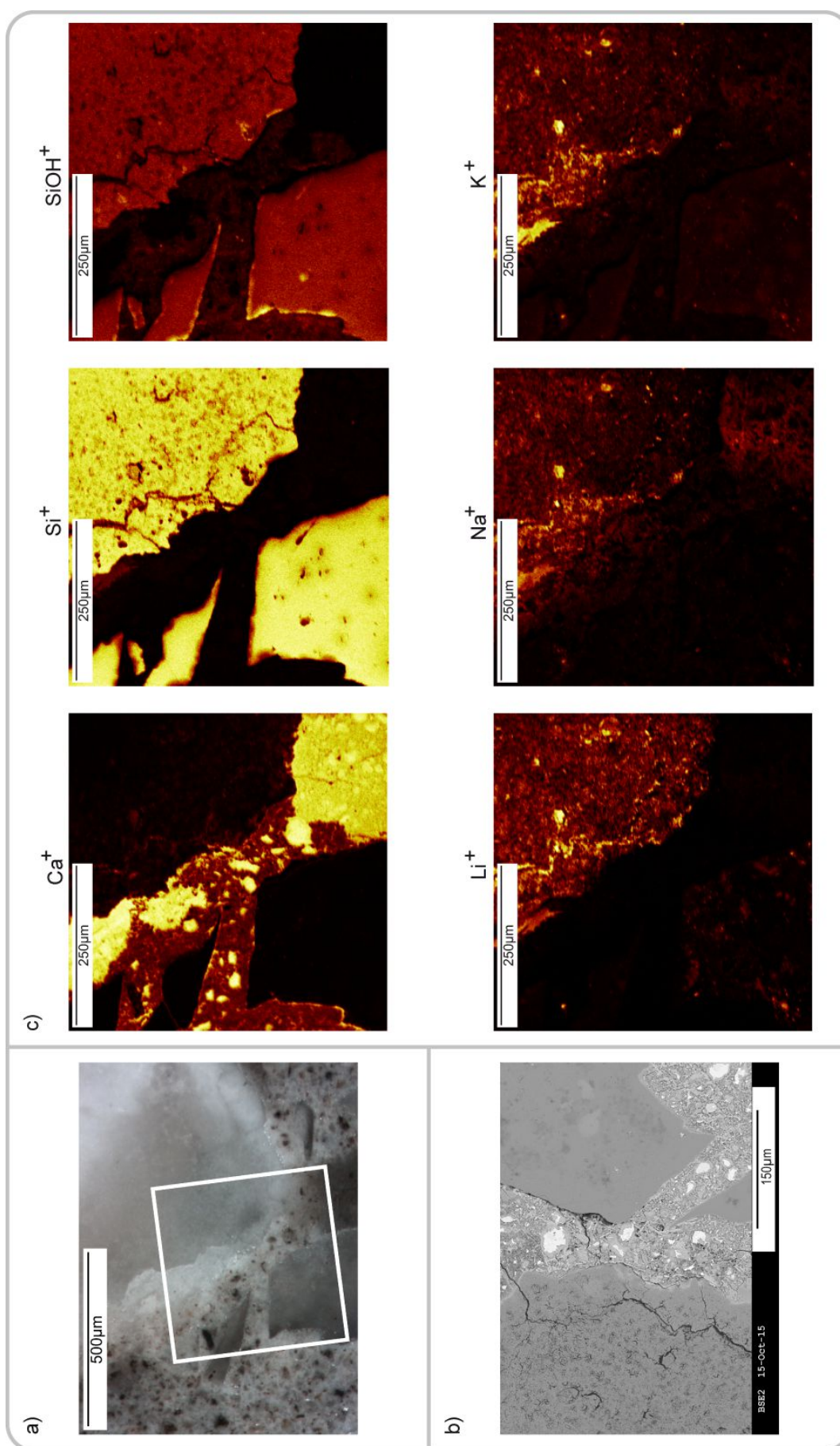


FIGURE V-19 : Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire, b) au MEB de la zone étudiée en ToF-SIMS et c) en ToF-SIMS de la zone correspondante montrant un faciès d'inhibition et un faciès de dégradation observés dans des grains de silice présents dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,41).

II.3. DISCUSSION

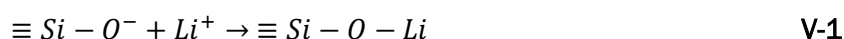
La spectrométrie de masse de type ToF-SIMS a permis d'observer plusieurs faciès dont certains reflètent différentes étapes de la RAS. Les fronts de réaction présentant des zones à forte concentration en silanols, qui sont elles-mêmes corrélées à la présence d'alcalins (*Figure V-10 & Figure V-11*), reflètent l'étape de la réaction où le réseau siliceux est attaqué par les ions hydroxyles, menant à la formation de liaisons de type Si-O-H et Si-O⁻ et à la compensation des charges négatives ainsi créées par les ions alcalins, conduisant à l'apparition de liaisons de type Si-O-Alcalin. La présence de ce type de liaison est déduite de celle des alcalins dans les grains de silice ; en effet, les liaisons Si-O-Alcalin (ou Si-O-Ca) ne sont pas observables en ToF-SIMS, c'est-à-dire qu'aucun fragment de cette nature n'a été détecté.

Les fronts de réaction ne contenant pas de zones à forte concentration en silanols, mais contenant du calcium et des alcalins (*Figure V-15 & Figure V-16*), constituent la seconde étape de la réaction. Après que tous les sites Si-O⁻ créés par l'attaque des ions hydroxyles aient été neutralisés par les alcalins (formant des liaisons Si-O-Alcalin), une partie de ces derniers ont été substitués par le calcium (*cf. Chapitre I § II.1.1.2. Mécanisme proposé par Poole – p.38*), formant ainsi des produits de type C-L/N/K-S-H. Ces produits contiennent des alcalins (et donc, du lithium) puisque ces derniers étaient présents à l'étape précédente. Quant aux faibles concentrations locales en silanols, elles sont expliquées par la transformation des liaisons Si-O-H par liaisons Si-O-Alcalins/Ca qui ne sont, elles, pas détectées en ToF-SIMS.

La présence de lithium dans les divers produits générés par la RAS indique que cet élément a, au même titre que les autres alcalins, une affinité pour ces produits. De plus, la présence de tels produits dans la formulation inhibée, sous forme de front de réaction et dans les pores indiquent que, malgré la présence de lithium en quantités suffisantes, la silice peut subir des dégradations locales, bien que ces dernières soient de très faible ampleur en comparaison des formulations expansives.

La spectrométrie de masse a également révélé la présence de lithium au cœur des grains et ce uniquement dans la formulation inhibée (*Figure V-18 & Figure V-19*). Il pourrait donc s'agir d'un phénomène participant à l'inhibition de la RAS. Ce faciès concerne des grains de silex dont l'inspection en microscopie optique et électronique ne révèle aucun signe de dégradation et dans lesquels le lithium est particulièrement concentré, tandis que les alcalins réactifs n'y ont qu'une présence anecdotique.

La présence de lithium dans des grains d'apparence saine pourrait être due à la déprotonation des groupes silanols initialement présents dans la silice réactive et l'équilibrage des charges négatives ainsi créées par les ions lithium selon l'Équation V-1. Cette réaction, similaire à celle de neutralisation avec les alcalins réactifs, conduirait donc à la formation de liaisons Si-O-Li.



Ces liaisons sembleraient être plus stables que les liaisons Si-O-Na/K/Ca, empêchant la réaction de dégradation de se développer et seraient donc à l'origine d'une plus grande stabilité de la silice réactive. Ce dernier point viendrait alors appuyer les observations faites par différents auteurs (cf. *Chapitre I § IV.3.1. Augmentation de la stabilité de la silice* – p.56), ainsi que celles réalisées lors des travaux réalisés au cours de cette thèse en milieu réactionnel modèle (cf. *Chapitre IV § I. Inhibition de la RAS par différents composés de lithium : essais en milieu réactionnel modèle* – p.109) concernant la plus faible solubilité de la silice en présence de lithium.

Les grains sains contenant du lithium pouvaient être entourés de grains sains ou même altérés. Ceci traduit les réactivités différentes des grains et il peut être supposé que les grains contenant du lithium sont également les grains qui auraient été les plus sensibles à la RAS en l'absence de lithium. La RAS et la réaction d'inhibition sont toutes deux dépendantes des phénomènes de diffusion des alcalins vers la silice réactive. En effet, pour que la RAS ait lieu, les concentrations locales en alcalins réactifs doivent être suffisamment importantes pour permettre la dégradation de la silice ; dans le cas contraire, c'est alors la réaction de neutralisation qui se déroule. Ainsi, dans le cas d'une formulation contenant des ions lithium, ces derniers doivent atteindre des concentrations locales suffisantes pour permettre l'inhibition, c'est-à-dire la formation de liaisons Si-O-Li, qui, si elles sont plus stables que les liaisons Si-O-Na/K/Ca mettront fin à la réaction comme expliqué précédemment ; dans le cas contraire, les alcalins réactifs (en concentrations suffisantes, eux) peuvent engendrer la réaction de dégradation dans laquelle le lithium sera également consommé et ne pourra donc plus être engagé dans une réaction d'inhibition.

Les observations réalisées en ToF-SIMS permettent également de remettre en question l'un des mécanismes couramment avancés par la littérature pour expliquer l'effet inhibiteur du lithium : la formation, autour des grains réactifs, de produits de réaction contenant du lithium qui agiraient comme une barrière de protection (cf. *Chapitre I § IV.3.2. Formation d'une barrière de protection autour des grains* – p.56). En effet, l'utilisation de la spectrométrie de masse pour l'étude des interfaces pâte-granulat n'a pas permis l'observation de tels produits. Si de tels produits de réaction ont pu être observés par d'autres auteurs – notamment par Leemann et al. (2014) en utilisant la même technique – il se pourrait que l'existence de ces premiers soit dépendante des conditions expérimentales (par exemple, la nature du granulat utilisé, les quantités d'alcalins réactifs employées ou la température). Par conséquent, la simple présence de lithium ne suffit pas à former une barrière de protection et cette dernière, bien qu'elle puisse participer à l'inhibition d'une formulation de mortier ou de béton, ne joue pas un rôle indispensable puisque cette même inhibition peut être atteinte sans que de tels produits soient formés.

Pour finir, la spectrométrie de masse de type ToF-SIMS s'est révélée être un très bon outil pour observer la dégradation liée à la RAS. Non seulement cette technique permet de localiser le lithium, mais elle est aussi capable de générer et détecter des fragments SiOH⁺ qui traduisent la présence de groupes silanols. Cette technique connaît néanmoins des limitations conséquentes. Tout d'abord, les petites dimensions des zones

observées (500x500µm) nécessiteraient un nombre important d'analyses afin que ces dernières soient représentatives des phénomènes étudiés qui ont lieu dans un volume d'environ 260cm^{3a}. La quantification des faciès uniquement observables par ToF-SIMS, tel que le faciès d'inhibition est donc particulièrement difficile. Une autre limitation de la technique est qu'elle ne fournit que des informations sur la localisation des éléments et ne permet pas de quantification – les intensités n'étant pas directement proportionnelles à la concentration des éléments correspondants. Pour obtenir des données quantitatives, une autre technique a dû être utilisée, la LA-ICP-MS, c'est l'objet du paragraphe suivant.

III. ANALYSES LOCALES DES COMPOSITIONS CHIMIQUES : APPORT DE LA LA-ICP-MS

Une étude préliminaire sur l'utilisation de la technique d'ablation laser (LA) couplée à une spectrométrie de type ICP-MS a été réalisée afin de quantifier les concentrations en lithium dans la matrice cimentaire (*cf. Chapitre II § III.2.5. Analyse locale des composition chimiques par LA-ICP-MS – p.74*). Seules deux formulations contenant du lithium ont été comparées : les formulations expansive (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,25) et inhibée (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,41) étudiées auparavant. Comme vu dans les paragraphes précédents, la formulation inhibée ne présente que très rarement des fissures remplies de produits et il n'a pas été possible de trouver de tels produits pour cette analyse ; ainsi, la comparaison entre les deux formulations s'est effectuée sur les compositions de la pâte de ciment, des produits contenus dans les pores et des fronts de réaction.

III.1. PÂTE DE CIMENT

Les concentrations en alcalins, données en fonction des concentrations en calcium dans la *Figure V-20*, révèlent que ces premières sont globalement plus élevées dans la formulation expansive (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,25) que dans la formulation inhibée (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,41) : les concentrations en lithium sont ainsi comprises entre 389 et 631ppm dans la formulation expansive contre un intervalle de 148 à 360ppm dans la formulation inhibée, celles en sodium sont comprises entre 6,7.10³ - 13,4.10³ppm dans la formulation expansive, tandis que dans la formulation inhibée elles vont de 1,3.10³ et 3,3.10³ppm ; quant au potassium, les concentrations passent d'un intervalle de 3,6.10³ à 7,0.10³ppm dans la formulation expansive à celui allant de 793 à 2,3.10³ppm dans la formulation contenant le plus de lithium.

Une légère chute des concentrations en sodium était attendue entre la formulation expansive et la formulation inhibée puisque l'ajout de lithium se fait en substitution du sodium. En revanche, les chutes des concentrations en potassium et en

^a Volume d'une éprouvette de mortier 4x4x16cm.

lithium ne peuvent être expliquées par ce biais expérimental. En effet, le potassium est uniquement apporté par le ciment, il est donc présent en quantités constantes dans les différentes formulations. Quant au lithium, il est présent en plus grande quantité dans la formulation inhibée que dans celle expansive.

Pour finir, le calcium présente des concentrations dans les pâtes des formulations expansive et inhibée qui se situent dans les mêmes ordres de grandeur : entre 591.10^3 et 840.10^3 ppm. En effet, peu de variations étaient attendues de ce paramètre dans la pâte de ciment.

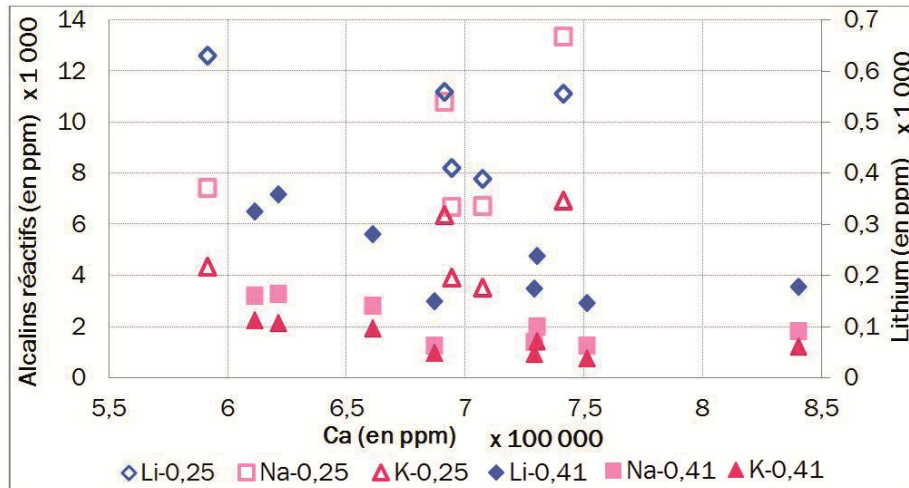


FIGURE V-20 : Concentrations en alcalins en fonction des concentrations en calcium dans les pâtes de ciment des formulations expansive (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,25) et inhibée (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0,41).

III.2. PRODUITS DE RÉACTION

III.2.1. Front de réaction

Les concentrations en alcalins en fonction des concentrations en calcium (Figure V-21) révèlent la grande variabilité des résultats. Des tendances globales peuvent néanmoins être tirées : il semblerait que les concentrations en lithium soient plus élevées dans la formulation inhibée ($5,6.10^3$ - $22,1.10^3$ ppm) que dans la formulation expansive (723 - $8,6.10^3$ ppm) ; de même pour les concentrations en sodium, comprises entre $10,3.10^3$ et $34,7.10^3$ ppm dans la formulation inhibée et entre $4,8.10^3$ et $14,6.10^3$ ppm dans la formulation expansive ; quant au potassium, il présente des concentrations similaires dans les deux formulations (comprises entre $2,6.10^3$ et $23,1.10^3$ ppm).

