

N°: 2802

**THESE**

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

**Discipline : Instrumentation et Analyses Avancées**

*Présentée par*

**David BULTEEL**

le 23 octobre 2000

**Titre :**

**QUANTIFICATION DE LA REACTION ALCALI-SILICE :  
APPLICATION A UN SILEX DU NORD DE LA FRANCE**

**JURY :**

**M. GARCIA-DIAZ**

**M. GUILHOT**

**M. HORNAIN**

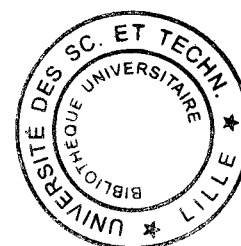
**M. HUVENNE**

**Mme MORANVILLE-REGOURD (rapporteur)**

**M. SIWAK (président)**

**M. VERNET**

**Mme ZANNI (rapporteur)**



**Laboratoire d'accueil : Département Génie Civil de l'Ecole des Mines de DOUAI**

**Thèse cofinancée par les sociétés NORPAC et CEMENTS D'OBourg**



## **REMERCIEMENTS**

Cette thèse a été réalisée au laboratoire Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai et a été cofinancée par les sociétés NORPAC et Ciments d'OBOURG représentées respectivement par Messieurs DAVID et VECOVEN que je remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier l'Ecole des Mines de Douai et Monsieur SIWAK, responsable du département Génie Civil et directeur de cette thèse, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et donné les moyens nécessaires pour réaliser ce travail.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Monsieur Eric GARCIA-DIAZ, enseignant-chercheur à l'Ecole des Mines de Douai, pour la qualité de son encadrement, pour ses conseils et son soutien, grâce auquel j'ai pu mener à bien cette étude. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui (comme quoi un aveyronnais et un nordiste peuvent cohabiter !).

Je suis très reconnaissant à Mesdames MORANVILLE-REGOURD et ZANNI de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse et pour l'attention qu'elles ont porté à ce mémoire.

Que Monsieur VERNET trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour avoir participé au jury et surtout pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que pour ses précieux conseils et encouragements.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs GUILHOT, HORNAIN et HUVENNE pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie très vivement pour leur contribution à cette thèse toutes les personnes des différents laboratoires avec qui j'ai eu la chance de travailler. Il s'agit de :

- Madame ZANNI et son équipe de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris,
- Messieurs HORNAIN et RAFAI du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux,
- Messieurs DURR (à qui je souhaite une longue et heureuse retraite) et KHOUCHAF du laboratoire Analyses Physiques de l'Ecole des Mines de Douai,
- Messieurs GUILLERMO, GALLOO et PLAISANCE ainsi que Bruno, Daniel, Dominique et toute l'équipe du laboratoire Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai.

Mes remerciements vont tout naturellement à l'ensemble du personnel du département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai avec des mentions spéciales pour Patrick DEGRUGILLIERS, Michel BODDELE et Christiane COLLART pour leur participation à ce travail, un clin d'œil tout particulier à Patrick FOURCY mon copain de promotion et ami de galère et à Jérémie RICHE (excellent éditorialiste et chamailleur de première) à qui je souhaite bon courage et tous mes vœux de réussite pour sa thèse (au sujet passionnant puisqu'il s'agit de la réaction alcali-silice), un grand merci à Caroline, les deux Guillaume, François, Christophe, Sylvain, Catherine, Annabella, Noredine, Nadine, Rosine, Vincent, Franck, Antoine, Dimitri, Erwan pour la bonne ambiance au labo (mais que cela ne vous dispense pas de tenir en ordre la salle chimie !...). Je profite également de l'occasion pour faire un petit coucou à Albert BOCHEUX.

Pour finir, je tiens à exprimer mes remerciements les plus chers à mes parents, ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant ces années et sans lesquels je n'aurais pu réaliser cette thèse.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>15</b>
1.1. Introduction.....	16
1.2. Principaux facteurs nécessaires à la réaction.....	18
1.2.1. Les granulats.....	18
1.2.1.1. Facteurs liés à la structure.....	18
1.2.1.2. Facteurs liés à la texture.....	20
1.2.2. La solution interstitielle.....	20
1.2.2.1. Influence de l'eau.....	20
1.2.2.2. Influence de l'alcalinité de la solution interstitielle.....	21
1.2.3. La pâte de ciment.....	23
1.2.3.1. Influence de la microstructure.....	23
1.2.3.2. Influence de la composition chimique.....	23
1.3. Principaux modèles du mécanisme réactionnel.....	24
1.3.1. Processus topochimique.....	25
1.3.1.1. Modèle de Dent-Glasser et Katahoka.....	25
1.3.1.2. Modèle de Poole.....	27
1.3.1.3. Modèle de Chatterji et al.....	29
1.3.1.4. Modèle de Wang et Gillott.....	29
1.3.2. Processus de dissolution-précipitation.....	33
1.3.2.1. Modèle de Dron.....	33
1.4. Principales théories expliquant l'origine du gonflement.....	34
1.4.1. Théorie de la pression osmotique ou de la pression d'imbibition.....	34
1.4.2. Théorie de la diffusion des ions.....	35
1.4.3. Théorie de la pression de cristallisation.....	35
1.4.4. Théorie de la dissipation du gel.....	36

1.4.5. Théorie de la double couche électronique.....	36
1.4.6. Théorie du gonflement des corps poreux.....	37
1.5. L'effet de pessimum.....	38
1.6. Conclusion.....	42
<b>CHAPITRE 2 : Le silix retenu.....</b>	<b>45</b>
2.1. Introduction.....	46
2.2. Caractérisation du granulat.....	47
2.2.1. Composition chimique.....	47
2.2.2. Analyse pétrographique.....	47
2.2.3. Analyse structurale.....	53
2.2.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	53
2.2.3.2. Analyse par RMN du <sup>29</sup> Si du solide.....	55
2.2.3.3. Analyse par thermogravimétrie.....	57
2.2.4. Analyse de la porosité du granulat.....	58
2.3. Essais de comportement du granulat vis-à-vis de la RAS.....	60
2.4. Conclusion.....	62
<b>CHAPITRE 3 : Le milieu réactionnel alcali-silice :du milieu réel au milieu idéal... 63</b>	<b>63</b>
3.1. Introduction.....	64
3.2. Description du milieu réactionnel béton.....	65
3.3. Principales étapes du mécanisme réactionnel.....	66
3.4. Détermination des taux d'avancement de la réaction.....	67
3.5. Description du milieu réactionnel modèle.....	68
3.5.1. Mode opératoire.....	70
3.5.2. Mode de calcul des taux d'avancement.....	73
3.5.3. Incertitude sur les résultats.....	74
3.6. Conclusion.....	75