Pour finir, les concentrations en calcium apparaissent plus élevées dans les fronts de réaction de la formulation inhibée, où elles sont comprises entre $10,5.10^3$ et 100.10^3 ppm, alors qu'elles ne sont que de 460 à $19,8.10^3$ ppm dans la formulation expansive.

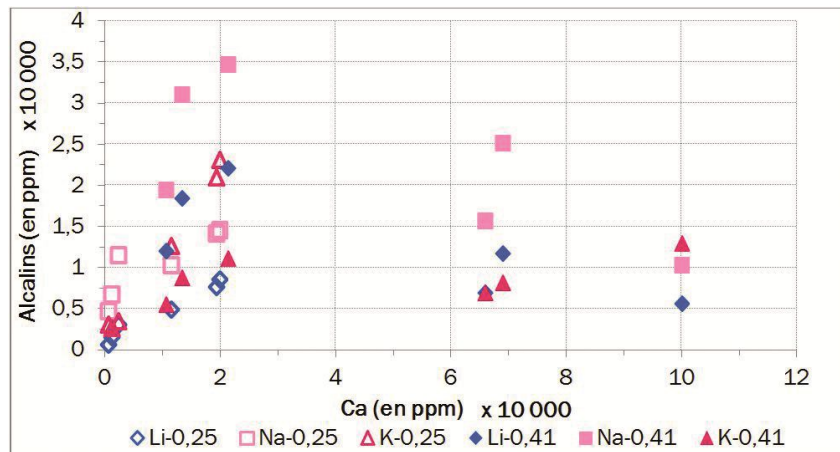


FIGURE V-21 : Concentrations en alcalins en fonction des concentrations en calcium dans les fronts de réaction des formulations expansive (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et inhibée (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

III.2.2. Produit de réaction dans les pores

Les concentrations en alcalins et en calcium des produits contenus dans les pores (Figure V-22) présentent, ici encore, une grande variabilité. Les concentrations en alcalins semblent présenter les mêmes ordres de grandeur dans les deux formulations : avec des concentrations comprises entre $4,3 \cdot 10^3$ et $64,5 \cdot 10^3 \text{ ppm}$ pour le lithium, entre $24,8 \cdot 10^3$ et $89,6 \cdot 10^3 \text{ ppm}$ pour le sodium et entre $10,3 \cdot 10^3$ et $89,6 \cdot 10^3 \text{ ppm}$ pour le potassium. Il est cependant intéressant de noter qu'une corrélation semble exister, dans la formulation inhibée, entre les concentrations en alcalins et celles en calcium, les deux croissants conjointement.

En ce qui concerne les concentrations en calcium, la tendance est parfaitement claire puisque ces dernières sont sensiblement plus importantes dans la formulation inhibée (allant de $10,8 \cdot 10^3$ à $526 \cdot 10^3 \text{ ppm}$) que dans la formulation expansive ($10,3 \cdot 10^3$ - $86,6 \cdot 10^3 \text{ ppm}$).

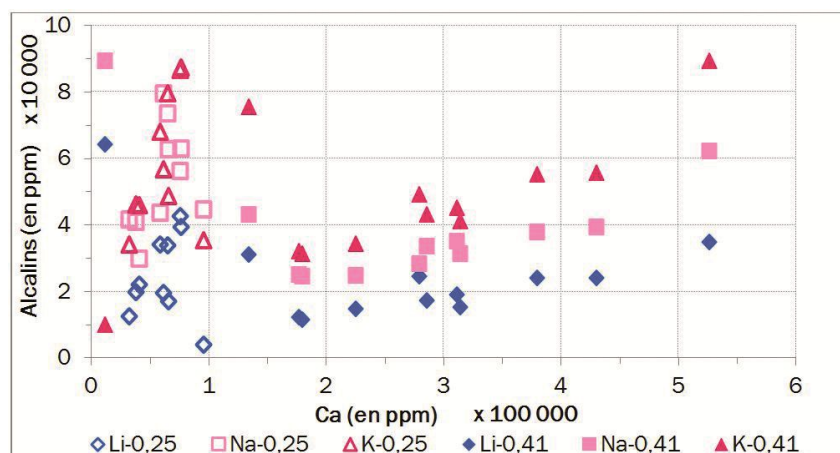


FIGURE V-22 : Concentrations en alcalins en fonction des concentrations en calcium dans les produits de réaction contenus dans les pores des formulations expansive (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et inhibée (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

III.3. DISCUSSION

Dans la pâte de ciment, les alcalins lithium et potassium sont moins concentrés dans la formulation inhibée que dans la formulation expansive qui contient du lithium, alors même que ce dernier y a été introduit en plus grande quantité et que le potassium est présent dans ces deux formulations en quantité constante - le comportement du sodium ne peut être déterminé de manière catégorique du fait du biais expérimental consistant à ajouter le lithium en substitution du sodium (ce qui entraîne sa diminution). La plus forte concentration du potassium dans la pâte de la formulation ne contenant pas assez de lithium peut notamment s'expliquer par le fait que dans une formulation où la RAS se développe, les produits de réaction de type C-S-H sont formés par substitution des alcalins par le calcium, les alcalins seraient alors de nouveau disponibles. À la lumière des travaux réalisés en ToF-SIMS montrant la diffusion du lithium au cœur des grains dans la formulation inhibée, la plus faible concentration en lithium dans la pâte de la formulation inhibée peut être imputée à la consommation de cet élément par la réaction d'inhibition.

Il a été observé que les produits constituant les fronts de réaction étaient plus concentrés en lithium et sodium, bien que ce dernier ait été introduit en plus faible quantité, dans la formulation inhibée que dans celle expansive contenant du lithium. En revanche, toujours pour ce même type de produit, le potassium présente des concentrations similaires pour les deux formulations. Cette plus forte concentration en sodium dans les fronts de réaction de la formulation inhibée peut être due à la faible quantité de produits générés par la RAS. En effet, si peu de produits sont formés, alors le sodium est massivement disponible pour les quelques sites où la RAS pourrait éventuellement avoir lieu.

En ce qui concerne le calcium, il a été constaté que dans les produits de réaction formés (front de réaction ou produit remplissant les pores), les concentrations sont plus élevées dans la formulation inhibée que dans la formulation expansive contenant du lithium. Une corrélation a même été observée entre les concentrations en calcium et en alcalins dans les produits contenus dans les pores de la formulation inhibée - l'augmentation de la concentration en calcium s'accompagnant d'une augmentation des concentrations en alcalins. Ceci est contradictoire avec les travaux de Leemann et al. (2014) qui proposent que le lithium soit capable de substituer le calcium dans les produits de réaction, expliquant ainsi les faibles rapports C/S observés par les auteurs et justifiant l'hypothèse selon laquelle cette substitution serait responsable d'une plus faible expansivité des produits formés et donc de l'inhibition (*cf. Chapitre I § IV.3.3. Faible expansivité des produits de réaction – p.57*).

Cette étude préliminaire a mis en évidence la grande variabilité des résultats obtenus en LA-ICP-MS. Les produits présents dans les pores et les fronts de réaction présentent les plus grandes variabilités (contrairement à la pâte de ciment), ce qui traduit bien l'hétérogénéité des produits formés au cours de la RAS ; cette hétérogénéité des produits de réaction avait d'ailleurs pu être constatée en ToF-SIMS. L'analyse d'un

plus grand nombre d'échantillons et de points pourrait faciliter l'interprétation des résultats.

IV. ÉTUDE DE POUDRES DE MORTIER EN RMN-MAS

La RMN du solide a été utilisée afin de comparer la nature chimique des produits formés au cours de la RAS lors de l'ajout de lithium. Les trois formulations choisies pour cette étude comparative sont celles précédemment étudiées : la formulation référence ne contenant pas de lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$) et les formulations expansive (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et inhibée (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$) contenant du lithium. Les analyses ont été réalisées sur les poudres de ces mortiers et trois éléments ont été étudiés : le silicium (^{29}Si), afin d'étudier les différences dans les produits de réaction formés en présence ou absence de lithium ; l'aluminium (^{27}Al), pour évaluer l'impact de la présence de lithium sur l'incorporation de cet élément dans les produits de type C-S-H et finalement le lithium (^7Li), afin d'observer d'éventuels changements d'environnements chimiques de l'élément dans les deux formulations concernées.

IV.1. ÉTUDE DU SILICIUM ^{29}Si

Les spectres RMN-MAS du ^{29}Si pour les trois formulations étudiées sont donnés dans la *Figure V-23* avec le spectre du silex. Ce dernier permet d'identifier les pics correspondants à la silice contenue dans le granulat. C'est ainsi que les pics à -107ppm et -99ppm observés dans les poudres de mortiers peuvent être attribués au silex. Ces derniers correspondent respectivement à des tétraèdres Q_4 dont les déplacements chimiques peuvent s'étendre de -102 à -116ppm et Q_3 dont les déplacements chimiques sont compris entre -91 à -99 (Lippmaa et al., 1980; Mägi et al., 1984; MacKenzie & Smith, 2002a).

Le pic observé dans la formulation référence à -96ppm peut également être attribué à des tétraèdres Q_3 . Ces derniers ne présentent pas le même environnement chimique que les Q_3 présents dans le silex puisqu'ils présentent un déplacement chimique différent. Ce pic correspond à des Q_3 appartenant aux produits de réaction formés au cours de la RAS (Cong et al., 1993; Tambelli et al., 2006). Il est à noter que ce pic est absent des formulations contenant du lithium.

Les deux pics respectivement présents à -85 et -80ppm correspondent à des tétraèdres Q_2 , les déplacements chimiques de cette espèce étant compris entre -75 et -88ppm (Lippmaa et al., 1980; Mägi et al., 1984; MacKenzie & Smith, 2002a). Ces Q_2 appartiennent à des produits de type C-S-H et sont présents dans les trois formulations en des proportions similaires. Il faut cependant rappeler que les analyses en RMN ne permettent pas de différencier les produits de type C-S-H formés par la RAS de ceux formés au cours de l'hydratation du ciment du fait des environnements chimiques locaux des atomes de silicium similaires (Cong et al., 1993).

Pour finir, le pic à -71ppm correspond à des tétraèdres Q_1 dont les déplacements chimiques sont couramment compris entre -62 et -83ppm (Lippmaa et al., 1980; Mägi et al., 1984; MacKenzie & Smith, 2002a). Ce pic reflète la présence de β -bélite non hydratée (Hjorth et al., 1988; Andersen et al., 2004; Rawal et al., 2010; Peyvandi et al., 2015) et ne semble pas être affecté par l'ajout de lithium.

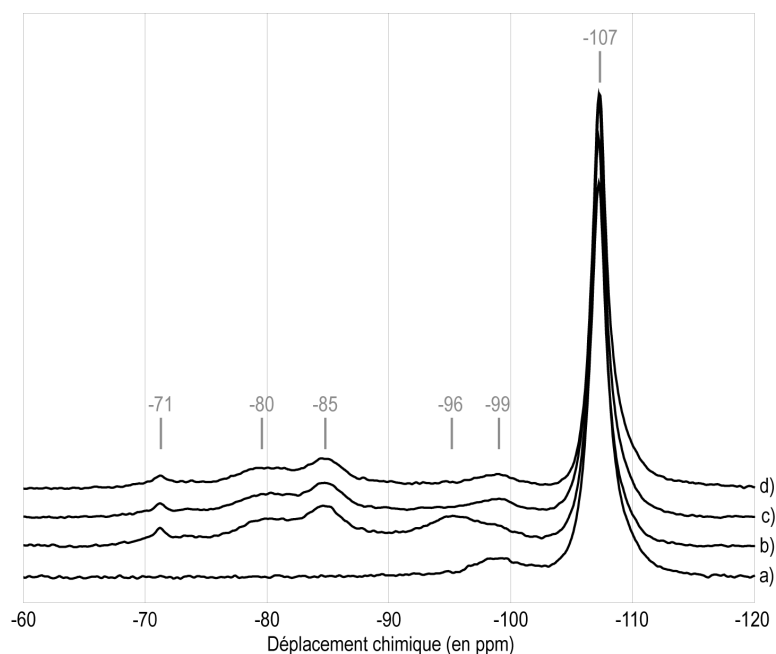


FIGURE V-23 : Spectres RMN-MAS du ^{29}Si pour a) le silix, b) la formulation référence (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$), c) la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et d) la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

IV.2. ÉTUDE DE L'ALUMINIUM ^{27}Al

Les spectres de RMN-MAS de ^{27}Al (Figure V-24) pour les trois formulations étudiées sont constitués de trois massifs de pics : le premier entre 0 et 20ppm correspond aux atomes d'aluminium de coordinence 6 (Müller et al., 1981; Kirkpatrick, 2001; MacKenzie & Smith, 2002b), le second à 37ppm aux atomes de coordinence 5 (MacKenzie & Smith, 2002b) et le dernier massif entre 50 et 80ppm indique la présence d'atomes d'aluminium de coordinence 4 (MacKenzie & Smith, 2002b).

Le massif de pics correspondant aux atomes de coordinence 6 contient trois pics fins à 5, 10 et 13ppm. Le pic à 13ppm correspond à l'ettringite (Andersen et al., 2003; Skibsted & Hall, 2008; Rawal et al., 2010), celui à 10ppm au monosulfate (Andersen et al., 2003; Skibsted & Hall, 2008; Rawal et al., 2010), quant au pic à 5ppm, il correspond à un aluminat hydraté encore mal connu et souvent désigné dans la littérature par le nom de TAH (*Third Aluminate Hydrate* – troisième aluminat hydraté) (Andersen et al., 2003, 2006) ; tous ces composés sont formés au cours de l'hydratation du ciment. Les proportions de ces différents pics semblent varier avec l'ajout de lithium. En effet, l'ettringite (à 13ppm) est présente en des proportions importantes dans les formulations

référence et inhibé, tandis que cette phase semble moins présente dans la formulation expansive contenant du lithium. Cette diminution dans la formulation expansive est compensée par une plus grande proportion de monosulfate (à 9ppm). En revanche, ces deux phases présentent des proportions conséquentes dans la formulation inhibée contenant du lithium. Pour finir, le TAH ne semble pas connaître d'évolution significative avec l'ajout de lithium.

Le pic à 37ppm représente les atomes d'aluminium de coordinence 5 présent dans les inter-feuillets ou en surface des C-S-H (Andersen et al., 2003; Sun et al., 2006). Les variations de quantités de cette espèce sont difficiles à évaluer sans exploitation quantitative des résultats ; cependant, il semble que cette phase soit moins présente dans la formulation expansive où le pic correspondant est difficilement perceptible.

Pour finir, le massif de pics compris entre 50 et 80ppm est attribué aux atomes d'aluminium dans des sites tétraédriques présents dans les chaînes de silicate qui constituent les produits C-S-H (Skibsted & Hall, 2008). Ici encore, l'interprétation des résultats est limitée par le manque de données quantitatives sur ces produits. Il apparaît cependant que l'espèce à 59ppm est prédominante par rapport à celle correspondant au pic à 70ppm dans la formulation expansive contenant du lithium, cette différence de proportion n'est pas observée dans les deux autres formulations étudiées.

Il faut rappeler, qu'ici encore, l'analyse RMN ne permet pas de faire de distinction entre les C-S-H formés par l'hydratation du ciment et ceux formés au cours de la RAS.