<b>CHAPITRE 4 : Etude de milieux réactionnels modèles : comparaison entre un milieu riche et pauvre en alcalin.....</b>	<b>77</b>
4.1. Introduction.....	78
4.2. Etude des taux d'avancement de la réaction.....	79
4.2.1. Evolution du taux de dissolution $\alpha$ de la silice.....	79
4.2.1.1. Evolution de la silice dissoute.....	80
4.2.1.2. Caractérisation de la silice en solution.....	83
4.2.2. Evolution du taux de sites actifs formés.....	86
4.2.2.1. Evolution de la fraction molaire $n$ .....	86
4.2.2.2. Evolution de la fraction molaire $n^*$ .....	91
4.3. Caractérisation de la silice dans les phases solides.....	93
4.4. Evolution des réactifs au cours de la réaction.....	97
4.4.1. Evolution de la teneur en chaux.....	97
4.4.2. Evolution de la concentration en ions hydroxyles.....	100
4.4.2.1. Mesure du pH.....	100
4.4.2.2. Mesure de la basicité.....	101
4.4.2.3. Détermination de la concentration en ions hydroxyles.....	102
4.4.2.4. Validation de la méthode de calcul des concentrations en ions hydroxyles et de la proportion de $H_2SiO_4^{2-}$ et $H_3SiO_4^-$ .....	107
4.4.2.5. Evolution de la basicité et de la concentration en ions hydroxyles au cours de la réaction.....	109
4.4.2.6. Influence de la concentration en ions hydroxyles sur le mécanisme.....	112
4.5. Bilan matière.....	114
4.5.1. Phase liquide du milieu réactionnel.....	114
4.5.2. Phases solides du milieu réactionnel.....	115
4.5.2.1. Point sur les taux d'avancement.....	116
4.5.2.2. Quantification des cations mis en jeu.....	117
4.5.2.3. Quantification des ions hydroxyles mis en jeu.....	119
4.5.2.4. Etablissement de la nature des sites actifs.....	123
4.5.2.5. Nature de la silice précipitée.....	130
4.5.2.6. Bilan des charges présentes dans les phases solides.....	138
4.5.3. Proposition d'un scénario sur l'évolution de la RAS à 0,79 mol/l et à 0,1 mol/l à partir du bilan matière.....	139

4.6. Etablissement de relations entre les taux d'avancement et les ions hydroxyles consommés pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin.....	142
4.6.1. Relation entre les taux d'avancement et les ions hydroxyles issus de la solution.....	142
4.6.2. Relation entre les taux d'avancement et les ions hydroxyles issus de la chaux.....	147
4.6.3. Généralisation des relations entre les taux d'avancement et les ions hydroxyles.....	153
4.6.4. Discussion des résultats.....	156
4.6.5. Répartition des différentes formes de sites actifs.....	157
4.7. Conclusion.....	162

**CHAPITRE 5 : Etude cinétique de la réaction alcali-silice..... 167**

5.1. Introduction.....	168
5.2. Etude cinétique de la dissolution.....	169
5.2.1. Interpolation de la relation $\alpha = f(t)$ .....	169
5.2.2. Influence de la concentration en ions hydroxyles sur la loi de vitesse $d\alpha/dt$ ..	172
5.3. Influence de la surface réactionnelle.....	175
5.3.1. Evolution de la fraction molaire $n^*$ .....	175
5.3.2. Evolution du taux de silice dissoute $\alpha$ .....	176
5.3.3. Interprétations des résultats.....	177
5.4. Influence de la température.....	179
5.4.1. Précautions opératoires : rôle des fines de silice.....	179
5.4.2. Impact sur les taux d'avancement de la réaction.....	181
5.4.2.1. Evolution du taux de silice dissoute $\alpha$ .....	181
5.4.2.2. Evolution de la fraction molaire $n$ .....	182
5.4.2.3. Evolution de la fraction molaire $n^*$ .....	183
5.4.3. Détermination de l'énergie d'activation.....	184
5.4.4. Synthèse des résultats.....	186
5.5. Conclusion.....	187



<b>CHAPITRE 6 : Influence du ratio <math>\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}</math> sur la réaction.....</b>	<b>189</b>
6.1. Introduction.....	190
6.2. Evolution du taux de dissolution $\alpha$ de la silice.....	191
6.2.1. Courbe $\alpha = f(t)$ .....	191
6.2.2. Evolution de la silice dissoute.....	192
6.2.2.1. Silice dissoute restant en solution.....	192
6.2.2.2. Silice dissoute précipitant sous forme de C-S-H et/ou C-K-S-H.....	194
6.2.2.3. Caractérisation de la silice en solution.....	195
6.3. Situation vis-à-vis du pessimum.....	196
6.4. Evolution de la fraction molaire $n$ .....	199
6.5. Evolution de la fraction molaire $n^*$ .....	202
6.6. Conclusion.....	203

<b>CHAPITRE 7 : Evolution des propriétés physiques du granulat.....</b>	<b>205</b>
7.1. Introduction.....	206
7.2. Etude pétrographique sur le granulat.....	207
7.2.1. Examen au microscope électronique à balayage en fracture.....	208
7.2.2. Examen sur lames minces au microscope optique en lumière transmise.....	213
7.2.3. Examen sur sections polies au microscope optique en lumière réfléchie.....	218
7.2.4. Examen sur sections polies au microscope électronique à balayage.....	221
7.2.5. Synthèse des observations microscopiques à l'état 2.....	225
7.2.6. Examen sur sections polies au microscope électronique à balayage couplé à un système d'analyse élémentaire.....	227
7.2.7. Synthèse des observations microscopiques à l'état 1.....	234
7.2.8. Conclusion sur les observations microscopiques.....	235
7.3. Evolution cristallographique du granulat.....	236
7.3.1. Conditions opératoires.....	236
7.3.2. Evolution de la cristallinité du granulat durant la réaction alcali-silice.....	237
7.3.3. Conclusion sur l'évolution de la cristallinité du granulat.....	241
7.4. Evolution de la densité absolue du granulat.....	242
7.4.1. Densité absolue du granulat pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.....	242
7.4.2. Densité absolue du granulat pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.....	244

7.4.3. Comparaison de l'évolution de la densité absolue du granulat entre un milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin.....	244
7.4.4. Etablissement d'une relation densité absolue-avancement de la réaction.....	246
7.4.4.1. Hypothèses de calcul.....	246
7.4.4.2. Comparaison avec l'expérience.....	248
7.4.4.2.1. Le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.....	248
7.4.4.2.2. Le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.....	251
7.4.5. Conclusion sur la densité absolue.....	253
7.5. Conclusion.....	254

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>257</b>
---------------------------------	------------

<b>Bibliographie.....</b>	<b>263</b>
---------------------------	------------

<b>Annexe 1 : Notations.....</b>	<b>275</b>
----------------------------------	------------

<b>Annexe 2 : Granulat.....</b>	<b>277</b>
---------------------------------	------------

<b>Annexe 3 : Recueil des données servant au tracé des figures.....</b>	<b>281</b>
---	------------

# INTRODUCTION GENERALE

La réaction alcali-silice (RAS) est un processus physico-chimique de dégradation interne des bétons. Les origines de ces dégradations sont des réactions chimiques se produisant au sein du béton entre les phases siliceuses ou silicatées du granulats, les alcalins contenus dans la solution interstitielle et certains éléments de la pâte de ciment hydraté comme la chaux. Les dégradations se manifestent avec l'apparition de fissures, d'efflorescences, d'exsudats, de cratères... Les conséquences sont le gonflement des bétons et la diminution de leurs caractéristiques mécaniques. Sur les ouvrages (tels que les ponts, les barrages...) les endommagements peuvent apparaître au bout de dix, vingt ou même trente ans.

Depuis quelques années un certain nombre de recommandations dans le domaine de la prévention ont été établies. Grâce à ces recommandations, on est en mesure aujourd'hui de mettre en œuvre des formulations de béton qui ne devraient pas déclencher de réaction alcali-silice destructrice dans les ouvrages. Le problème actuel est la gestion de l'ensemble des ouvrages construits antérieurement à ces recommandations. Avant même d'établir des traitements curatifs pour empêcher le développement de la réaction, il faut pouvoir déceler les ouvrages atteints. Un certain nombre de méthodes de diagnostic existe :

- l'examen pétrographique et de microscopie électronique peut identifier les minéraux réactifs, les granulats altérés et les produits de la réaction comme les gels [*Le Roux, 1991*],
- le test de fluorescence ultraviolet des gels de la réaction alcali-silice où le calcium et les alcalins ont été échangés avec les ions uranyl permettant l'identification de ces gels par microscopie optique [*Guedon et al., 1990*],
- le test de la silice soluble pour tenter de déterminer la quantité de silice dissoute par la réaction [*Deloye et Divet, 1992*].

L'inconvénient de ces méthodes de diagnostics est qu'elles ne sont généralement pas quantitatives. De plus, l'identification spécifique de la réaction alcali-silice dans les ouvrages est souvent difficile. En effet, d'autres causes peuvent entraîner par exemple du gonflement. Le test d'expansion potentiel restant sur les éprouvettes de bétons carottées peut être ainsi faussé par d'autres processus de gonflement comme la formation d'ettringite délétère [Palmer, 1992].

Le but de notre étude est de mieux comprendre le mécanisme réactionnel et de déterminer des variables d'avancement qui soient spécifiques à la réaction alcali-silice. Cette démarche entre dans le cadre du développement d'une méthode de diagnostic quantitative. Celle-ci aura pour objectif d'indiquer si oui ou non un ouvrage est atteint par la réaction alcali-silice et de définir à quel stade d'avancement il se trouve.

Le chapitre 1 de ce mémoire sera consacré à l'étude bibliographique. Nous verrons les principaux composés jugés responsables de la réaction alcali-silice. Nous décrirons les différents mécanismes réactionnels proposés et présenterons les différentes théories avancées pour expliquer l'origine du gonflement. Nous évoquerons également la notion d'effet de pessimum.

Le chapitre 2 présentera les caractéristiques du granulat retenu pour cette étude. Il s'agit d'un silex classé comme granulat potentiellement réactif à effet de pessimum.

Le chapitre 3 détaillera les conditions opératoires utilisées. Nous définirons le milieu réactionnel modèle qui ne comporte pas de matrice cimentaire mais qui est représentatif du milieu réel. Nous définirons également les différents taux d'avancement et paramètres suivis tout au long de la réaction.

Le chapitre 4 traitera à la fois un milieu réactionnel modèle riche et pauvre en alcalin de façon à travailler de part et d'autre du pessimum. Nous suivrons les différents taux d'avancement et paramètres tout au long de la réaction. Nous établirons un bilan matière nous permettant de proposer un scénario sur l'évolution de la réaction. Nous présenterons également des premières relations entre les taux d'avancement et la concentration en ions hydroxydes lors de la réaction.

Le chapitre 5 abordera l'aspect cinétique avec notamment l'influence de la température et l'impact de la surface réactionnelle sur la réaction.

Le chapitre 6 établira l'influence du ratio alcalin/silice sur la réaction alcali-silice.

Le chapitre 7 suivra l'évolution des propriétés physiques du granulat au travers des études pétrographiques et cristallographiques ainsi que de la mesure de la densité absolue.



# **CHAPITRE 1**

## **Etude bibliographique**

## 1.1. Introduction.

Les réactions alcalis-granulats génèrent des désordres dans le béton occasionnant des dégradations au niveau des ouvrages tels que les barrages, les ponts, les routes, les bâtiments... Ces dégradations se manifestent par l'apparition de fissures, d'efflorescences, d'exsudations, de cratères ou de pustules à la surface du béton. Cette réaction a un caractère « gonflant ». En fonction de la gravité de la dégradation, les caractéristiques mécaniques de l'ouvrage sont diminuées pouvant aller jusqu'à la ruine de celui-ci. Une première observation de ces réactions alcalis-granulats a eu lieu aux Etats-Unis en 1940 par Stanton [*Stanton, 1940*]. Depuis, des structures atteintes par ces réactions ont été dénombrées dans un bon nombre de pays. Les réactions alcalis-granulats sont des réactions chimiques hétérogènes se produisant à l'interface solide/liquide entre d'une part certaines phases minérales présentes dans les granulats et la pâte de ciment hydratée et d'autre part les alcalins de la solution interstitielle contenue dans les micropores du béton. Ces réactions présentent la particularité d'être localisées et distribuées de manière aléatoire dans le béton car bien souvent la phase réactive ne constitue qu'une faible partie du granulat. Le comportement global observé ne représente que la moyenne des réactions, ces dernières pouvant se produire à l'échelle locale dans des conditions chimiques éloignées des conditions moyennes [*Couty, 1999*]. Ces réactions peuvent être classées en trois catégories [*Hornain, 1993*] :

- la réaction alcali-silice : elle se produit avec des granulats formés de silice mal cristallisée (opale, calcédoine, cristobalite ...),
- la réaction alcali-silicate : cette réaction est assez semblable à la réaction précédente mais les granulats sont des roches polyminérales à base de silice plus complexe (granite, grès, argile ...),
- la réaction alcali-carbonate : cette réaction est également appelée réaction de dédolomitisation. Elle se produit entre des granulats de types dolomies et les hydroxydes alcalins.

De l'ensemble de ces réactions, nous traiterons plus spécifiquement la réaction alcali-silice. Dans ce chapitre, nous allons expliciter le rôle des principaux acteurs de la réaction :

- le granulat,
- la solution interstitielle,
- la pâte de ciment.



Malgré de très nombreuses publications et onze conférences internationales sur ce sujet, le problème est loin d'être résolu. En effet, des inconnues demeurent dans le mécanisme réactionnel mais surtout c'est le processus de gonflement qui fait l'objet d'un profond désaccord. Issues des différentes familles de pensées, nous présenterons :

- les principaux modèles du mécanisme réactionnel,
- les principales théories expliquant l'origine du gonflement.

Le dernier point abordé dans ce chapitre est l'effet de pessimum observé lors de l'utilisation de certains granulats siliceux comme le silex et pour lequel nous ne disposons toujours pas de modèle explicatif.

## **1.2. Principaux facteurs nécessaires à la réaction.**

### **1.2.1. Les granulats.**

Les granulats les plus souvent mis en cause sont à base de certains minéraux siliceux. La réactivité intrinsèque des granulats est liée :

- aux facteurs de structure,
- aux facteurs de texture.

#### **1.2.1.1. Facteurs liés à la structure.**

Une silice réactive se caractérise par un réseau cristallin désordonné ou par un état amorphe. Les différentes formes de silices réactives sont données par Le Roux [Le Roux, 1991] dans le tableau (1). Les défauts (appelés également silanols : liaison Si-OH) à l'origine des désordres du réseau cristallin constituent des sites préférentiels responsables de l'initiation des processus réactionnels [Adrover, 1995]. Comme le souligne Hornain [Hornain, 1993], plus le réseau du granulat est proche de celui du quartz (moins il a de défauts), moins grands sont les risques de développer la réaction alcali-granulat. En effet, le quartz (sable de Fontainebleau) qui est une silice bien cristallisée ne développe pas la réaction alcali-silice.

Deux autres paramètres déterminants de la réactivité de ces différentes formes de silice sont la longueur  $l$  de la liaison Si-O et l'angle inter-tétraédrique  $\alpha$  de la liaison Si-O-Si [Couty, 1993a, 1993b, 1998, 1999] représentés par la figure (1). Cet angle, qui peut varier entre environ  $120^\circ$  et  $180^\circ$  [Liebau, 1985], détermine l'énergie de la liaison Si-O-Si et par voie de conséquence la réactivité de la silice. Les travaux effectués en RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  confirment la dispersion croissante des angles  $\alpha$  de la liaison Si-O-Si qui passent de  $144,7^\circ \pm 0,7^\circ$  pour le quartz à  $152,6^\circ \pm 6,9^\circ$  pour une opale [Zanni et al., 1996 ; Couty et Fernandez, 1996].