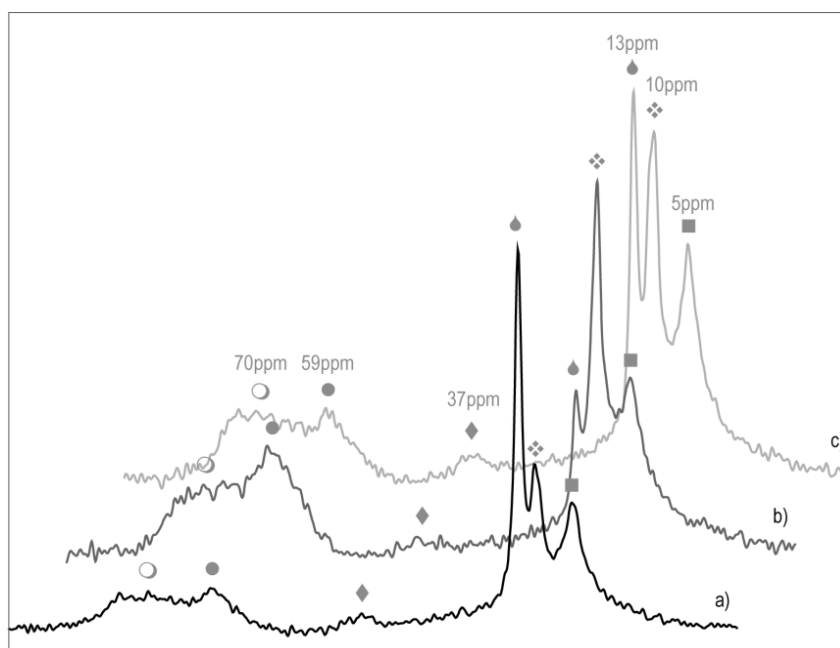


FIGURE V-24 : Spectres RMN-MAS du ^{27}Al pour a) la formulation référence (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$), b) la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et c) la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

IV.3. ÉTUDE DU LITHIUM ^7Li

Les spectres RMN-MAS du ^7Li des formulations expansive et inhibée contenant cet élément (*Figure V-25*) semblent être constitués de deux pics : un premier pic à 0,2 et un second à 0,5ppm. L'ajout de lithium dans la formulation semble entraîner un élargissement de ces deux pics, ce qui peut traduire une plus grande variété des environnements chimiques locaux des espèces présentes dans la formulation inhibée.

Le pic à 0,2ppm peut être rapproché de celui observé par Schneider et al. (2008) pour un déplacement chimique identique. Ces auteurs n'avaient pas pu attribuer ce pic, seulement leur étude se déroulant sur des C-S-H de RAS uniquement, le pic à 0,2ppm observé au cours de cette thèse doit certainement correspondre aux atomes de lithium présent dans les produits de réaction de type C-L/N/K-S-H. Le second pic (0,5ppm) n'a, lui, pas pu être identifié.

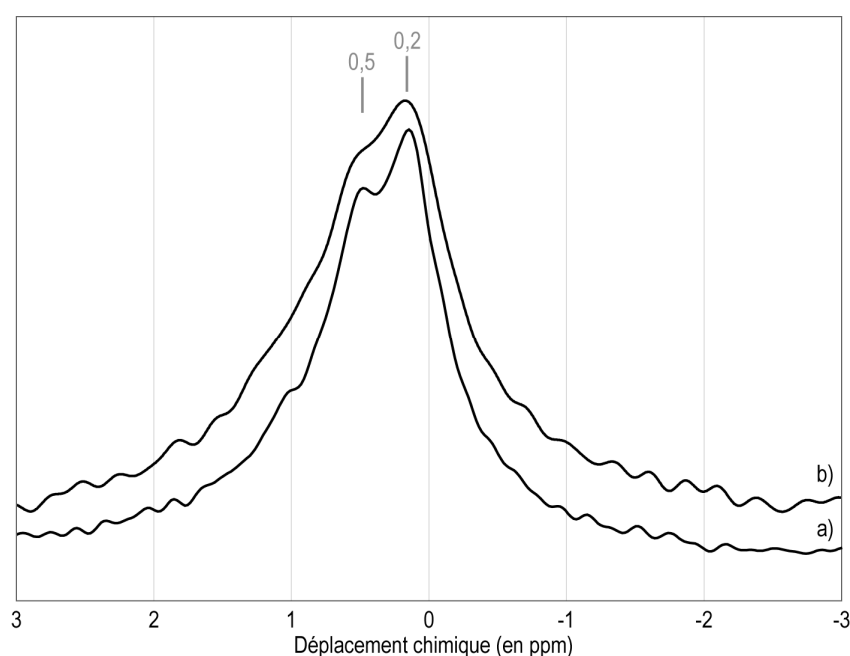


FIGURE V-25 : Spectres RMN-MAS du ^7Li pour a) la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$) et b) la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,41$).

IV.4. DISCUSSION

La RMN du ^{29}Si a révélé que l'ajout de lithium dans les mortiers entraînait la disparition du pic correspondant aux tétraèdres Q_3 , typiques des produits générés par la RAS. Ces Q_3 traduiraient la structure en feuillet des produits formés au cours de la RAS (Hou et al., 2005; Tambelli et al., 2006; Benmore & Monteiro, 2010). L'absence des Q_3 liés aux produits de réaction dans la formulation inhibée est certainement due au fait que très peu de ce type de produit est formé en présence de lithium en quantité suffisante. En revanche, la formulation expansive contenant du lithium contient ce type de produit, mais ne présente pas de pic associé à ces Q_3 . L'ajout de lithium aurait donc pour

conséquence de détruire la structure en feuillet des produits de RAS qui se formerait lorsque l'élément n'est pas introduit en quantité suffisante (Mitchell et al., 2004; Schneider et al., 2008). Cependant, dans la formulation de rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$ de 0,25, ce changement de structure avec l'ajout de lithium ne semble pas avoir un impact majeur sur l'inhibition de la RAS puisque cette formulation est expansive.

La RMN du ^{29}Si n'a pas mis en évidence la présence du silicate de lithium cristallin (Li_2SiO_3) observé par certains auteurs (*cf. Chapitre I § IV.2.3. Produits et faciès de réaction en présence de lithium – p.54*) – composé dont la présence se traduirait par un pic fin entre -74 et -77ppm (Szu et al., 1990; Cruz et al., 2006; Ananthanarayanan et al., 2010).

En ce qui concerne la RMN du ^{27}Al , aucune distinction ne peut être faite entre les C-S-H formés par la RAS et ceux générés par l'hydratation du ciment, ce qui limite l'interprétation des massifs de pics de coordinence 4 et 5. En revanche, l'étude des atomes de coordinence 6 révèle l'influence du lithium sur les produits d'hydratation du ciment; en effet, les proportions d'ettringite et de monosulfate connaissent des variations dans les différentes formulations. Il est cependant difficile d'interpréter ces variations puisqu'elles ne sont pas linéaires avec l'ajout de lithium. En effet, les proportions d'ettringite diminuent lors de l'ajout de lithium en quantités insuffisantes, mais augmente lorsque l'élément est introduit en quantités permettant l'inhibition et inversement pour le monosulfate.

Pour finir, la RMN du ^7Li révèle l'existence de deux pics dont un seul a pu être attribué et qui correspond au lithium contenu dans les produits de réaction de type C-S-H. En effet, le manque de littérature concernant le lithium en matrice cimentaire et la nature des composés qu'il est susceptible de former dans de telle matrice limite l'interprétation des spectres RMN. Il est cependant à noter que l'analyse du lithium confirme celle réalisée sur le silicium quant à l'absence du silicate de lithium cristallin Li_2SiO_3 dont la présence aurait dû se traduire par un pic proche de 0ppm (Cruz et al., 2006).

V. CONCLUSION

La compréhension des mécanismes d'inhibition de la RAS s'est appuyée sur l'étude comparative de trois formulations de mortier à base silex C : la formulation référence ne contenant pas de lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0$), une formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$) et une formulation contenant assez de lithium pour permettre l'inhibition de la réaction (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}$). La microscopie optique et électronique a révélé que l'ajout de lithium en quantité suffisante pour supprimer l'expansion due à la RAS limitait la formation de produits de réaction puisque très peu ont pu être observés. Ceci remet donc en cause les hypothèses selon lesquelles les produits de réaction formés en présence de lithium formeraient des barrières de

protection autour des grains ou encore qu'ils ne seraient pas ou peu expansifs puisque les produits sont absents de la formulation inhibée.

La spectrométrie de masse de type ToF-SIMS a ensuite permis de localiser le lithium dans la matrice cimentaire. Dans la formulation dopée en lithium mais expansive, cet élément a pu être trouvé dans les produits de réaction de type C-S-H en compagnie des alcalins réactifs (C-L/N/K-S-H) ; ceci traduit l'affinité du lithium, au même titre que le sodium et le potassium, pour les produits formés au cours de la RAS. La spectrométrie de masse a également mis en évidence l'existence d'un faciès, uniquement observé dans la formulation inhibée, consistant en la présence de lithium au cœur même des grains. Cette présence pourrait être expliquée par la formation de liaisons Si-O-Li qui pourrait concourir à une plus grande stabilité de la silice réactive. L'observation des sections polies de mortier par cette technique n'a pas permis l'observation de produits de réaction formés autour des grains de silex, ce qui remet en question l'hypothèse expliquant l'inhibition par la formation de produits de réaction contenant du lithium qui agiraient comme une barrière de protection autour des grains réactifs. Enfin, la spectrométrie de masse, originellement utilisée pour sa capacité à détecter le lithium, s'est également révélée capable de détecter les groupements silanols générés par l'attaque du réseau siliceux.

L'étude préliminaire en LA-ICP-MS, bien que nécessitant de plus nombreux points d'analyse du fait de la variabilité des compositions chimiques des produits formés par la RAS, a mis en évidence la plus faible concentration en lithium dans la pâte de ciment de la formulation inhibée que dans celle ne contenant pas assez de lithium pour permettre l'inhibition (qui contient pourtant moins lithium). Ceci indique que les mécanismes d'inhibition de la RAS consomment et fixent le lithium dans une plus grande mesure que ne le fait la RAS lorsqu'elle a lieu en présence d'une trop faible quantité de lithium pour être efficace.

Pour finir, les travaux préliminaires en RMN du solide sur les poudres de mortier ont révélé, grâce à l'étude du noyau ^{29}Si , que les tétraèdres Q_3 typiques de la présence de produits de réaction formés par la RAS disparaissent dans la formulation expansive contenant peu de lithium, indiquant qu'il se produit donc un changement de structure de ces produits en présence de lithium. En revanche, ces changements ne sont pas suffisants pour permettre l'inhibition de la RAS, ce qui va, une fois encore, à l'encontre du mécanisme proposant que l'inhibition provienne des propriétés particulières, et notamment leur faible capacité expansive, des produits de réaction formés en présence de lithium. Les travaux en RMN du ^7Li nécessiteraient quant à eux un travail plus fondamental sur la nature des produits formés en matrice cimentaire en présence de lithium et leur déplacement chimique afin de pouvoir interpréter plus avant les résultats obtenus.

CONCLUSION

Les objectifs des travaux réalisés au cours de cette thèse étaient d'évaluer l'efficacité du lithium à inhiber la réaction alcali-silice (RAS), ainsi que d'améliorer la compréhension des mécanismes d'inhibition mis en jeu en présence de cet élément. L'évaluation de l'efficacité du lithium s'est opérée en milieu simplifié (milieu réactionnel modèle) aussi bien qu'en matrice cimentaire (micro-mortier et mortier) et a eu recours à des matériaux divers. Le suivi de paramètres physico-chimiques traduisant la dégradation de la silice lors des essais en milieu modèle avait pour but de comparer les actions de cinq composés de lithium sur la RAS : LiOH , LiNO_3 , LiCl , Li_2CO_3 et Li_2SO_4 . La source de silice pour ce type d'essais était le silex de Conchil le Temple (C).

Ce granulats a également été utilisé pour les essais sur micro-mortiers et mortiers dopés en LiOH pour lesquels l'évaluation de l'efficacité du lithium reposait sur le suivi de l'expansion des éprouvettes de micro-mortier et mortier. Afin de comparer l'action du lithium en fonction de la minéralogie des granulats réactifs, deux autres granulats ont été testés : le calcaire siliceux du Tournaisis (T) et l'alluvion de Praz (P) ; ce dernier a d'ailleurs été caractérisé au cours de cette thèse pour cette occasion. Dans un but de valorisation de déchets industriels, deux scories lithinifères, la scorie F de granulométrie fine et la scorie G de granulométrie plus grossière, ont fait l'objet d'études préliminaires dans des mortiers à base silex afin d'évaluer leur capacité à inhiber la RAS grâce à leur contenu en lithium.

Pour finir, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'action du lithium, les éprouvettes à base silex et dopées en LiOH ont été caractérisées en utilisant plusieurs techniques analytiques capables de détecter le lithium : la spectrométrie de masse de type ToF-SIMS pour localiser cet élément dans la matrice cimentaire, l'ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit (LA-ICP-MS) pour quantifier la présence du lithium dans différents constituants de la matrice cimentaire et finalement la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui a été utilisée afin de détecter des changements d'environnement chimique pour les trois noyaux étudiés, le silicium ^{29}Si , l'aluminium ^{27}Al et le lithium ^7Li .

L'étude de l'influence du lithium sur la RAS en milieu réactionnel modèle a mis en évidence que l'ajout de lithium entraînait une diminution de l'altération de la silice, l'altération comprenant la transformation de la silice saine Q_4 en silice altérée Q_3 (silanols), ainsi que la dissolution de ces derniers. Ceci confirme donc l'hypothèse selon laquelle, la RAS serait inhibée en présence de lithium du fait de la plus grande stabilité de la silice. L'étude, ayant eu recours à cinq composés de lithium différents, a pu démontrer que le contre-ion accompagnant le lithium n'avait pas d'effets sur l'inhibition de la RAS, tout du moins sur les phénomènes d'altération de la silice en milieu modèle. De plus, l'inhibition de la RAS n'évolue pas de manière proportionnelle à la quantité de lithium introduite : c'est l'effet seuil.

CONCLUSION

Cet effet seuil a également été observé lors du suivi des expansions d'éprouvettes de micro-mortier et mortier contenant différentes quantités de lithium. Les courbes d'expansion en fonction du rapport $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$ présentent des comportements similaires à celui observé en milieu modèle. Ceci a tout d'abord mis en évidence que les milieux réactionnels modèles permettent de simuler la RAS correctement. De plus, cela indique que l'expansion d'éprouvettes de mortier est liée à l'altération du granulat réactif qu'elles contiennent. La diminution de la dissolution de la silice en matrice cimentaire en présence de lithium n'a pas été observée de manière directe, en revanche, elle peut être supposée puisque très peu de produits de réaction sont formés dans la formulation de mortier contenant assez de lithium pour inhiber la RAS.

L'utilisation de trois granulats différents pour la réalisation des éprouvettes de mortier a permis de comparer l'efficacité du lithium en fonction des minéralogies des granulats. Cette expérience a révélé que le lithium est plus efficace, c'est-à-dire qu'il nécessite d'être introduit en plus faible quantité, pour les granulats les plus réactifs. Au vu de la minéralogie des trois granulats utilisés dans l'étude, l'accessibilité des phases siliceuses réactives semble être un paramètre important de l'inhibition de la RAS : plus les phases siliceuses sont accessibles, plus la quantité de lithium à introduire pour atteindre l'inhibition sera faible.

L'étude préliminaire sur l'utilisation des scories lithinifères à des fins d'inhibition de la RAS a révélé que seule la scorie F était capable, dans sa forme brute, de supprimer l'expansion due à la RAS lorsqu'elle était ajoutée à une formulation expansive. D'ailleurs la quantité de lithium fournie par la scorie F lorsque cette dernière est introduite en quantité suffisante pour permettre l'inhibition est similaire à celle introduite sous forme de LiOH dans les formulations à base silex correspondantes. La capacité de la scorie F à relarguer le lithium qu'elle contient peut provenir de sa granulométrie fine, ou plus hypothétiquement de ses phases amorphes (si celles-ci contiennent bien du lithium). La scorie G, quant à elle, n'est pas capable d'inhiber la RAS lorsqu'elle est utilisée sous sa forme brute. Ceci peut être expliqué par sa granulométrie grossière ainsi que par ses phases parfaitement cristallines qui pourraient ne pas permettre la libération du lithium qu'elles contiennent.

La caractérisation de trois formulations de mortier à base silex C contenant différentes quantités de lithium ($\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0 ; 0,25 ; 0,41$) par spectrométrie de masse de type ToF-SIMS a permis de localiser le lithium en matrice cimentaire. Cette technique a révélé l'affinité du lithium pour les produits de réaction de type C-S-H, au même titre que les alcalins réactifs (sodium et potassium) ; ces produits sont donc de type C-L/N/K-S-H. Dans la formulation inhibée, qui contient peu de produits de réaction, le lithium a pu être observé au cœur des grains de silex. Cette présence pourrait être due à la formation de liaisons Si-O-Li par neutralisation des silanols initiaux et ces liaisons pourraient être à l'origine d'une plus grande stabilité de la silice en présence de lithium. En plus de cette hypothèse sur le mécanisme d'action du lithium sur la RAS, la spectrométrie de masse a donné un nouvel éclairage sur l'une des hypothèses couramment avancées pour expliquer l'inhibition : les produits de réaction formés en présence de lithium constitueraient une barrière de protection autour des grains. Les observations en spectrométrie de masse n'ont pas révélé la présence particulière de lithium autour des

CONCLUSION

grains de silex, contredisant ainsi cette hypothèse et venant aussi concorder avec les observations réalisées en microscopie optique et électronique montrant que peu de produits de réaction sont formés en présence de lithium en quantité suffisante. La spectrométrie de masse, en plus de pouvoir détecter le lithium et le localiser dans la matrice cimentaire, s'est également révélée capable de détecter les groupements silanols Si-O-H qui sont présents naturellement dans la silice mais également créés par la RAS. Il s'agit donc d'un indicateur intéressant qui n'est pas accessible par une autre technique.

En ce qui concerne les études préliminaires en LA-ICP-MS et en RMN, les résultats, bien que nécessitant approfondissement, sont encourageants. La LA-ICP-MS a permis d'obtenir des résultats quantitatifs et a notamment permis de montrer que le lithium était moins concentré dans la pâte de ciment de la formulation inhibée (c'est-à-dire celle qui contient plus de lithium) que dans celle qui est expansive car ne contenant pas assez de lithium pour permettre l'inhibition. Ceci pourrait être dû à une plus grande consommation de cet élément par la réaction d'inhibition que par la RAS lorsque celle-ci a lieu. Quant à la RMN des noyaux ^{29}Si , ^{27}Al et ^7Li sur les poudres de mortier, elle a permis de mettre en évidence le changement de structure des produits de réaction en présence de lithium. En effet, le pic correspondant aux Q_3 traduisant la structure en feuillets des produits de RAS disparaît dans la formulation expansive contenant du lithium, alors même que cette formulation contient bel et bien des produits de RAS. Ce changement de structure n'est donc pas suffisant pour permettre la suppression de l'expansion.

Les hypothèses couramment avancées par la littérature pour expliquer l'inhibition de la RAS par le lithium, comme la formation d'une barrière de protection ou la faible, voire non-expansivité des produits de réaction formés en présence de lithium, ont été remises en cause par les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse. En revanche, ces mêmes travaux concordent avec une autre hypothèse, celle attribuant l'inhibition de la RAS à une plus grande stabilité de la silice réactive en présence de lithium.

Les travaux futurs devraient donc se concentrer sur la compréhension de ce phénomène. Les essais en milieu réactionnel modèle se prêteraient bien à ce genre d'étude. En effet, le déroulement en dehors de la matrice cimentaire permet de simplifier l'observation des mécanismes mis en jeu. Hormis le suivi de paramètres physico-chimiques liés à la silice réalisé au cours de cette thèse, l'étude en ToF-SIMS des solides obtenus après réaction d'un granulats avec des solutions alcalines contenant différentes quantités de lithium pourrait s'avérer intéressante. La fine granulométrie nécessaire pour ce type d'essai (0,16/0,63mm) pourrait permettre l'observation d'un plus grand nombre de grains, donnant ainsi l'accès à la quantification du faciès d'inhibition observé dans les éprouvettes de mortier pour lesquelles la quantification est difficilement réalisable. Des essais de la sorte devraient être conduits sur différents granulats, c'est-à-dire, différents types de silice réactive afin de mieux comprendre l'action du lithium en fonction de la minéralogie des granulats utilisés.

CONCLUSION

Les essais préliminaires en LA-ICP-MS et RMN devront être poursuivis. Dans le premier cas, les résultats s'étant révélés très variables, un plus grand nombre d'analyses devrait être effectué afin d'obtenir des résultats représentatifs des produits testés. Quant à la RMN du solide, il y a un travail à faire sur le noyau ^7Li qui dispose de peu de littérature et dont les déplacements chimiques en matrice cimentaire ne sont attribués à aucune espèce ou environnement chimique. L'élucidation des spectres de RMN du lithium pourrait notamment passer par la synthèse et l'analyse d'analogues aux produits qui sont soupçonnés de se former dans la matrice cimentaire.

Quant à la valorisation de scories lithinifères, l'étude peut être approfondie. Avant de juger définitivement de l'inefficacité de la scorie G à inhiber la RAS, il faudrait la réduire à un faisceau granulométrique similaire à celui de la scorie F afin de déterminer si son inefficacité est due à sa granulométrie originellement grossière ou à la faible labilité du lithium contenu dans ses phases minérales cristallines.

Au-delà des axes de recherche qui pourraient être développés à la suite des travaux réalisés au cours de cette thèse, il y a également des axes de recherche qui ne semblent pas appropriés pour mieux comprendre l'inhibition de la RAS. C'est notamment le cas de la synthèse de gel de type C-S-H contenant différentes quantités de lithium. En effet, les observations ont indiqué que de tels produits ne se formaient qu'en quantités minimales lorsque le lithium était introduit en quantité suffisante, leurs propriétés et leurs structures ne sont donc pas des facteurs prépondérants dans l'inhibition de la RAS.

En ce qui concerne l'évaluation de la quantité de lithium nécessaire à l'inhibition, transposer les essais réalisés au cours de cette thèse sur mortier à l'échelle béton et en ayant recours à des conditions expérimentales moins sévères (températures moins élevées notamment) est indispensable. De plus, des essais sur béton utilisant des granulats de diverses minéralogies pourraient permettre de confirmer et d'étoffer la relation entre efficacité du lithium et nature du granulat.

RÉFÉRENCES

- AFNOR FD P18-542. (2015). *Granulats - Critères de qualification des granulats naturels pour béton hydraulique vis-à-vis de l'alcali-réaction.*
- AFNOR NF EN 12457-1. (2002). *Lixiviation - Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues. Partie 1: Essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 2l/kg et une granularité inférieure à 4mm (sans ou avec réduction de la granularité).*
- AFNOR NF EN 13263-1. (2009). *Fumée de silice pour béton. Partie 1: Définitions, exigences et critères de conformité.*
- AFNOR NF EN 450-1. (2012). *Cendres volantes pour béton. Partie 1: Définition, spécification et critères de conformité.*
- AFNOR NF EN 933-1. (2012). *Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats. Partie 1: Détermination de la granularité -Analyse granulométrique par tamisage.*
- AFNOR NF P18-594. (2015). *Granulats - Méthodes d'essai de réactivité aux alcalis.*
- Alaejos, P., & Lanza, V. (2012). Influence of equivalent reactive quartz content on expansion due to alkali silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 99–104.
- Ananthanarayanan, A., Kothiyal, G. P., Montagne, L., & Revel, B. (2010). MAS-NMR investigations of the crystallization behaviour of lithium aluminum silicate (LAS) glasses containing P₂O₅ and TiO₂ nucleants. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(6), 1416–1422.
- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., & Skibsted, J. (2003). Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation. *Inorganic Chemistry*, 42(7), 2280–2287.
- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., & Skibsted, J. (2004). Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 34(5), 857–868.
- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., & Skibsted, J. (2006). A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 36(1), 3–17.
- Aquino, W., Lange, D. A., & Olek, J. (2001). The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. *Cement and Concrete Composites*, 23, 485–493.
- ASTM C125-13. (2013). *Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates.*
- ASTM C618-12. (2012). *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete.*

- Banthia, N., & Mindness, S. (1989). Water permeability of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 19, 727–736.
- Barborak, R. C. (2005). *Using lithium compounds as an admixture in new concrete and as post-treatment for existing concrete affected by alkali-silica reaction*. **Master**. The University of Texas, Austin, États-Unis.
- Baxter, S. Z. (1998). Glass formula for avoiding ASR. **Brevet**. WO 1998/031645. États-Unis.
- Baxter, S. Z., & Stokes, D. B. (2001). Lithium glass compositions. **Brevet**. WO 2002/002469. États-Unis.
- Benmore, C. J., & Monteiro, P. J. M. (2010). The structure of alkali silicate gel by total scattering methods. *Cement and Concrete Research*, 40(6), 892–897.
- Bérubé, M.-A., & Duchesne, J. (1993). Does silica fume merely postpone expansion due to alkali-aggregate reactivity? *Construction and Building Materials*, 7(3), 137–143.
- Bérubé, M.-A., Duchesne, J., Dorion, J. F., & Rivest, M. (2002). Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Research*, 32(8), 1215–1227.
- Bleszynski, R. F., & Thomas, M. D. A. (1998). Microstructural studies of alkali-silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions. *Advanced Cement Based Materials*, 7(2), 66–78.
- Boddy, A. M., Hooton, R. D., & Thomas, M. D. A. (2003). The effect of the silica content of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 33(8), 1263–1268.
- Bonakdar, A., Mobasher, B., Dey, S. K., & Roy, D. M. (2010). Correlation of reaction products and expansion potential in alkali-silica reaction for blended cement materials. *ACI Materials Journal*, 107(4), 380–386.
- Bredy Tuffe, P., Fay, A., Guiraud, P., Infanti, É., & Picot, A. (2011). La fumée de silice: l'addition incontournable pour des bétons durables. *Solutions béton - Hors-série*, 1–8.
- Broekmans, M. A. T. M. (2004). The crystallinity index of quartz by XRD, its susceptibility for ASR, and a brief methodological review. *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Beijing, Chine.
- Brown, P. W., & Brown, W. E. (2008). Methods of limiting hydroxyl ion concentrations or their effects in concrete pore solutions to interfere with alkali silica reaction. **Brevet**. WO 2008/097936. États-Unis.
- Buldeel, D. (2000). *Quantification de la réaction alcali-silice: application à un silex du nord de la France*. **Thèse**. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Buldeel, D., Garcia-Diaz, E., Vernet, C., & Zanni, H. (2002). Alkali-silica reaction - A method to quantify the reaction degree. *Cement and Concrete Research*, 32(8), 1199–1206.
- Buldeel, D., Rafai, N., Degrugilliers, P., & Garcia-Diaz, E. (2004). Petrography study on altered flint aggregate by alkali-silica reaction. *Materials Characterization*, 53(2–4), 141–154.

RÉFÉRENCES

- Carles-Gibergues, A., Cyr, M., Moisson, M., & Ringot, E. (2008). A simple way to mitigate alkali-silica reaction. *Materials and Structures*, 41, 73–83.
- Chatterji, S., Thaulow, N., & Jensen, A. D. (1988). Studies of alkali-silica reaction, Part 6. Practical implications of a proposed reaction mechanism. *Cement and Concrete Research*, 18, 363–366.
- Chen, H., Soles, J. A., & Malhotra, V. M. (1993). Investigations of supplementary cementing materials for reducing alkali-aggregate reactions. *Cement and Concrete Composites*, 15, 75–84.
- Christmann, P., Gloaguen, E., Labbé, J.-F., Melleton, J., & Piantone, P. (2015). Global lithium resources and sustainability issues. In A. Chagnes & J. Światowska (Eds.), *Lithium process chemistry*. Elsevier, 1–40.
- Collins, C. L., Ideker, J. H., Willis, G. S., & Kurtis, K. E. (2004). Examination of the effects of LiOH, LiCl, and LiNO₃ on alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 34(8), 1403–1415.
- Cong, X.-D., Kirkpatrick, R. J., & Diamond, S. (1993). ²⁹Si MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels. *Cement and Concrete Research*, 23, 811–823.
- Constantiner, D., & Diamond, S. (2003). Alkali release from feldspars into pore solutions. *Cement and Concrete Research*, 33(4), 549–554.
- Couty, R., & Fernandez, L. (1996). Comparaison du désordre structural dans les silicates et les aluminosilicates au moyen de la RMN.MAS ²⁹Si. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 323(Série II a), 919–924.
- Cruz, D., Bulbulian, S., Lima, E., & Pfeiffer, H. (2006). Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃). *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 909–916.
- Cyr, M., Carles-Gibergues, A., Moisson, M., & Ringot, E. (2009). Mechanism of ASR reduction by reactive aggregate powders. *Advances in Cement Research*, 21(4), 147–158.
- Cyr, M., Rivard, P., & Labrecque, F. (2009). Reduction of ASR-expansion using powders ground from various sources of reactive aggregates. *Cement and Concrete Composites*, 31(7), 438–446.
- Darque-Ceretti, E., Aucouturier, M., & Lehuédé, P. (2015). Spectrométrie masse d'ions secondaires: SIMS et ToF-SIMS - Procédures d'analyse et performances. *Techniques de l'Ingénieur*, P 2 619v2(0), 1–21.
- Demir, İ., & Arslan, M. (2013). The mechanical and microstructural properties of Li₂SO₄, LiNO₃, Li₂CO₃ and LiBr added mortars exposed to alkali-silica reaction. *Construction and Building Materials*, 42, 64–77.
- Dent Glasser, L. S. (1979). Osmotic pressure and the swelling of gels. *Cement and Concrete Research*, 9(4), 515–517.
- Dent Glasser, L. S., & Kataoka, N. (1981a). The chemistry of “alkali-aggregate” reaction. *Cement and Concrete Research*, 11, 1–9.
- Dent Glasser, L. S., & Kataoka, N. (1981b). A reply to J. Bensted's discussion of “The chemistry of alkali-aggregate reaction.” *Cement and Concrete Research*, 11, 809–810.

- Diamond, S. (1981). Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes. *Cement and Concrete Research*, 11, 383–394.
- Diamond, S. (1989). ASR - Another look at mechanisms. *8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Kyoto, Japon.
- Diamond, S. (1997). Alkali silica reactions - some paradoxes. *Cement and Concrete Composites*, 19, 391–401.
- Diamond, S. (1999). Unique response of LiNO_3 as an alkali silica reaction-preventive admixture. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1271–1275.
- Diamond, S., Barneyback, R. S., & Struble, L. J. (1981). On the physics and chemistry of alkali-silica reactions. *5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Cape Town, Afrique du Sud.
- Diamond, S., & Ong, S. (1992). The mechanisms of lithium effects on ASR. *9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Londres, Royaume-Uni.
- Dolar-Mantuani, L. M. M. (1981). Undulatory extinction in quartz used for identifying potentially alkali-reactive rocks. *5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Cape Town, Afrique du Sud.
- Dron, R. (1990). Thermodynamique de la réaction alcali-silice. *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 166, 55–59.
- Dron, R., & Brivot, F. (1992). Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part I: Concepts. *Cement and Concrete Research*, 22, 941–948.
- Dron, R., & Brivot, F. (1993). Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 2: Experiment. *Cement and Concrete Research*, 23(1), 93–103.
- Duchesne, J., & Bérubé, M. A. (1994a). The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at the reaction mechanisms. Part 1: Concrete expansion and portlandite depletion. *Cement and Concrete Research*, 24, 73–82.
- Duchesne, J., & Bérubé, M. A. (1994b). The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at the reaction mechanisms. Part 2: pore solution chemistry. *Cement and Concrete Research*, 24(2), 221–230.
- Duchesne, J., & Bérubé, M. A. (1995). Effect of supplementary cementing materials on the composition of cement hydration products. *Advanced Cement Based Materials*, 2, 43–52.
- Durand, B. (2000). More results about the use of lithium salts and mineral admixtures to inhibit ASR in concrete. *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Québec, Canada.
- Durand, B., Bérard, J., Roux, R., & Soles, J. A. (1990). Alkali-silica reaction: the relation between pore solution characteristics and expansion test results. *Cement and Concrete Research*, 20, 419–428.
- Esteves, T. C., Rajamma, R., Soares, D., Silva, A. S., Ferreira, V. M., & Labrincha, J. A. (2012). Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 26(1), 687–693.