Tableau 1 : Principales roches réactives et des minéraux qui les constituent  
d'après Le Roux [*Le Roux, 1991*].

Roches		Minéraux sensibles en milieu alcalin
MAGMATIQUES	Granites Granodiorites	Quartz à réseau déformé, présentant une extinction ondulante. Minéraux feldspathiques 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, cristobalite, d'opale.
	Obsidiennes Tufs volcaniques Rétinites	Verres riches en silice plus ou moins dévitrifiés souvent microfissurés.
	Gneiss Mica-schistes	Quartz à extinction ondulante. Micro quartz de seconde génération ; joints de grains ouverts, minéraux feldspathiques et micacés altérés.
METAMORPHIQUES	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 microfissurés.
SEDIMENTAIRES	Grès Quartzites	Ciment siliceux mal cristallisé, joints de grains élargis.
	Grauwackes Siltites Schistes quartzeux	Minéraux phylliteux associés. Présence d'opale, de quartz micro-cristallins.
	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.

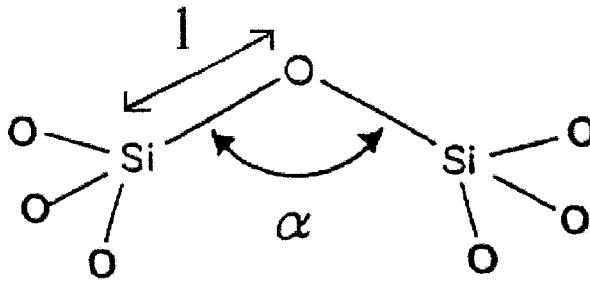


Figure 1 : Représentation d'un pont siloxane entre deux tétraèdres de silice définissant l'angle  $\alpha$  et la longueur  $l$  de la liaison silicium-oxygène.

### **1.2.1.2. Facteurs liés à la texture.**

La réactivité des granulats dépend de la texture présentée par ceux-ci. Les facteurs principaux sont la granularité, la microporosité et la microfissuration. Tous ces facteurs influent sur un paramètre important qui est la surface réactionnelle. En effet, plus le granulat offre de surface d'échange, plus son taux de réaction est grand [Jones, 1989 ; Maso et al., 1992]

### **1.2.2. La solution interstitielle.**

#### **1.2.2.1. Influence de l'eau.**

La phase liquide provient de l'eau de gâchage en excès par rapport à l'eau nécessaire à l'hydratation du ciment. L'eau peut provenir également d'un échange avec le milieu extérieur en fonction de l'humidité relative. En effet, quand l'humidité relative du milieu extérieur est supérieure à l'humidité interne du béton, l'eau pénètre dans celui-ci. Cette eau est distribuée de manière plus ou moins homogène dans les pores, les capillaires et les espaces interfoliaires des silicates de calcium hydratés C-S-H.

L'eau est indispensable à la réaction alcali-silice car en deçà d'une humidité relative de 70-80 % les réactions ont peu de chance de se produire [Hornain, 1993].

### 1.2.2.2. Influence de l'alcalinité de la solution interstitielle.

Les ions hydroxyles et les ions sodium, potassium et calcium sont responsables de la détérioration de la silice réactive et ce d'autant plus que leur concentration est élevée.

Le pH de la solution interstitielle, qui varie en fonction du type de ciment, est de l'ordre de 13,5 dans un ciment Portland. Les concentrations en ions sodium, potassium et sulfates sont élevées face à celle du calcium [Gillott *et al.*, 1973 ; Gillott, 1980 ; Diamond, 1976, 1983, 1989 ; Regourd 1989]. La composition de la phase liquide évolue dans le temps. La figure (2) [Diamond, 1983 sur la base de travaux de Longuet, 1973] montre une évolution croissante des ions potassium et sodium alors que la valeur du calcium diminue légèrement suivant ainsi le produit de solubilité de la chaux  $K_s = [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]$ . La croissance de la concentration en ions hydroxyles entraîne une diminution de la concentration en ions calcium.

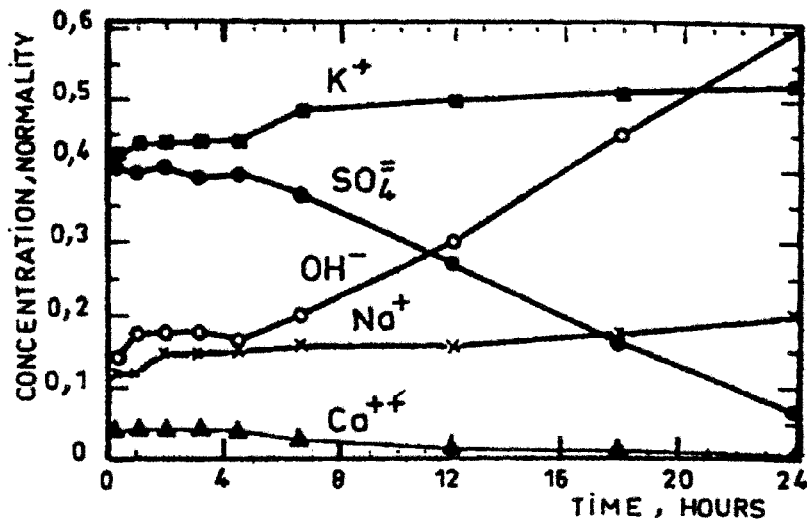
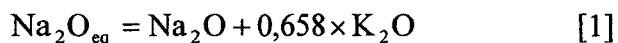


Figure 2 : Evolution jusqu'à 24 heures des concentrations en ions calcium, sodium, potassium, sulfates et hydroxyles dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment Portland d'après Diamond [Diamond, 1983].

La concentration en hydroxydes alcalins dans la solution interstitielle du béton dépend :

- de la teneur en oxydes alcalins du ciment,
- du dosage en ciment,
- du rapport eau sur ciment,
- de la teneur en alcalins que peuvent contenir certains granulats, ajouts minéraux ou adjuvants.

Un ciment Portland libère en moyenne 70 % de ses alcalins exprimés en  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  (équation 1) [Diamond, 1989]. Diamond a montré qu'il existait une relation linéaire entre la concentration en ions hydroxydes et les alcalins totaux du ciment (figure 3). La pente de la droite correspond à une libération de 0,7 mol de  $\text{OH}^-$  par litre et par pour-cent de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  dans le ciment.



Des analyses de la solution interstitielle par Le Roux [Le Roux et al., 1992] montrent que la concentration en alcalins peut chuter très rapidement avec le temps. Ceux-ci sont consommés par les phases solides du type C-K-S-H par exemple. Ils en concluent que plus la solution interstitielle de départ est riche en alcalins, plus la consommation en alcalins par les phases solides est importante.

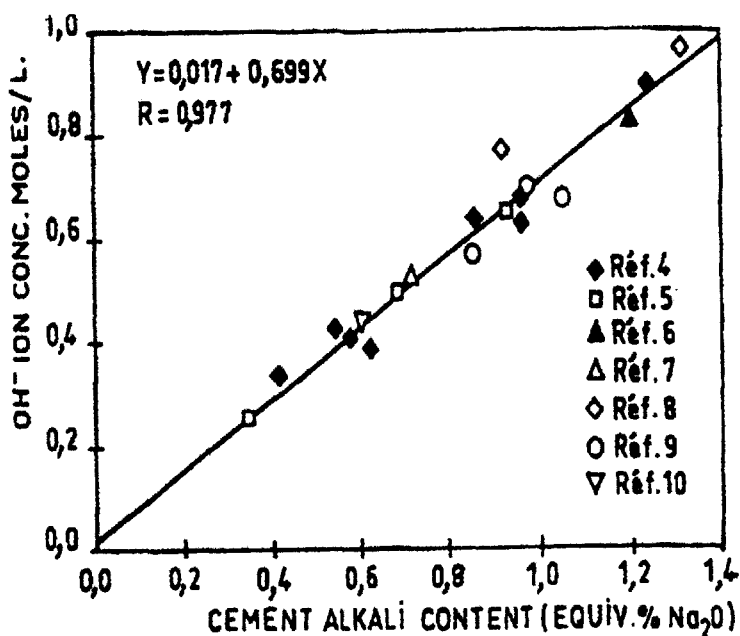


Figure 3 : Relation entre les concentrations en ions hydroxydes à l'équilibre dans la phase liquide interstitielle de mortiers de ciments Portland ( $E/C = 0,5$ ) et la teneur en oxydes alcalins totaux des ciments [Diamond, 1989].

### **1.2.3. La pâte de ciment.**

La pâte de ciment hydratée influe sur la réaction alcali-silice au travers des deux paramètres suivants :

- sa microstructure,
- sa composition chimique.

#### **1.2.3.1. Influence de la microstructure.**

La microstructure dépend de la nature et de la structure des hydrates ainsi que de leur cohésion. La texture de la pâte de ciment hydratée ainsi obtenue se caractérise par une porosité, une distribution spatiale et dimensionnelle des pores ainsi que par la connectivité existante entre ces pores. Cette texture conditionne la perméabilité du matériau et la diffusion des ions de la solution interstitielle contenue dans les pores.

#### **1.2.3.2. Influence de la composition chimique.**

La pâte de ciment hydratée est essentiellement constituée de :

- silicates de calcium hydratés (C-S-H),
- chaux,
- sulfoaluminates et aluminates de calcium hydratés dont la teneur dépend des pourcentages initiaux en  $C_3S$ , en  $C_3A$  et en sulfates dans le ciment,
- oxydes alcalins.

La composition initiale du ciment détermine les proportions de ces différents constituants et la composition de la solution interstitielle.

La teneur en oxydes alcalins est un paramètre déterminant dans la réaction alcali-silice. En effet, ceux-ci sont à l'origine de l'alcalinité de la solution interstitielle comme nous l'avons vu précédemment.

La chaux est un autre paramètre déterminant quoique son rôle soit assez controversé. Cependant, nous pouvons faire le constat suivant [*Chatterji et al., 1986, 1989a ; Wang et Gillott, 1991 ; Davies et Obersholster, 1986 ; Urhan, 1987*] :

- la dissolution de la chaux fournit des ions hydroxydes à la solution régénérant ainsi les ions hydroxydes consommés par la réaction. La chaux joue un rôle de tampon.
- La dissolution de la chaux libère également des ions calcium. Ces ions calcium peuvent participer à la formation de gels silico-calco-alcalins hydratés ou silico-calciques hydratés. Ils permettent également des échanges cationiques avec les ions sodium et potassium. La libération de ces alcalins favorise la réaction alcali-silice.

Le principal point de divergence entre les auteurs se situe sur le rôle de la chaux dans le processus de gonflement. Nous aborderons ce point lors de la présentation des différentes théories expliquant le gonflement (§ 1.4.).

### **1.3. Principaux modèles du mécanisme réactionnel.**

Le mécanisme réactionnel décrit dans la bibliographie présentant un large consensus est l'attaque des ions hydroxydes entraînant :

- l'ionisation des groupements silanols neutralisés ensuite par des contre ions (équations 2 et 3),
- la coupure des ponts siloxanes (équation 4).

Les divergences apparaissent avec le rôle que peuvent jouer les ions calcium et sur la nature du processus chimique : topochimique ou dissolution-précipitation. Les différents modèles qui en découlent conditionnent surtout les différentes théories expliquant le gonflement. Nous présentons donc ci-après ces différents modèles.



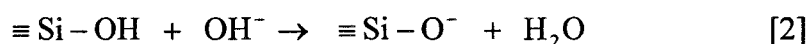
### 1.3.1. Processus topochimique.

Cette notion de réaction dite topochimique indique que la réaction se déroule à l'interface solide-liquide constituée par le granulat et la solution interstitielle. Ce processus ne nécessite pas forcément un passage en solution d'entités provenant du solide à l'issue de la réaction [Larive 1997]. En fait, une partie de la silice altérée par les ions hydroxyles passe en solution.

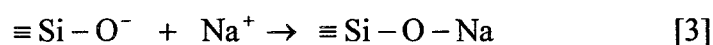
#### 1.3.1.1. Modèle de Dent-Glasser et Kataoka.

Le mécanisme réactionnel proposé par Dent-Glasser et Kataoka [Dent-Glasser et Kataoka, 1981a] pour expliquer l'altération de silices mal cristallisées est le suivant :

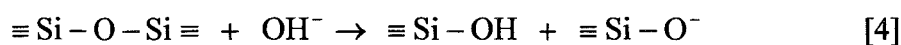
- ionisation des groupements silanols par les ions hydroxyles.



- neutralisation des sites ionisés par les alcalins ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ).



- coupure des ponts siloxanes par les ions hydroxyles.



Les groupements silanols formés par la coupure des ponts siloxanes sont ensuite ionisés par les ions hydroxyles et neutralisés par des contre ions comme le montrent respectivement les deux équations précédentes (2 et 3). La figure (4) illustre le mécanisme réactionnel.

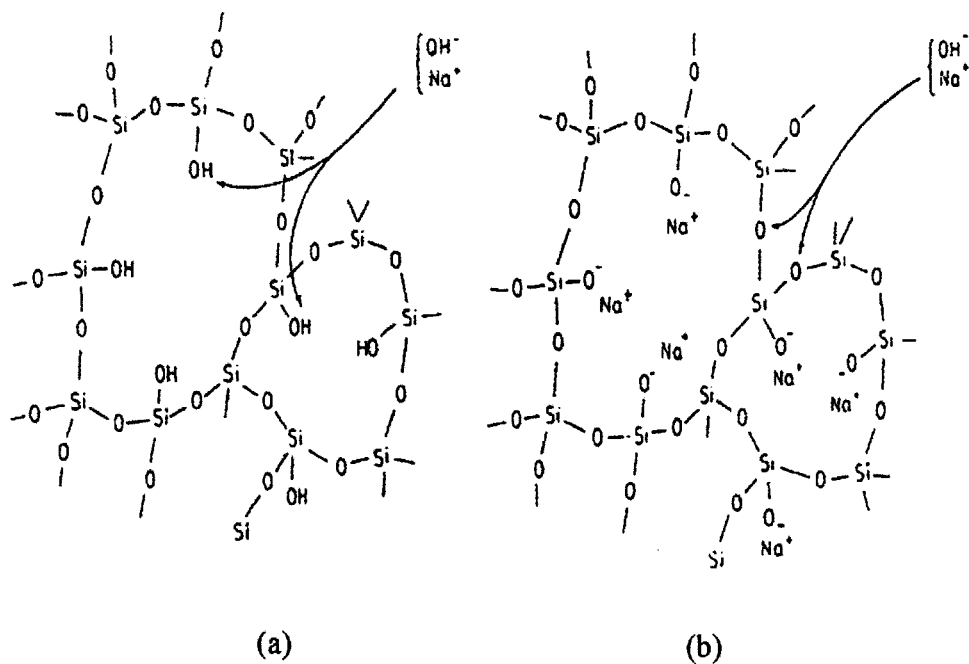


Figure 4 : Schéma réactionnel présenté par Dent-Glasser et Kataoka [Dent-Glasser et Kataoka, 1981a].