- Feng, X., Thomas, M. D. ., Bremner, T. W., Folliard, K. J., & Fournier, B. (2010a). Summary of research on the effect of LiNO_3 on alkali-silica reaction in new concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(4), 636–642.
- Feng, X., Thomas, M. D. ., Bremner, T. W., Folliard, K. J., & Fournier, B. (2010b). New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR). *Cement and Concrete Research*, 40(1), 94–101.
- Feng, X., Thomas, M. D. A., Bremner, T. W., Balcom, B. J., & Folliard, K. J. (2005). Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: A critical review. *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1789–1796.
- Feng, X., Thomas, M. D. A., Bremner, T. W., Folliard, K. J., & Fournier, B. (2008). Summary of research on the effect of LiNO_3 on alkali-silica reaction in new concrete. *13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Trondheim, Norvège.
- Flörke, O. W., Graetsch, H. A., Brunk, F., Benda, L., Paschen, S., Bergna, H. E., Roberts, W. O., Welsh, W. A., Libanati, C., Ettlinger, M., Kerner, D., Maier, M., Meon, W., Schmoll, R., Gies, H., & Schiffmann, D. (2000). Silica. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 421–507.
- Flörke, O. W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K., & Wirth, R. (1991). Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 163(1), 19–42.
- Folliard, K. J., Ideker, J., Thomas, M. D. A., & Fournier, B. (2004). Assessing aggregate reactivity using accelerated concrete prism test. *The 7th CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*. Las Vegas, USA.
- Folliard, K. J., Thomas, M. D. A., Fournier, B., Kurtis, K. E., & Ideker, J. H. (2006). Interim recommendations for the use of lithium to mitigate or prevent alkali-silica reaction (ASR) - FHWA-HRT-06-073.
- Folliard, K. J., Thomas, M. D. A., & Kurtis, K. E. (2003). Guidelines for the use of lithium to mitigate or prevent ASR - FHWA-RD-03-047.
- Fournier, B., & Bérubé, M.-A. (2001). L'utilisation du lithium pour combattre la réaction alkalis-silice (RAS). *ACI, Progrès dans le domaine du béton*. Montréal, Canada.
- Fournier, B., Chevrier, R., de Grosbois, M., Lisella, R., Folliard, K., Ideker, J., Shehatad, M., Thomas, M., & Baxter, S. (2004). The accelerated concrete prism test (60°C): variability of the test method and proposed expansion limits. *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Beijing, China.
- Gaidis, J. M., & Gartner, E. M. (1996). Control of expansion in concrete due to alkali silica reaction. **Brevet**. WO 1996/035648. États-Unis.
- Garcia-Diaz, E., Riche, J., Bulteel, D., & Vernet, C. (2006). Mechanism of damage for the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 395–400.
- Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., & Rutz, M. (2012). Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 207, 173–182.
- Giebson, C., Seyfarth, K., & Ludwig, H.-M. (2016). Influence of sodium chloride on ASR in highway pavement concrete. *15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Sao Paulo, Brésil.

- Giebson, C., Seyfarth, K., & Stark, J. (2010). Influence of acetate and formate-based deicers on ASR in airfield concrete pavements. *Cement and Concrete Research*, 40(4), 537–545.
- Godart, B., & Le Roux, A. (2008). Alkali-réaction dans le béton - Mécanisme, pathologie et prévention. *Techniques de l'Ingénieur, C 2* 252.
- Gogte, B. S. (1973). An evaluation of some common Indian rocks with special reference to alkali-aggregate reactions. *Engineering Geology*, 7, 135–153.
- Götze, J. (2009). Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*, 73(4), 645–671.
- Grattan-Bellew, P. E., & Beaudoin, J. J. (1980). Effect of phlogopite mica on alkali-aggregate expansion in concrete. *Cement and Concrete Research*, 10, 789–797.
- Guðmundsson, G., & Ásgeirsson, H. (1975). Some investigation of alkali aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 5(3), 211–219.
- Gudmundsson, G., & Olafsson, H. (1999). Alkali-silica reactions and silica fume: 20 years of experience in Iceland. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1289–1297.
- Guédon-Dubied, J.-S., Cadoret, G., Durieux, V., Martineau, F., Fasseu, P., & Van Overbeke, V. (2000). Etude du calcaire tournaisien de la carrière Cimescaut à Antoing (Belgique) - Analyse pétrographique et chimique et réactivité aux alcalins. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 226, 57–66.
- Heisig, A., Urbonas, L., Beddoe, R. E., & Heinz, D. (2016). Ingress of NaCl in concrete with alkali reactive aggregate: effect on silicon solubility. *Materials and Structures*, 49(10), 4291–4303.
- Hjorth, J., Skibsted, J., & Jakobsen, H. J. (1988). ^{29}Si MAS NMR studies of Portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and Concrete Research*, 18, 789–798.
- Hobbs, D. W. (1988). History, the reaction, cracking and pessimum behaviour. In *Alkali-silica reaction in concrete*.
- Hobbs, D. W., & Gutteridge, W. (1979). Particle size of aggregate and its influence upon the expansion caused by alkali-silica reaction. *Magazine of Concrete Research*, 31(109), 235–242.
- Honert, D., Knauber, H., & Hillenbrand, J. (2011). Coated aggregate for producing concrete. **Brevet**. WO 2011/086095. Suisse.
- Hong, S.-Y., & Glasser, F. P. (1999). Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase. *Cement and Concrete Research*, 29(1999), 1893–1903.
- Hooton, R. D. (1984). Permeability and pore structure of cement pastes containing fly ash, slag, and silica fume. G. Frohnsdorff (Ed.), *Blended Cements*. Philadelphie, États-Unis: ASTM STP 897, 128–143.
- Hou, X., Kirkpatrick, R. J., Struble, L. J., & Monteiro, P. J. M. (2005). Structural investigations of alkali silicate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(4), 943–949.
- Ichikawa, T. (2009). Alkali-silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect. *Cement and Concrete Research*, 39(8), 716–726.

- Ichikawa, T., & Miura, M. (2007). Modified model of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 37(9), 1291–1297.
- Ideker, J. H., Folliard, K. J., Fournier, B., & Thomas, M. D. A. (2006). The role of “non-reactive” aggregates in the accelerated (60 °C) concrete prism test. *Proceedings from the Marc-André Bérubé Symposium on alkali-aggregate reactivity in concrete, 8th CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*. Montréal, Canada, 45–70.
- Islam, M. S., & Ghafoori, N. (2016). Experimental study and empirical modeling of lithium nitrate for alkali-silica reactivity. *Construction and Building Materials*, 121, 717–726.
- Jensen, V. (2013). Reclassification of alkali aggregate reaction. *14th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (EMABM)*. Helsingør, Denmark.
- Juenger, M. C. G., & Siddique, R. (2015). Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*, 78, 71–80.
- Katayama, T., Tagami, M., Sarai, Y., Izumi, S., & Hira, T. (2004). Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan. *Materials Characterization*, 53(2–4), 105–122.
- Kawamura, M., & Fuwa, H. (2003). Effects of lithium salts on ASR gel composition and expansion of mortars. *Cement and Concrete Research*, 33(6), 913–919.
- Kerrick, D. M., & Hooton, R. D. (1992). ASR of concrete aggregate quarried from a fault zone: results and petrographic interpretation of accelerated mortae bar tests. *Cement and Concrete Research*, 22, 949–960.
- Kim, T., & Olek, J. (2016). The effects of lithium ions on chemical sequence of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 79, 159–168.
- Kirkpatrick, R. J. (2001). Nuclear magnetic resonance spectroscopy. In V. S. Ramachandran & J. J. Beaudoin (Eds.), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology - Principles, techniques and applications*. Norwich, New-York, États-Unis: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 205–230.
- Kuroda, T., Inoue, S., & Yoshino, A. (2004). Effects of particle size, grading and content of reactive aggregate on ASR expansion of mortars subjected to autoclave method. *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Beijing, Chine.
- Kushnir, D., & Sandén, B. A. (2012). The time dimension and lithium resource constraints for electric vehicles. *Resources Policy*, 37(1), 93–103.
- Lane, D. S. (2002). Laboratory investigation of lithium-bearing compounds for use in concrete - VTRC 02-R16. Charlottesville, Virginie, États-Unis.
- Lane, D. S., & Ozyildirim, C. (1999). Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems). *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1281–1288.
- Larive, C. (1997). *Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques. Thèse*. École Nationale des Ponts et Chaussées.

- Larive, C., Laplaud, A., & Coussy, O. (2000). The role of water in alkali-silica reaction. *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Québec, Canada.
- LCPC. (1994). Recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction. *Laboratoire des Ponts et Chaussées*.
- Le Roux, A. (1991). Méthodes pétrographiques d'étude de l'alcali-réaction. *Bulletin de l'Association Internationale de Géologie de l'Ingénieur*, 44, 47–54.
- Leemann, A. (2016). The influence of lithium on the structure of ASR products in concrete. *15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Sao Paulo, Brésil.
- Leemann, A., Bernard, L., Alahrache, S., & Winnefeld, F. (2015). ASR prevention — Effect of aluminum and lithium ions on the reaction products. *Cement and Concrete Research*, 76, 192–201.
- Leemann, A., & Holzer, L. (2005). Alkali-aggregate reaction-identifying reactive silicates in complex aggregates by ESEM observation of dissolution features. *Cement and Concrete Composites*, 27(7–8), 796–801.
- Leemann, A., Katayama, T., Fernandes, I., & Broekmans, M. A. T. M. (2016). Types of alkali-aggregate reactions and the products formed. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials*, 169(3), 128–135.
- Leemann, A., Lörtscher, L., Bernard, L., Le Saout, G., Lothenbach, B., & Espinosa-Marzal, R. M. (2014). Mitigation of ASR by the use of LiNO_3 - Characterization of the reaction products. *Cement and Concrete Research*, 59, 73–86.
- Leemann, A., & Lothenbach, B. (2008). The influence of potassium-sodium ratio in cement on concrete expansion due to alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1162–1168.
- Lindgård, J., Sellevold, E. J., Thomas, M. D. A., Pedersen, B., Justnes, H., & Rønning, T. F. (2013). Alkali-silica reaction (ASR) - performance testing: Influence of specimen pre-treatment, exposure conditions and prism size on concrete porosity, moisture state and transport properties. *Cement and Concrete Research*, 53, 145–167.
- Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., & Grimmer, A.-R. (1980). Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 102(15), 4889–4893.
- Lothenbach, B., Scrivener, K., & Hooton, R. D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1244–1256.
- Lu, D., Mei, L., Xu, Z., Tang, M., & Fournier, B. (2006a). Alteration of alkali reactive aggregates autoclaved in different alkali solutions and application to alkali-aggregate reaction in concrete. (I) Alteration of alkali reactive aggregates in alkali solutions. *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1176–1190.
- Lu, D., Mei, L., Xu, Z., Tang, M., Mo, X., & Fournier, B. (2006b). Alteration of alkali reactive aggregates autoclaved in different alkali solutions and application to alkali-aggregate reaction in concrete. (II) Expansion and microstructure of concrete microbar. *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1191–1200.
- Ludwig, U. (1989). Effects of environmental conditions on alkali-silica reaction and preventive measures. *8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Kyoto, Japon.

- Lumley, J. S. (1997). ASR suppression by lithium compounds. *Cement and Concrete Research*, 27(2), 235–244.
- MacKenzie, K. J. D., & Smith, M. E. (2002a). ^{29}Si NMR. In R. W. Cahn (Ed.), *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*. Pergamon, 201–270.
- MacKenzie, K. J. D., & Smith, M. E. (2002b). ^{27}Al NMR. In R. Cahn (Ed.), *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*. Pergamon, 271–332.
- Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., & Grimmer, A.-R. (1984). Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(8), 1518–1522.
- Marinoni, N., & Broekmans, M. A. T. M. (2013). Microstructure of selected aggregate quartz by XRD, and a critical review of the crystallinity index. *Cement and Concrete Research*, 54, 215–225.
- Marsh, B. K., Day, R. L., & Bonner, D. G. (1985). Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash. *Cement and Concrete Research*, 15, 1027–1038.
- Marshall, W. L., & Warakowski, J. M. (1980). Amorphous silica solubilities - II. Effect of aqueous salt solutions at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 915–924.
- McCoy, W. J., & Caldwell, A. G. (1951). New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion. *Journal of the American Concrete Institute*, 22, 693–706.
- McNally, C., & Richardson, M. G. (2005). Reactivity assessment of aggregates: Role of chert crystallinity. *ACI Materials Journal*, 102(3), 163–169.
- Menéndez, E., García-Rovés, R., Aldea, B., & Ruíz, S. (2016). Alkali release of aggregates. Effectiveness of different solutions and conditions of test. *15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Sao Paulo, Brésil.
- Mitchell, L. D., Beaudoin, J. J., & Grattan-Bellew, P. (2004). The effects of lithium hydroxide solution on alkali silica reaction gels created with opal. *Cement and Concrete Research*, 34(4), 641–649.
- Mladenovič, A., Šturm, S., Mirtič, B., & Šuput, J. S. (2009). Alkali silica reaction in mortars made from aggregates having different degrees of crystallinity. *Ceramics - Silikáty*, 53(1), 31–41.
- Mo, I. X. Y., Xu, Z. Z., Wu, K. R., & Tang, M. S. (2005). Effectiveness of LiOH in inhibiting alkali-aggregate reaction and its mechanism. *Materials and Structures*, 38(275), 57–61.
- Mo, X., & Fournier, B. (2007). Investigation of structural properties associated with alkali-silica reaction by means of macro- and micro-structural analysis. *Materials Characterization*, 58(2), 179–189.
- Mo, X., Jin, T., Li, G., Wang, K., Xu, Z., & Tang, M. (2005). Alkali-aggregate reaction suppressed by chemical admixture at 80 °C. *Construction and Building Materials*, 19(6), 473–479.
- Mo, X., Yu, C., & Xu, Z. (2003). Long-term effectiveness and mechanism of LiOH in inhibiting alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 33(1), 115–119.
- Mo, X., Zhang, Y., Yao, J., Li, G., & Feng, Y. (2008). Influence of various parameters on Li_2CO_3 against alkali-silica reaction. *Construction and Building Materials*, 22(8), 1668–1674.

- Moisson, M. (2005). *Contribution à la maîtrise de la Réaction Alkali Silice par ajout de fines de granulats réactifs dans le béton*. **Thèse**. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- Monnin, Y. (2005). *Méthodologie pour décrire le gonflement multi-échelle de calcaires soumis à la réaction alcali-silice dans le matériau béton*. **Thèse**. Université d'Artois.
- Monnin, Y., Dégrugilliers, P., Bulteel, D., & Garcia-Diaz, E. (2006). Petrography study of two siliceous limestones submitted to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 36(8), 1460–1466.
- Monteiro, P. J. M., Shomglin, K., Wenk, H. R., & Hasparyk, P. (2001). Effect of aggregate deformation on alkali-silica reaction. *ACI Materials Journal*, 98, 179–183.
- Monteiro, P. J. M., Wang, K., Sposito, G., dos Santos, M. C., & de Andrade, W. P. (1997). Influence of mineral admixtures on the alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 27(12), 1899–1909.
- Moon, J., Reda Taha, M. M., Youm, K. S., & Kim, J. J. (2016). Investigation of pozzolanic reaction in nanosilica-cement blended pastes based on solid-state kinetic models and ^{29}Si MAS NMR. *Materials*, 9(2).
- Moundougou, I. (2010). *Une étude de faisabilité pour une meilleure utilisation dans le matériau béton de granulats "potentiellement réactifs" vis-à-vis de la réaction alcali-silice*. **Thèse**. Université des Sciences et Technologie de Lille.
- Moundougou, I., Bulteel, D., Garcia-Diaz, E., Thiéry, V., Dégrugilliers, P., & Hammerschlag, J.-G. (2014). Reduction of ASR expansion in concretes based on reactive chert aggregates: Effect of alkali neutralisation capacity. *Construction and Building Materials*, 54, 147–162.
- Müller, D., Gessner, W., Behrens, H.-J., & Scheler, G. (1981). Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution ^{27}Al NMR. *Chemical physics letters*, 79(1), 59–62.
- Multon, S., Cyr, M., Sellier, A., Diederich, P., & Petit, L. (2010). Effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion. *Cement and Concrete Research*, 40(4), 508–516.
- Multon, S., Cyr, M., Sellier, A., Leklou, N., & Petit, L. (2008). Coupled effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion. *Cement and Concrete Research*, 38, 350–359.
- Murata, K. J., & Norman, M. B. (1976). An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science*, 276, 1120–1130.
- Nilsson, L. O. (1983). Moisture effects on the alkali-silica reaction. *6th International Conference on Alkalies in Concrete*. Copenhagen, Denmark.
- Oberholster, R. E., & Davies, G. (1986). An accelerated method for testing the potential alkali reactivity of siliceous aggregates. *Cement and Concrete Research*, 16, 181–189.
- Olafsson, H. (1986). The effect of relative humidity and temperature on alkali expansion of mortar bars. *7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Ottawa, Canada.
- Pelot, J. E., Hutchens, H. W., & Baxter, S. Z. (2000). Concrete composition. **Brevet**. WO 2001/034532. États-Unis.