- (a) : ionisation des silanols et neutralisation par les alcalins.
- (b) : coupure des ponts siloxanes par les ions hydroxyles.

Si la basicité est suffisante, la coupure des ponts siloxanes se poursuit entraînant une dissolution de la silice.

D'après Dent-Glasser et Kataoka [Dent-Glasser et Kataoka, 1981a], les silanols de la silice résiduelle sont totalement ionisés. Pour Fernandez [Fernandez, 1992] la proportion de silanols ionisée est fonction du pH. Selon lui le degré d'ionisation augmente avec le pH de la solution en équilibre avec le silicagel. A titre d'exemple, un silanol sur quatre est ionisé pour un pH de 10,9 et un silanol sur deux pour un pH de 11,15.

Ces premières étapes sont admises par une très large majorité des auteurs. Notamment, Prince et Perami [Prince et Perami, 1993] ont montré que l'attaque de la silice se faisait bien par les ions hydroxyles. Toutefois, certains comme Wilson [Wilson et al., 1994] attribuent la coupure des ponts siloxanes aux ions alcalins et non aux ions hydroxyles.

Dent-Glasser et Kataoka [Dent-Glasser et Kataoka, 1982] ne font pas intervenir le calcium dans le mécanisme réactionnel.

### **1.3.1.2. Modèle de Poole.**

Le mécanisme proposé par Poole [Poole, 1992] reprend le modèle de Dent-Glasser et Kataoka [Dent-Glasser et Kataoka, 1981a] auquel il ajoute une étape avec l'intervention des ions calcium. Dans son modèle illustré par la figure (5) Poole donne un rôle important aux ions calcium. Ces derniers se substituent aux ions  $\text{Na}^+$  qui sont ainsi régénérés. La chaux a un double rôle d'une part fournir des ions calcium qui par substitution libèrent des alcalins, d'autre part apporter des ions hydroxydes pouvant ainsi remplacer ceux consommés par la réaction. Ces ions alcalins et hydroxydes régénérés vont être à nouveau disponibles pour poursuivre la réaction.

La diffusion des ions dans le granulat dépend de leur rayon ionique auquel s'ajoutent les molécules d'eau de solvatation. Ainsi, les ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont entourés respectivement de 5,4 ; 8,4 et 24 molécules d'eau. La diffusion des alcalins à l'intérieur du granulat est donc plus facile que celle des ions calcium. Par conséquent, il faut que la dégradation du granulat soit suffisamment avancée pour que les ions calcium solvatés puissent pénétrer dans le granulat.

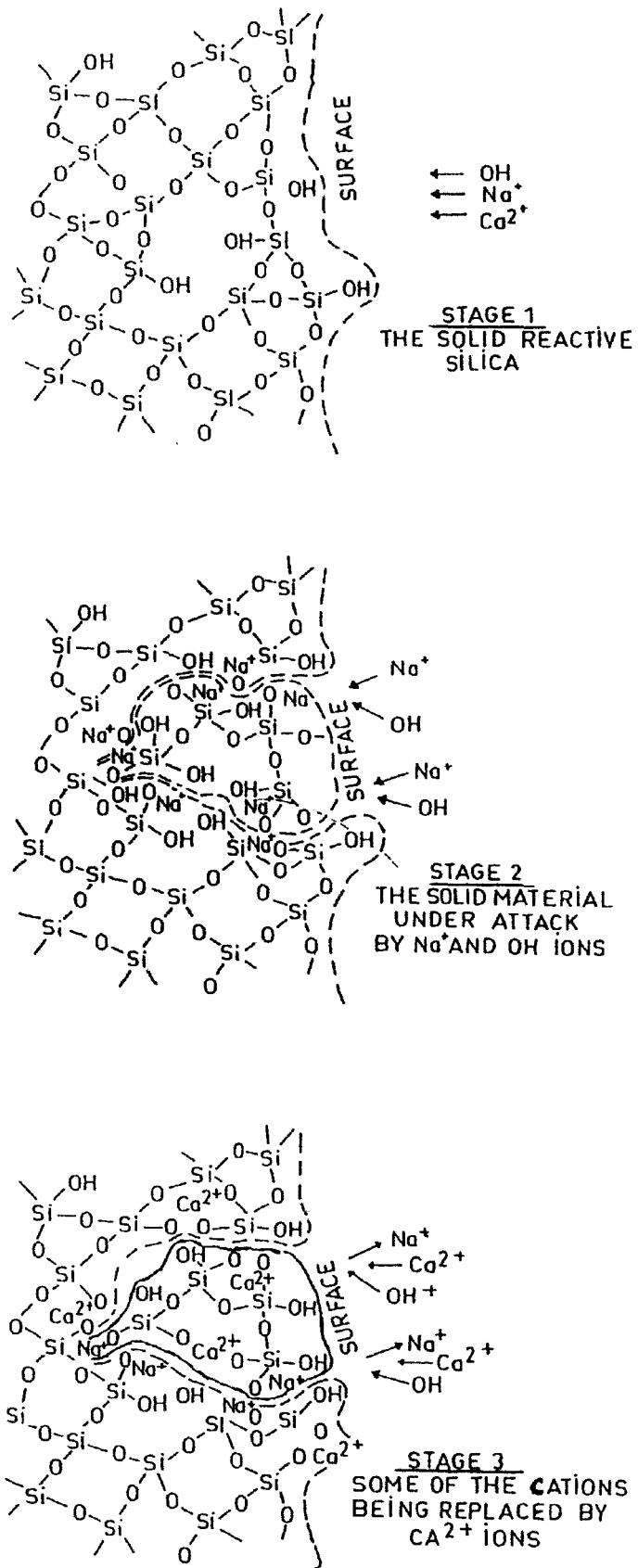


Figure 5 : Schéma réactionnel présenté par Poole [Poole, 1992].

### **1.3.1.3. Modèle de Chatterji et al.**

Le mécanisme de Chatterji [*Chatterji et al., 1986*] suit le modèle de Dent Glasser et Kataoka et donne, comme Poole, une grande importance au rôle des ions calcium.

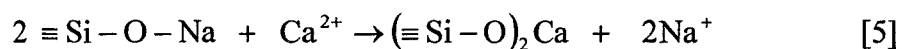
La réaction débute par l'attaque des ions hydroxyles sur la silice accompagnés par des cations  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ . Toutefois, les ions sodium et potassium beaucoup plus petits pénètrent plus facilement que les ions calcium dans le granulat. La réaction entraîne une dissolution partielle de la silice qui tend à migrer vers l'extérieur. La concentration en ions calcium dans l'environnement du granulat conditionne le taux de diffusion de la silice hors des grains. En effet, la diffusion de la silice est ralentie par la précipitation de cette silice avec les ions calcium pour former des gels C-S-H ou C-K-S-H. Plus la concentration en ions calcium est élevée, plus faible sera le taux de diffusion de la silice hors du granulat et plus élevé sera le taux de diffusion des cations à l'intérieur de celui-ci.