- Peyvandi, A., Harsini, I., Holmes, D., Balachandra, A. M., & Soroushian, P. (2015). Characterization of ASR in Concrete by ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(2), 1–11.
- Ponce, J. M., & Batic, O. R. (2006). Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate. *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1148–1156.
- Poole, A. B. (1992). Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion. *9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Londres, Royaume-Uni.
- Poyet, S. (2003). *Étude de la dégradation des ouvrages en béton atteints par la réaction alcali-silice: approche expérimentale et modélisation numérique multi-échelles de dégradations dans un environnement hydro-chemo-mécanique*. **Thèse**. Université de Marne-La-Vallée.
- Poyet, S., Sellier, A., Capra, B., Foray, G., Torrenti, J.-M., Cognon, H., & Bourdarot, E. (2007). Chemical modelling of Alkali Silica reaction: Influence of the reactive aggregate size distribution. *Materials and Structures*, 40, 229–239.
- Prezzi, M., Monteiro, P. J. M., & Sposito, G. (1997). The alkali-silica reaction, Part I: Use of the double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels. *ACI Materials Journal*, 94(1), 10–17.
- Prince, W., & Perami, R. (1993). Mise en évidence du rôle essentiel des ions OH^- dans les réactions alcali-silice. *Cement and Concrete Research*, 23(6), 1121–1129.
- Qi, Y., & Zi-yun, W. (2004). Effects of lithium hydroxide on alkali silica reaction gels. *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Beijing, Chine.
- Qi, Y., & Zi-yun, W. (2007). Effects of lithium hydroxide on alkali silica reaction gels created with opal. *Construction and Building Materials*, 21(8), 1656–1660.
- Qian, C., Guo, H., Lan, X., & Tang, M. (1994). Mechanism of mineral admixture suppressing alkali-silica reaction: Part II. Retardation of the transport of Na, K and OH ions in pore structure caused by acidic action of mineral admixture particles in matrix. *Cement and Concrete Research*, 24(7), 1327–1334.
- Rawal, A., Smith, B. J., Athens, G. L., Edwards, C. L., Roberts, L., Gupta, V., & Chmelka, B. F. (2010). Molecular silicate and aluminate species in anhydrous and hydrated cements. *Journal of the American Chemical Society*, 132(21), 7321–7337.
- Rayment, P. L. (1982). The effect of pulverised-fuel ash on the C/S molar ratio and alkali content of calcium silicate hydrates in cement. *Cement and Concrete Research*, 12(2), 133–140.
- Riche, J. (2003). *La réaction alcali-silice: Approche cinétique et mécanisme d'expansion - Etude du système silex-chaux-potasse à 80 °C*. **Thèse**. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Robie, R. A., Hemingway, B. S., & Fisher, J. R. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1452.
- Roduit, N. (2007). *JMicroVision: un logiciel d'analyse d'images pétrographiques polyvalent*. **Thèse**. Université de Genève.

- Rossi, P., Gavois, L., & Raoul, G. (2010). Utilisation des sous-produits industriels - Les cendres volantes - Des possibilités d'emploi très diversifiées. *Techniques de l'Ingénieur*, C 5 374.
- Šachlová, Š. (2013). Microstructure parameters affecting alkali-silica reactivity of aggregates. *Construction and Building Materials*, 49, 604–610.
- Šachlová, Š., Kuchařová, A., Pertold, Z., & Přikryl, R. (2016). Evaluation of alkali-silica reaction potential of quartz-rich rocks by alkaline etching of polished rock sections. *Environmental Earth Sciences*, 75(730), 1–14.
- Šachlová, Š., Kuchařová, A., Pertold, Z., Přikryl, R., & Fridrichová, M. (2015). Quantitative assessment of alkali silica reaction potential of quartz-rich aggregates: comparison of chemical test and accelerated mortar bar test improved by SEM-PIA. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*.
- Sakaguchi, T., Takakura, M., Kitagawa, A., Hori, T., Tomozawa, F., & Abe, M. (1989). The inhibitive effect of lithium compounds on alkali-silica reaction. *8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAAR)*. Kyoto, Japon.
- Schneider, J. F., Hasparyk, N. P., Silva, D. A., & Monteiro, P. J. . (2008). Effect of lithium nitrate on the alkali-silica reaction gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), 3370–3374.
- Shafaatian, S. M. H., Akhavan, A., Maraghechi, H., & Rajabipour, F. (2013). How does fly ash mitigate alkali-silica reaction (ASR) in accelerated mortar bar test (ASTM C1567)? *Cement and Concrete Composites*, 37(1), 143–153.
- Shayan, A., Diggins, R., & Ivanusec, I. (1996). Effectiveness of fly ash in preventing deleterious expansion due to alkali-aggregate reaction in normal and steam-cured concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(1), 153–164.
- Shehata, M. H., & Thomas, M. D. . (2000). The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1063–1072.
- Shehata, M. H., Thomas, M. D. A., & Bleszynski, R. F. (1999). The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29(12), 1915–1920.
- Shi, X., Akin, M., Pan, T., Fay, L., Liu, Y., & Yang, Z. (2009). Deicer Impacts on Pavement Materials: Introduction and Recent Developments. *The Open Civil Engineering Journal*, 3, 16–27.
- Shomglin, K., Turanli, L., Wenk, H.-R., Monteiro, P. J. M., & Sposito, G. (2003). The effects of potassium and rubidium hydroxide on the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 33(11), 1825–1830.
- Sibbick, R. G., & Page, C. L. (1995). Effects of pulverized fuel ash on alkali-silica reaction in concrete. *Construction and Building Materials*, 9(5), 289–293.
- Siddiqi, M. H. (2009). *Effect of ternary cementitious combinations on alkali silica reaction and sulfate resistance in mortars*. **Master**. The University of Utah.
- Siddique, R., & Khan, M. I. (2011). *Supplementary cementing materials*. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- Sims, I., & Nixon, P. (2003). RILEM Recommended Test Method AAR-1: Detection of potential alkali - reactivity of aggregates - Petrographic method. *Materials and Structures*, 36, 480–496.
- Skibsted, J., & Hall, C. (2008). Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 205–225.
- Snellings, R., Mertens, G., & Elsen, J. (2012). Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 74, 211–278.
- Soares, D., Santos Silva, A., Mirão, J., Fernandes, I., & Menéndez, E. (2016). Study on the factors affecting alkalis release from aggregates into ASR. *15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Sao Paulo, Brésil.
- Sodhi, R. N. S. (2004). Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS): versatility in chemical and imaging surface analysis. *The Analyst*, 129, 483–487.
- Št'astná, A., Šachlová, Š., Pertold, Z., & Přikryl, R. (2015). Factors affecting alkali-reactivity of quartz-rich metamorphic rocks: Qualitative vs. quantitative microscopy. *Engineering Geology*, 187, 1–9.
- Stanton, T. E. (1940). Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. In *American Society of Civil Engineers* (Vol. 66). New York, 1781–1811.
- Stark, D. (1991). The moisture condition of field concrete exhibiting alkali-silica reactivity. *2nd CANMET/ACI Conference on Durability of Concrete*. Montréal, Canada.
- Stark, D., & Bhatti, M. S. Y. (1986). Alkali-silica reactivity: effect of alkali in aggregate on expansion. In V. H. Dodson (Ed.), *Alkalies in concrete*. Philadelphie, États-Unis: American Society for Testing and Materials, p.16-30.
- Stark, D. C. (1992). Lithium salt admixtures - An alternative method to prevent expansive alkali-silica reactivity. *9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Londres, Royaume-Uni.
- Stark, D., Morgan, B., Okamoto, P., & Diamond, S. (1993). Eliminating or minimizing alkali-silica reactivity - SHRP-C-343. Washington, États-Unis.
- Stephan, T. (2001). TOF-SIMS in cosmochemistry. *Planetary and Space Science*, 49(9), 859–906.
- Stokes, D. B. (2012). Lithium-based concrete admixtures for controlling alkali-silica reactions with enhanced set-time control. **Brevet**. WO 2013/006662. États-Unis.
- Stokes, D. B., & Foltz, G. E. (1996). Lithium bearing ores in concrete and cement. **Brevet**. WO 1998/022408. États-Unis.
- Stokes, D. B., Foltz, G. E., & Manissero, C. E. (1996a). Cement compositions for controlling alkali-silica reactions in concrete and processes for making same. **Brevet**. WO 1997/009281. États-Unis.
- Stokes, D. B., Foltz, G. E., & Manissero, C. E. (1996b). Concrete compositions and processes for controlling alkali-silica reaction in same. **Brevet**. WO 1997/009282. États-Unis.
- Struble, L. J., & Diamond, S. (1981). Swelling properties of synthetic alkali silica gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(11), 652–655.

- Styron, R. W. (2002). Fly ash composition for use in concrete mix. **Brevet.** WO 2003/000615. États-Unis.
- Sun, G. K., Young, J. F., & Kirkpatrick, R. J. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*, 36(1), 18–29.
- Szu, S.-P., Greenblatt, M., & Klein, L. C. (1990). X-ray diffraction and ^{29}Si NMR study of polymerized and infiltrated lithium silicate gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 124, 91–100.
- Tambelli, C. E., Schneider, J. F., Hasparyk, N. P., & Monteiro, P. J. . (2006). Study of the structure of alkali-silica reaction gel by high-resolution NMR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3429–3436.
- Tang, M.-S., Ye, Y.-F., Yuan, M.-Q., & Zhen, S.-H. (1983). The preventive effect of mineral admixtures on alkali-silica reaction and its mechanism. *Cement and Concrete Research*, 13, 171–176.
- Thomas, M. (2011). The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1224–1231.
- Thomas, M. D. A., Fournier, B., Folliard, K. J., Ideker, J. H., & Resendez, Y. (2007). The use of lithium to prevent or mitigate alkali-silica reaction in concrete pavements and structures - FHWA-HRT-06-133.
- Thomas, M. D. A., Hooper, R., & Stokes, D. (2000). Use of lithium-containing compounds to control expansion in concrete due to alkali-silica reaction. *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*. Québec, Canada.
- Thomas, M., Dunster, A., Nixon, P., & Blackwell, B. (2011). Effect of fly ash on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction - Exposure site studies. *Cement and Concrete Composites*, 33(3), 359–367.
- Thomas, M., Fournier, B., Folliard, K., Ideker, J., & Shehata, M. (2006). Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*, 36(10), 1842–1856.
- Thomson, M. L., & Grattan-Bellew, P. E. (1993). Anatomy of a porphyroblastic schist: Alkali-silica reactivity. *Engineering Geology*, 35, 81–91.
- Tremblay, C. (2012). *Utilisation du lithium pour contrer la RAS dans le béton: efficacité face aux granulats réactifs canadiens, mécanismes de réaction et essais accélérés d'évaluation. Thèse.* Université de Laval, Québec, Canada.
- Tremblay, C., Bérubé, M. A., Fournier, B., Thomas, M. D., & Folliard, K. J. (2010). Experimental investigation of the mechanisms by which LiNO_3 is effective against ASR. *Cement and Concrete Research*, 40(4), 583–597.
- Urhan, S. (1987). Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 1: Interpretation of published results and an hypothesis concerning the mechanism. *Cement and Concrete Research*, 17(1), 141–152.
- van Aardt, J. H. P., & Visser, S. (1977a). Formation of hydrogarnets: calcium hydroxide attack on clays and feldspars. *Cement and Concrete Research*, 7, 39–44.
- van Aardt, J. H. P., & Visser, S. (1977b). Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: possible relevance to cement-aggregate reactions. *Cement and Concrete Research*, 7, 643–648.

- van Aardt, J. H. P., & Visser, S. (1978). Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and of $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at various temperatures with feldspars in aggregates used for concrete making. *Cement and Concrete Research*, 8, 677–682.
- Velasco-Torres, A., Alaejos, P., & Soriano, J. (2010). Comparative study of the alkali-silica reaction (ASR) in granitic aggregates. *Estudios Geológicos*, 66(1), 105–114.
- Wakizaka, Y. (2000). Alkali – silica reactivity of Japanese rocks. *Engineering Geology*, 56, 211–221.
- Wang, H., & Gillott, J. E. (1991). Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 21(4), 647–654.
- Wang, W. C., Liu, C. C., & Lee, C. (2013). Reaction between alkaline metal ions and ASR reactive aggregate and behavior of Na^+ and K^+ in cement paste replaced by Li^+ . *Journal of Civil Engineering and Architecture*, 7(9), 1056–1062.
- Wang, Y., Yu, G., Deng, M., Tang, M., & Lu, D. (2008). The use of thermodynamic analysis in assessing alkali contribution by alkaline minerals in concrete. *Cement and Concrete Composites*, 30(4), 353–359.
- Wei, F., Lan, X., Lv, Y., & Xu, Z. (2006). Effect of pozzolanic reaction products on alkali-silica reaction. *Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition*, 21(3), 168–171.
- Wenk, H.-R., Monteiro, P. J. M., & Shomglin, K. (2008). Relationship between aggregate microstructure and mortar expansion. A case study of deformed granitic rocks from the Santa Rosa mylonite zone. *Journal of Materials Science*, 43(4), 1278–1285.
- West, G. (1996). *Alkali-aggregate reaction in concrete roads and bridges*. Thomas Telford Publications.
- Wigum, B. J. (1995). Examination of microstructural features of Norwegian cataclastic rocks and their use for predicting alkali-reactivity in concrete. *Engineering Geology*, 40(3–4), 195–214.
- Wijnen, P. W. J. G., Beelen, T. P. M., de Haan, J. W., Rummens, C. P. J., van de Ven, L. J. M., & van Santen, R. A. (1989). Silica gel dissolution in aqueous alkali metal hydroxides studied by ^{29}Si -NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 109, 85–94.
- Xu, G. J. Z., Watt, D. F., & Hudec, P. P. (1995). Effectiveness of mineral admixtures in reducing ASR expansion. *Cement and Concrete Research*, 25(6), 1225–1236.
- Yaziciogly, B., & Tytgat, J. (2011). Lithium-bearing slag as aggregate in concrete. **Brevet.** WO 2011/141297. Belgique.
- Yıldırım, K., & Sümer, M. (2014). Comparative analysis of fly ash effect with three different method in mortars that are exposed to alkali silica reaction. *Composites: Part B*, 61, 110–115.
- Zhang, C., Wang, A., Tang, M., Wu, B., & Zhang, N. (1999). Influence of aggregate size and aggregate size grading on ASR expansion. *Cement and Concrete Research*, 29(9), 1393–1396.
- Ziemann, S., Weil, M., & Schebek, L. (2012). Tracing the fate of lithium - The development of a material flow model. *Resources, Conservation and Recycling*, 63, 26–34.

ANNEXES

ANNEXE 1

Concentration en lithium et sodium des solutions alcalines utilisées dans les essais en milieu réactionnel modèle et rapports Li/Na correspondants, pour LiOH, LiNO₃, LiCl, Li₂CO₃ et Li₂SO₄.

➤ *LiOH :*

Li/Na	Concentration en lithium (en mol/l)	Concentration en sodium (en mol/l)
0	0	0,79
0,18	0,12	0,67
0,33	0,20	0,59
0,38	0,22	0,57
0,43	0,24	0,55
0,54	0,28	0,51
0,67	0,32	0,47

➤ *LiNO₃ et LiCl :*

Li/Na	Concentration en lithium (en mol/l)	Concentration en sodium (en mol/l)
0	0	0,79
0,19	0,15	0,79
0,25	0,20	0,79
0,32	0,25	0,79
0,38	0,30	0,79
0,44	0,35	0,79
0,51	0,40	0,79
0,63	0,50	0,79

➤ Li_2CO_3 et Li_2SO_4 :

Li/Na	Concentration en lithium (en mol/l)	Concentration en sodium (en mol/l)
0	0	0,79
0,13	0,10	0,79
0,19	0,15	0,79
0,25	0,20	0,79
0,32	0,25	0,79
0,38	0,30	0,79
0,44	0,35	0,79
0,51	0,40	0,79
0,63	0,50	0,79

ANNEXE 2

Quantités de matière de lithium et de sodium apportées par la solution de gâchage et rapports Li/Na^a et $Li/Na_{\text{éq}}^b$ correspondants pour les essais sur micro-mortier.

$Li/Na_{\text{éq}}$	Li/Na	n_{Na} (en mol)	n_{Li} (en mol)
0	0	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0
0,03	0,05	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
0,07	0,1	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
0,10	0,15	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
0,13	0,2	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
0,20	0,3	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
0,25	0,4	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
0,31	0,5	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
0,41	0,7	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

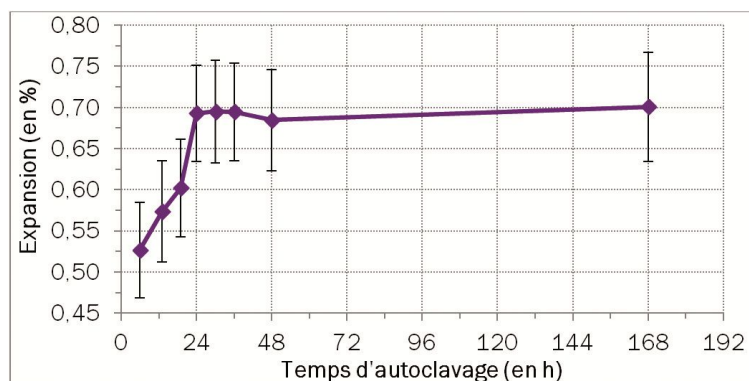
^a Rapports élémentaires de lithium et sodium apportés par la solution de gâchage.

^b Rapports élémentaires de lithium apporté par la solution de gâchage et de sodium équivalent dont une part est apportée par la solution de gâchage et l'autre part est apportée par le ciment (sous forme de sodium et de potassium).

ANNEXES

ANNEXE 3

Évolution de l'allongement relatif en fonction du temps pour des micro-mortiers de formulation $Li/Na_{\text{éq}}=0$



ANNEXE 4

Quantités de matière de lithium et de sodium apportées par la solution de gâchage et rapports Li/Na^a et $Li/Na_{\text{éq}}^b$ correspondants pour les séries de mortier C-2,8%, T-2,8% et P-2,8%.

Granulat	$Li/Na_{\text{éq}}$	Li/Na	n_{Na} (en mol)	n_{Li} (en mol)
C	0	0	0,39	0
C	0,03	0,05	0,37	0,02
C	0,13	0,20	0,32	0,06
C	0,20	0,30	0,30	0,09
C T P	0,25	0,40	0,28	0,11
C T	0,31	0,50	0,26	0,13
T	0,36	0,60	0,24	0,15
C T P	0,41	0,70	0,23	0,16
P	0,48	0,85	0,21	0,18
C P	0,55	1,00	0,19	0,19
T P	0,74	1,50	0,16	0,23
T	0,90	2,00	0,13	0,26
T	1,00	2,40	0,11	0,27

^a Rapports élémentaires de lithium et sodium apportés par la solution de gâchage.

^b Rapports élémentaires de lithium apporté par la solution de gâchage et de sodium équivalent dont une part est apportée par la solution de gâchage et l'autre part est apportée par le ciment (sous forme de sodium et de potassium).

ANNEXE 5

Quantités de matière de lithium et de sodium apportées par la solution de gâchage et rapports Li/Na^a et $\text{Li/Na}_{\text{éq}}^b$ correspondants pour les essais sur mortiers permettant d'évaluer l'influence de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{éq}}$ sur l'efficacité du lithium pour le silex C.

➤ C-2,4% :

$\text{Li/Na}_{\text{éq}}$	Li/Na	n_{Na} (en mol)	n_{Li} (en mol)
0	0	0,31	0
0,03	0,05	0,29	0,02
0,13	0,22	0,25	0,05
0,20	0,33	0,23	0,08
0,25	0,45	0,21	0,09
0,31	0,56	0,20	0,11
0,41	0,80	0,17	0,14

➤ C-2,0% :

$\text{Li/Na}_{\text{éq}}$	Li/Na	n_{Na} (en mol)	n_{Li} (en mol)
0	0	0,23	0
0,03	0,06	0,22	0,01
0,13	0,25	0,18	0,05
0,20	0,39	0,16	0,06
0,25	0,53	0,15	0,08
0,31	0,67	0,14	0,09

➤ C-1,8% :

$\text{Li/Na}_{\text{éq}}$	Li/Na	n_{Na} (en mol)	n_{Li} (en mol)
0	0	0,19	0
0,03	0,07	0,18	0,01
0,13	0,28	0,15	0,04
0,20	0,43	0,13	0,06

^a Rapports élémentaires de lithium et sodium apportés par la solution de gâchage.

^b Rapports élémentaires de lithium apporté par la solution de gâchage et de sodium équivalent dont une part est apportée par la solution de gâchage et l'autre part est apportée par le ciment (sous forme de sodium et de potassium).

ANNEXES

➤ C-1,6% :

Li/Na _{éq}	Li/Na	n _{Na} (en mol)	n _{Li} (en mol)
0	0	0,15	0

➤ C-1,5% :

Li/Na _{éq}	Li/Na	n _{Na} (en mol)	n _{Li} (en mol)
0	0	0,13	0

ANNEXE 6

Compositions chimiques en ppm des éléments mineurs présents dans les scories F et G obtenues par ICP-MS.

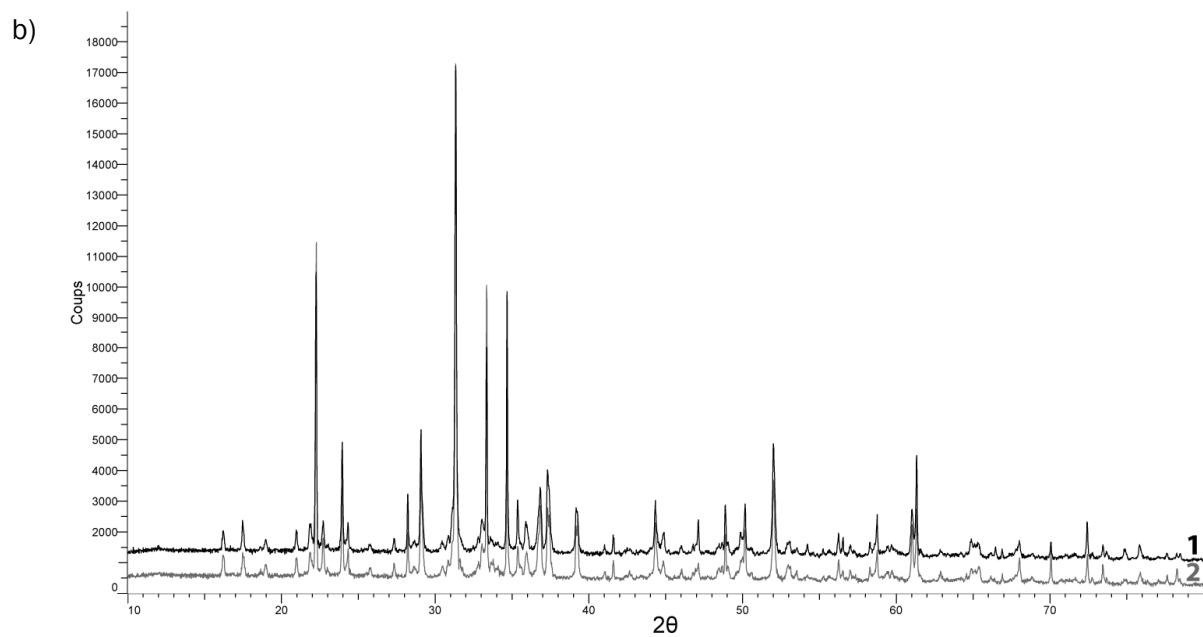
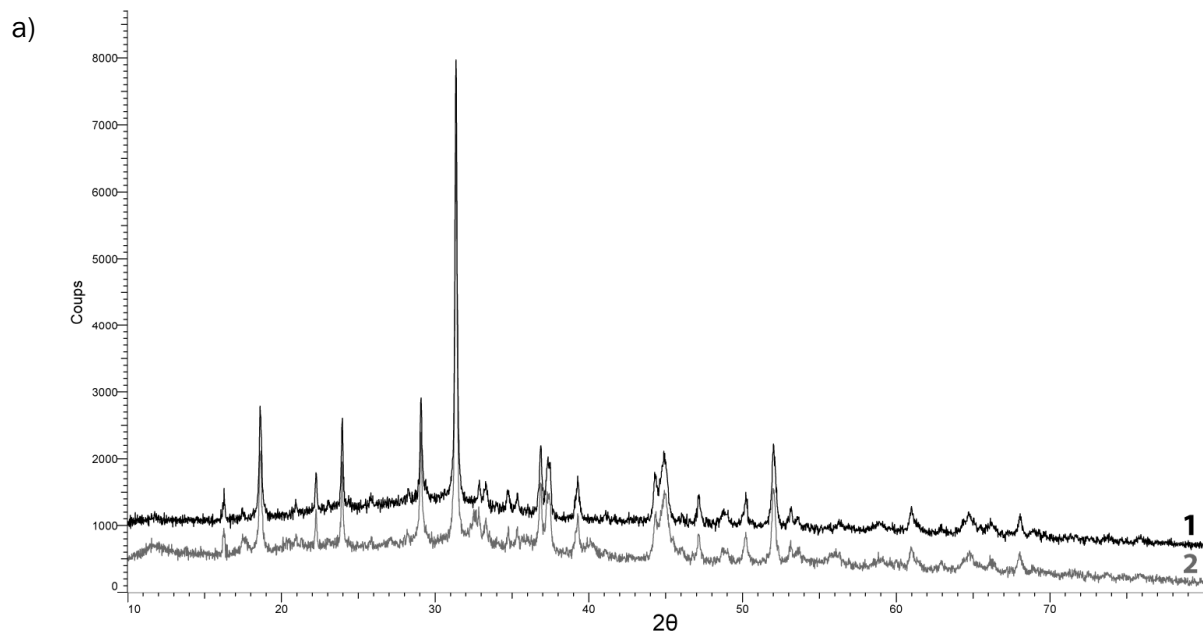
Éléments	Scorie F	Scorie G
As	12	321
Ba	580	631
Be	4,1	4,2
Bi	1,2	23,8
Cd	0,61	0,49
Ce	5170	5353
Co	3315	3847
Cr	3115	3191
Cs	< L.D. ^a	< L.D.
Cu	929	2745
Dy	15	16
Er	11	11
Eu	0,09	0,09
Ga	39	39
Gd	7,0	5,2
Ge	6,9	17
Hf	13	13
Ho	0,43	0,44
In	0,10	1,5
La	7828	8104
Lu	0,11	0,11
Mo	2,47	3,0

Éléments	Scorie F	Scorie G
Nb	6,5	6,6
Nd	2584	2675
Ni	437	724
Pb	43	3477
Pr	1160	1202
Rb	< L.D.	1,1
Sc	6,9	6,8
Sb	2,7	221
Sm	17	17
Sn	19	173
Sr	208	220
Ta	8,4	8,9
Tb	3,7	3,8
Th	0,81	0,85
Tm	0,07	0,07
U	1,4	1,4
V	24	25
W	159	159
Y	142	146
Yb	1,6	1,6
Zn	87	203
Zr	522	540

^a « <L.D. » comprendre : inférieur aux limites de détection.

ANNEXE 7

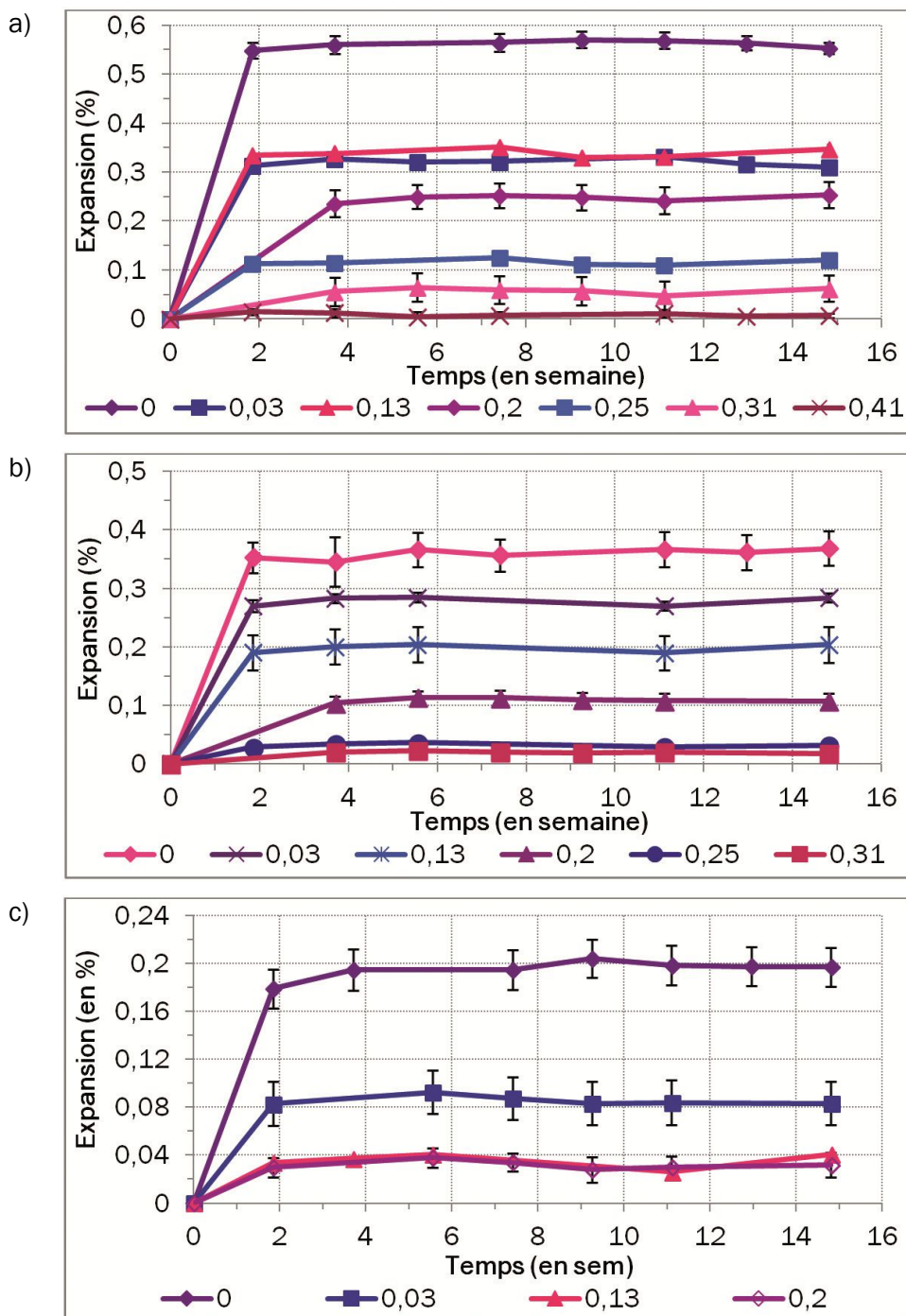
Diffractogrammes des scories a) F et b) G avant lixiviation (1) et après 48h de lixiviation (2).



ANNEXE 8

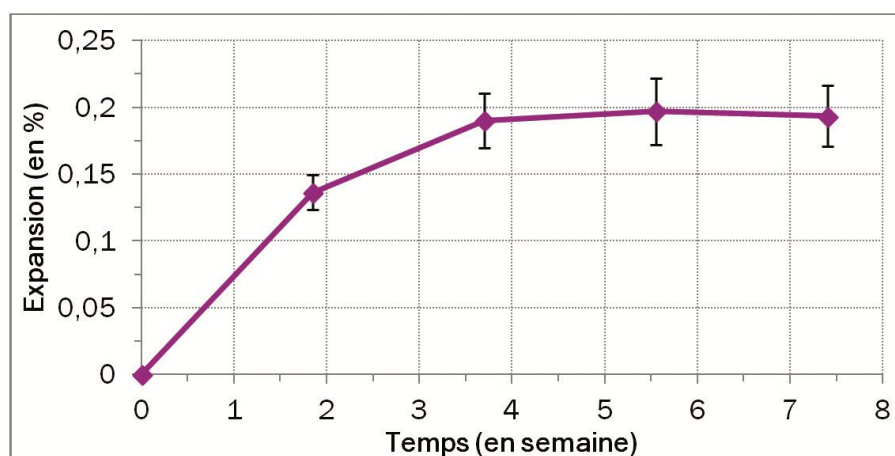
Courbes d'expansion en fonction du temps des séries d'éprouvettes a) C-2,4%, b) C-2,0% et c) C-1,8%.