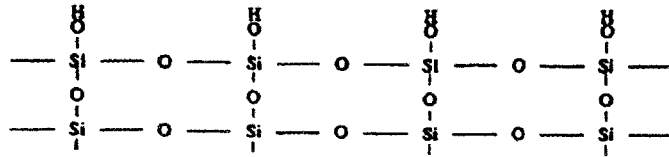
### **1.3.1.4. Modèle de Wang et Gillott.**

Le modèle de Wang et Gillott [*Wang et Gillott, 1991*] reprend les modèles précédemment explicités avec un rôle important accordé aux ions calcium. Ils décrivent le mécanisme réactionnel sur la base d'un schéma (figure 6) constitué de quatre étapes :

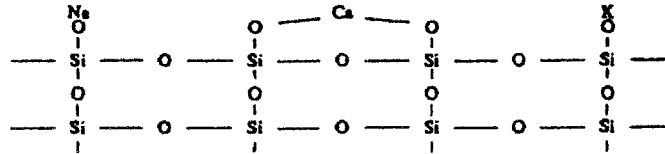
- étape 1 (b) : échanges des protons des groupes silanols par des cations  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ . Cette étape forme des complexes alcalis-silices ou chaux-alcalis-silices. Dans cette phase initiale, les composés sont principalement localisés à la surface du granulat et ne sont pas responsables de l'expansion.
- étape 2 (c) : rupture interne des ponts siloxanes Si-O-Si par attaque des ions hydroxyles. La dissolution de la chaux libère des ions hydroxyles assurant une concentration suffisamment élevée pour permettre la formation de nouveaux groupes silanols.

- étape 3 (d) : échanges des protons des groupes silanols internes par des alcalins. Les produits formés sont des complexes alcalis-silices, capables d'absorber de l'eau, désignés comme étant gonflants. Le fait que les ions alcalins diffusent vers les sites de réactions avant les ions calcium est attribué aux deux facteurs suivants :
  - ☞ la solubilité de NaOH et de KOH est beaucoup plus importante que celle de Ca(OH)<sub>2</sub> (tableau 2). Une forte concentration en alcalin empêche la solubilisation de la chaux (figure 7). Les alcalins sont donc plus disponibles que la chaux pour la réaction.
  - ☞ le rayon hydraulique est un facteur qui affecte la diffusion des cations vers les sites réactionnels. Le rayon hydraulique de Na<sup>+</sup> et de K<sup>+</sup> étant plus petit que celui de Ca<sup>2+</sup>, ceux-ci diffusent plus facilement dans le granulat (tableau 3).
  
- étape 4 (e) : échanges cationiques entre les alcalins et les ions calcium suivant l'équation (5). Une fois que l'expansion a eu lieu au sein du complexe alcali-silice, l'espace créé accroît la possibilité pour les ions calcium de diffuser vers les sites du complexe alcali-silice. Greenberg [Greenberg, 1956] a montré que la dissociation des groupes de Si-O-Na était plus forte que celle des groupes Si-O-Ca, ceci parce que les liaisons des groupes Ca-O ont une énergie électrostatique plus importante que les liaisons des groupes Na-O et K-O (tableau 3). Les complexes chaux-alcalis-silices ainsi formés sont jugés non gonflants. Partiellement remplacés par les ions calcium, les alcalins sont à nouveau disponibles pour poursuivre la réaction.

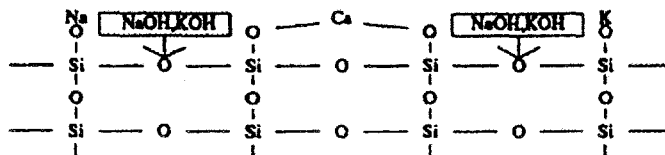




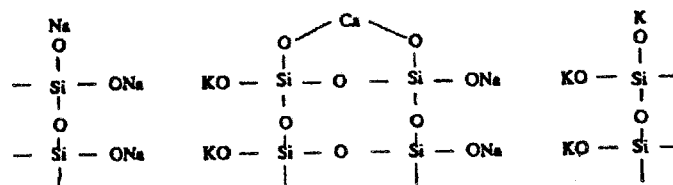
(a) Opale.



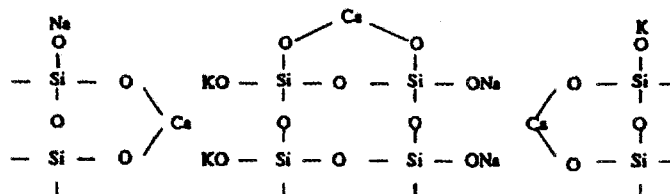
(b) Echange des ions alcalins et/ou calciums avec les protons à la surface des groupes silanols.



(c) Attaque des alcalins sur les liaisons internes Si-O.



(d) Echanges des ions alcalins avec les protons des groupes silanols internes. (Formation d'un complexe alcali-silice gonflant)



(e) Echanges des ions calciums avec les ions alcalins. (Formation d'un complexe chaux-alcali-silice non gonflant)

Figure 6 : Schéma du mécanisme réactionnel proposé par Wang et Gillott

[Wang et Gillott, 1991].

Tableau 2 : Solubilité des alcalins et de la chaux dans l'eau [Wang et Gillott, 1991].

Alkalies	Solubility (g/100 cc)	
	at 0°C	at 100°C
NaOH	42	347
KOH	107 (at 15°C)	178
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,185	0,077

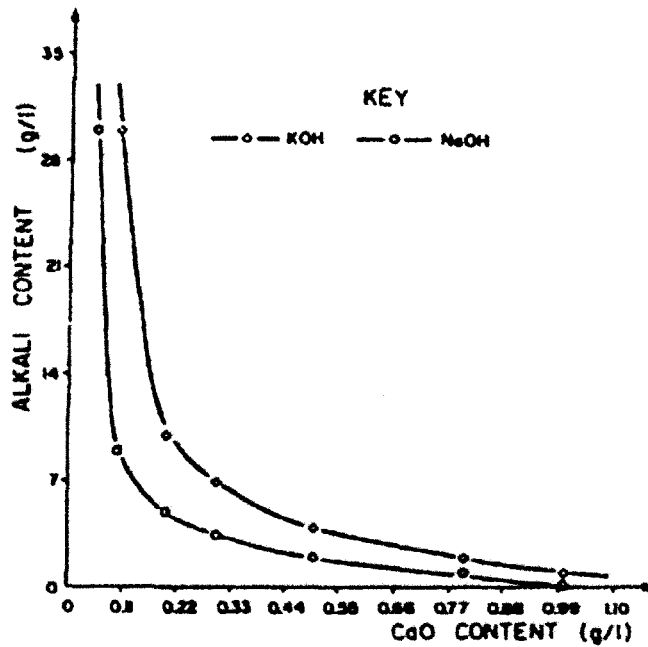


Figure 7 : Solubilité de la chaux dans une solution alcaline [Wang et Gillott, 1991].

Tableau 3 : Rayons hydrauliques des ions K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>. Energie électrostatique et distance entre les cations et les oxygènes [Wang et Gillott, 1991].

Cations (R)	Hydraulic radius en Å	R-O distance en Å	Electrostatic energy (Z <sub>1</sub> Z <sub>2</sub> /d)
Na <sup>+</sup>	3,3	4,65	0,21
K <sup>+</sup>	3,1	4,45	0,22
Ca <sup>2+</sup>	4,2	5,55	0,36



### 1.3.2. Processus de dissolution-précipitation.

Le processus de dissolution-précipitation est basé sur l'idée que les réactions chimiques se produisent dans la solution interstitielle après passage à l'état ionique des différentes espèces nécessaires.