Les cinétiques d'expansion sont inchangées par l'ajout de lithium et l'asymptote d'expansion est atteinte à deux semaines environ pour toutes les formulations de toutes les séries d'éprouvettes.



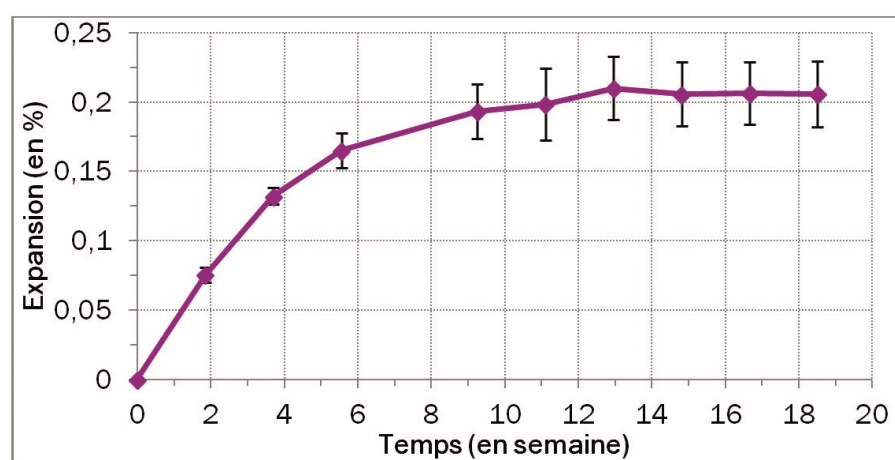
ANNEXE 9

Expansion en fonction du temps de la formulation T-1,4%, $Li/Na_{\text{éq}}=0$.



ANNEXE 10

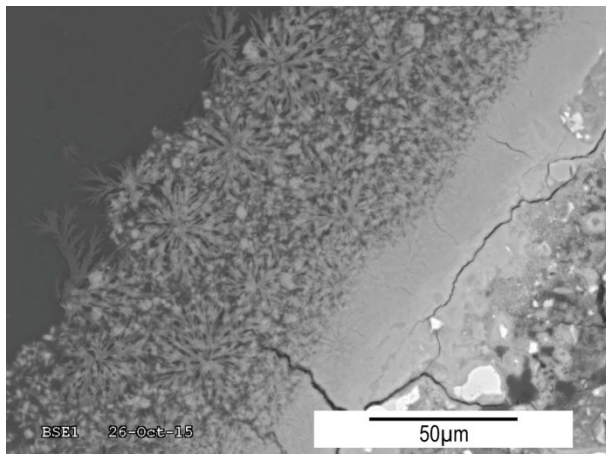
Expansion en fonction du temps de la formulation P-1,6%, $Li/Na_{\text{éq}}=0$.



ANNEXE 11

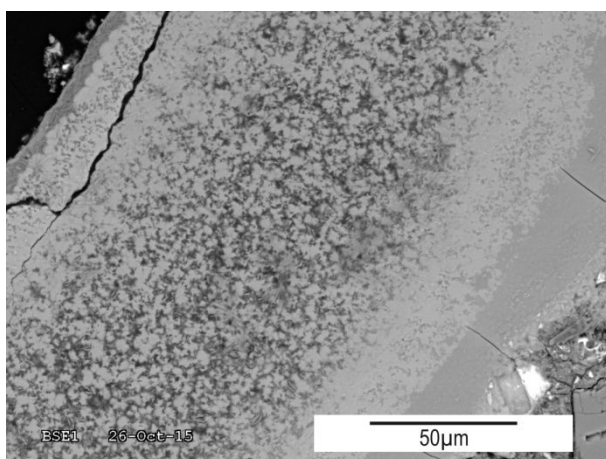
Textures observées pour des produits de réaction multicouches contenus dans des porosités de la formulation de mortier de référence sans lithium (C-2,8% - Li/Na_{éq}=0).

a)



La couche de produit se situant à l'interface avec la pâte de ciment présente un aspect lisse, tandis que le produit situé côté porosité est texturé. Ce dernier semble contenir des cristaux présentant des ramifications, ce qui laisse penser à une croissance dendritique de ces produits, certainement au contact de la solution interstitielle.

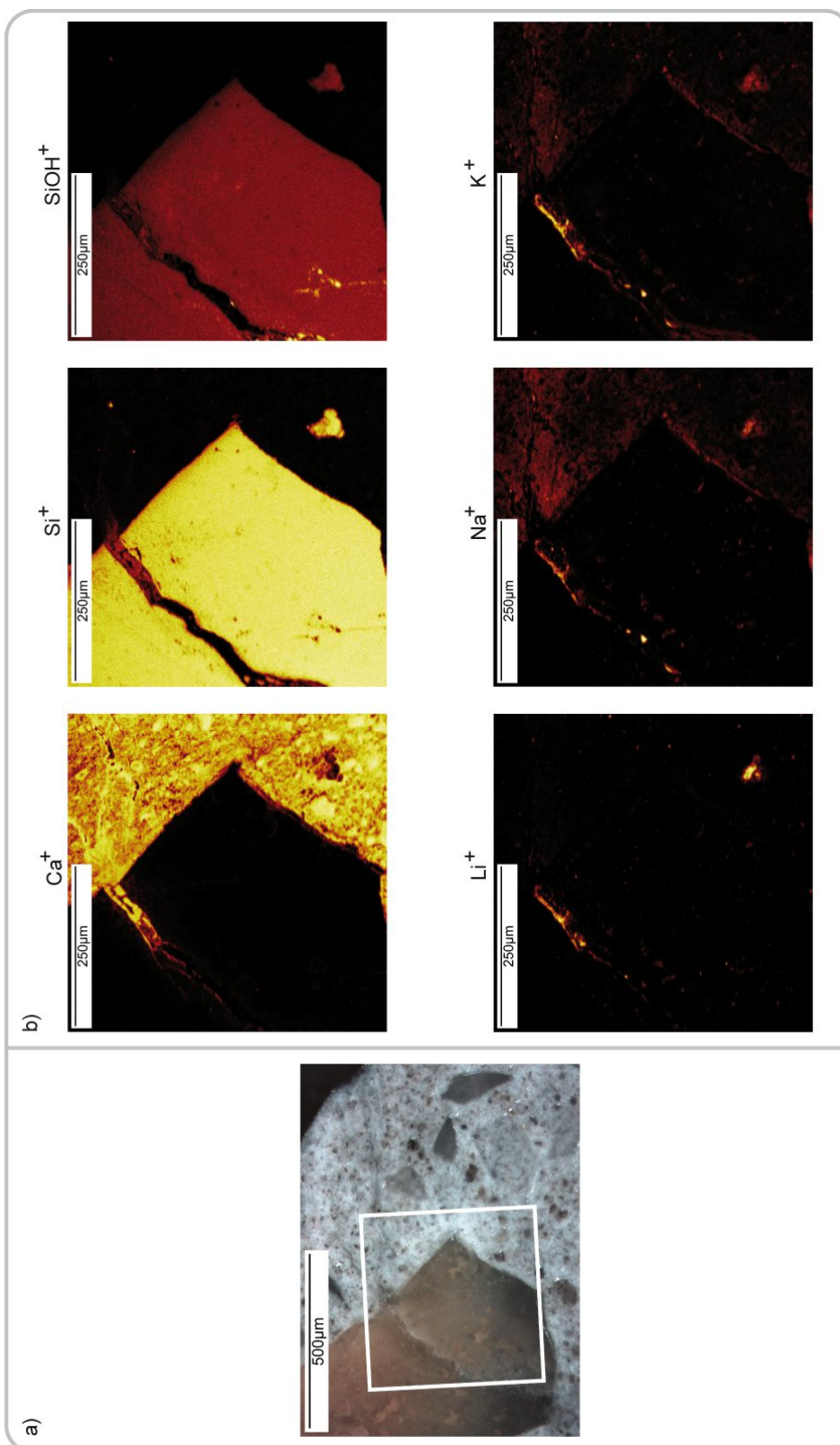
b)



La couche de produit se situant à l'interface avec la pâte de ciment est ici encore lisse, tandis que la couche de produit située du côté de la porosité présente un aspect texturé.

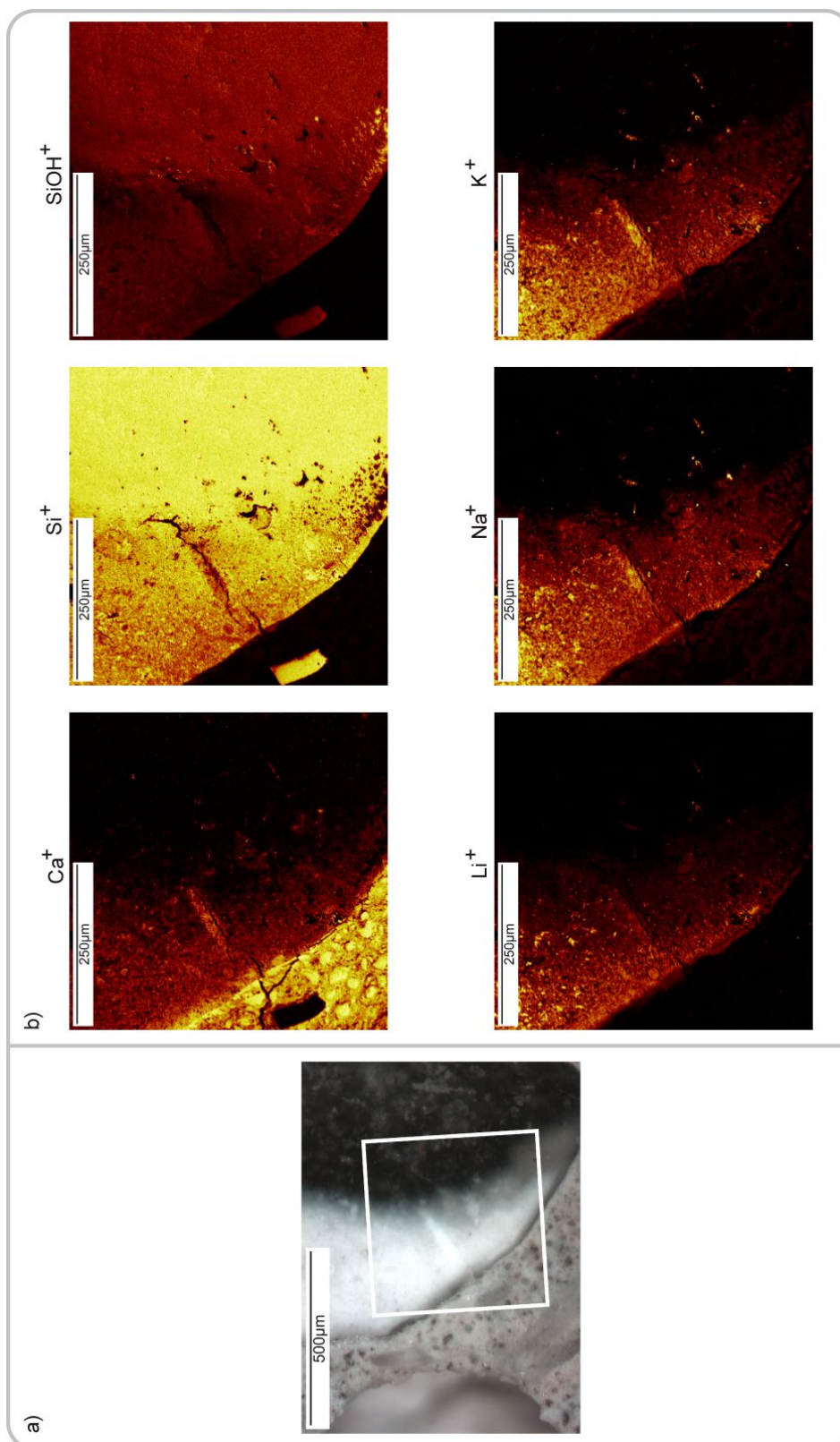
ANNEXE 12

Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS d'un produit remplissant une fissure intra-granulaire dans la formulation expansive contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{éq}}=0,25$).



ANNEXE 13

Clichés réalisés a) à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (cadre) et b) en ToF-SIMS d'un front de réaction observé dans la formulation inhibée contenant du lithium (C-2,8% - $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,41$).



Titre : Inhibition de la réaction alcali-silice par le lithium: efficacité en milieu modèle et en matrice cimentaire et compréhension des mécanismes d'inhibition

Résumé :

La réaction alcali-silice (RAS) est une réaction de dégradation des bétons. Le lithium est connu pour ses qualités d'inhibiteur de la RAS, malheureusement les quantités nécessaires à l'inhibition sont variables et les mécanismes par lesquels il agit sont encore mal connus. Les travaux menés au cours de cette thèse ont pour but d'évaluer l'efficacité du lithium à inhiber la RAS, ainsi que d'améliorer la compréhension de ses mécanismes d'action.

L'efficacité de cinq composés de lithium a tout d'abord été évaluée en milieu modèle (milieu simplifié simulant la RAS), à l'aide d'un granulat réactif : le silex. Le suivi de paramètres physico-chimiques traduisant l'altération de la silice avec l'ajout de lithium a révélé que l'inhibition de la RAS n'évolue pas de manière linéaire avec la quantité de lithium introduite (effet seuil) et que le contre-ion accompagnant le lithium n'a pas d'effets sur l'inhibition.

Le suivi de l'expansion d'éprouvettes de mortier contenant différentes quantités de LiOH pour trois granulats différents a également révélé la présence d'un effet seuil à l'efficacité du lithium. Afin de valoriser des déchets industriels, deux scories lithinifères ont été employées dans des mortiers et l'une d'elles s'est avérée capable d'inhiber la RAS par son contenu en lithium.

Pour améliorer la compréhension des mécanismes d'inhibition, des éprouvettes de mortier dopées en LiOH ont été caractérisées par des techniques permettant de détecter le lithium telles que la ToF-SIMS. Celle-ci a révélé la présence du lithium au cœur des grains de silex dans une formulation inhibée, suggérant ainsi que le lithium inhibe la RAS en accroissant la stabilité de la silice réactive.

Mots-clefs : Réaction alcali-silice ; Lithium ; Inhibition ; Mortier ; Milieu modèle ; ToF-SIMS ; LA-ICP-MS ; RMN

Title : Inhibition of the alkali-silica reaction by lithium: efficiency in model reactors and mortars and understanding of the inhibition mechanisms

Abstract :

Alkali-silica reaction (ASR) is a deleterious reaction taking place in concrete. Lithium is known to inhibit ASR, unfortunately the quantities of lithium required to enable inhibition fluctuate with the experimental conditions and the materials tested and the mechanisms by which this element inhibits ASR are not fully understood. The study presented in this report has two goals : assessing the quantities of lithium required to inhibit ASR and improving the understanding of the inhibition mechanisms.

The influence of different lithium compounds on the inhibition of ASR was studied using model reactors (concrete sub-system simulating ASR) containing a reactive flint aggregate. The degradation of silica due to ASR was assessed by different chemical and physical reaction degrees. The results led to the following conclusions: the inhibition of ASR by lithium ions evolves nonlinearly with the quantity of lithium (threshold effect) and the counter-ion accompanying the lithium does not have a significant influence on ASR inhibition.

The expansive behaviour of three different aggregates in mortars containing LiOH also displayed the threshold effect observed previously. In order to recycle industrial waste, two lithium-containing slags were used in mortar bars and one of them happened to be effective to inhibit ASR.

Finally, to improve the understanding of ASR inhibition, mortar bars containing LiOH were analysed by techniques capable of detecting lithium such as ToF-SIMS. The latter revealed the presence of lithium within flint particles in a non-expansive bar, which suggests that lithium inhibits ASR by stabilising reactive silica.

Keywords : Alkali-silica reaction ; Lithium ; Inhibition ; Mortar ; Model reactor ; ToF-SIMS ; LA-ICP-MS ; RMN