#### 1.3.2.1. Modèle de Dron.

Le modèle de Dron [Dron, 1990] débute par la mise en solution de la silice. Cette dissolution se fait par rupture des ponts siloxanes suite à l'attaque des ions hydroxyles. Avec la dissolution de la chaux, les espèces en solution : les ions silicates et calcium dans un milieu riche en hydroxydes de sodium ou de potassium vont précipiter (en C-S-H et/ou C-K-S-H). Dron établit le diagramme des potentiels chimiques du système CaO-KOH-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (figure 8). C'est une approche thermodynamique chimique qui permet de préciser les conditions de formation des gels. La nature des produits de la réaction dépend des concentrations en silice, calcium et alcalins de la solution [Way et Shayan, 1993 ; Dron et Brivot, 1996]. En fonction de ces concentrations les produits formés sont du type C-S-H ou C-K-S-H.

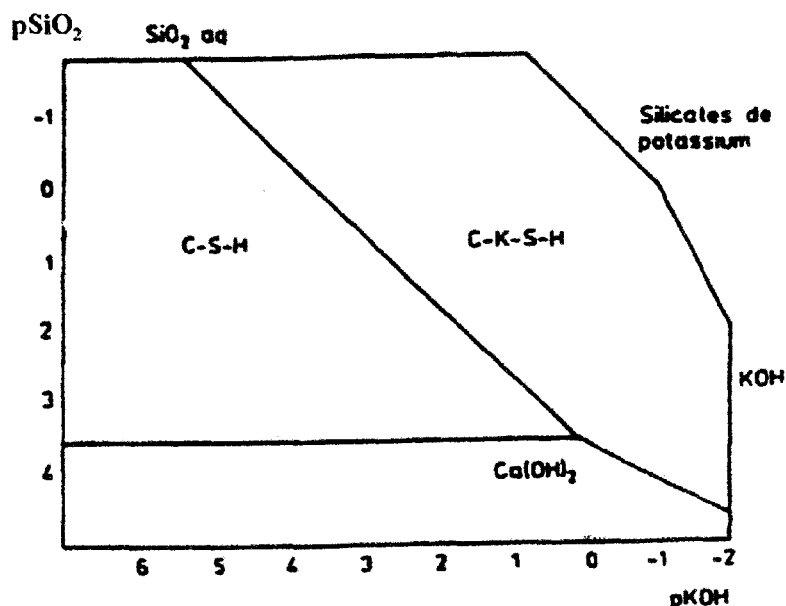


Figure 8 : Diagramme des potentiels chimiques du système CaO-KOH-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O d'après Dron [Dron, 1990].

## **1.4. Principales théories expliquant l'origine du gonflement.**

A partir des différents modèles décrivant le mécanisme réactionnel que nous venons d'explicitier, les auteurs proposent différentes théories pour expliquer l'origine du gonflement. Le mécanisme de gonflement est le principal point de désaccord entre les auteurs. Cette divergence peut être en partie imputée aux différentes conditions d'études et à la diversité des matériaux utilisés [Tagushi et al., 1992 ; Breton et al., 1994]. Dans ce paragraphe, nous présentons les principales théories proposées.

Il est toutefois à noter que bon nombre de théories s'appuient sur la notion de gels de silice. Ceux-ci sont des produits de la réaction alcali-silice que l'on retrouve dans toutes les structures en béton dégradées autour des granulats, dans les fissures et pores de la pâte de ciment, dans les veines ou plans de clivage des granulats, à la surface du béton sous forme d'exsudats [Regourd et Hornain, 1986 ; Moranville-Regourd, 1989]. La caractérisation de ces gels a fait l'objet de très nombreuses études [Regourd et al., 1981 ; Regourd et Hornain, 1986 ; Moranville-Regourd, 1989 ; Davies et Obersholster, 1986 ; Louarn et Larive, 1993]. Ils peuvent être liés ou dissociés du granulat et présenter des compositions chimiques très variables. En fonction du milieu réactionnel et des conditions de formation, ces gels sont plus ou moins riches en chaux et/ou en alcalins.

### **1.4.1. Théorie de la pression osmotique ou de la pression d'imbibition.**

Cette théorie a été considérée par de nombreux auteurs dont Dent Glasser [Dent-Glasser, 1979, 1980 ; Diamond, 1989 ; Struble, 1987 ; Struble et Diamond, 1989 ; Poole, 1992 ; Hansen, 1944 ; Powers et Steinour 1955a, 1955b ; Krogh, 1975]. La distinction entre pression osmotique et pression d'imbibition est purement formelle d'après Diamond [Diamond, 1989]. Cette théorie est liée au mécanisme topo-chimique (§ 1.3.1.). L'attaque des groupements silanols et des ponts siloxanes par les ions hydroxydes produit une altération du granulat et la formation de gels accompagnées par l'apparition de charges négatives. Afin de respecter l'électroneutralité, des ions alcalins solvatés diffusent dans les gels. L'eau contenue dans les gels ayant un potentiel chimique plus faible que l'eau de la solution environnante une pression d'imbibition produit une migration de l'eau vers les gels. Cette absorption d'eau par

les gels serait à l'origine du gonflement dans le cas où les contraintes générées seraient localisées dans un milieu confiné comme le granulats et la pâte de ciment.

#### **1.4.2. Théorie de la diffusion des ions.**

Cette théorie a été développée par Chatterji [Chatterji, 1978, 1979, 1989a, 1989b ; Chatterji et Kaas-Clausson, 1984 ; Chatterji et al., 1986, 1987, 1989, 1988 ; Davies et Obersholster, 1988 ; Tagushi, 1992] et est basée sur le processus topochimique (§ 1.3.1.3.). L'altération d'un granulats réactif entraîne une dissolution de la silice qui tente de migrer hors du grain. Dans le même temps, les ions solvatés ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ ) et l'eau pénètrent dans le grain. Une double diffusion des ions en sens opposé apparaît. Si le flux d'ions entrant est supérieur au flux d'ions sortant cela entraînerait un gonflement du granulats. D'après Chatterji, ce résultat est obtenu grâce au rôle essentiel que jouent les ions calcium. En effet, ceux-ci précipitent avec la silice dissoute empêchant celle-ci de migrer hors du grain.

#### **1.4.3. Théorie de la pression de cristallisation.**

Selon Dron [Dron et Brivot, 1985, 1989, 1990, 1993a, 1993b, Dron et al., 1998], l'origine du gonflement serait à attribuer à la pression de cristallisation générée par la formation des produits de la réaction de dissolution-précipitation (§ 1.3.2.). La pression de cristallisation a pour expression la loi de Riecke [Riecke 1895] :  $P = -\Delta G / \bar{V}$ . La variation d'enthalpie libre engendrée par la rupture brutale de l'équilibre métastable qui existe entre la solution sursaturée des entités silico-alcalins et les ions calcium issus, respectivement, de la dissolution du granulats et la chaux, conduirait à la formation de gels silico-calco-alcalins (C-K-S-H) responsables des désordres. Cette vision thermodynamique a également été étudiée par Ping et Beaudoin [Ping et Beaudoin, 1992].

#### **1.4.4. Théorie de la dissipation du gel.**

Cette théorie , due à Jones [*Jones, 1988*] et résumée par Hornain et Bournazel [*Hornain et Bournazel, 1999*], décrit un processus de dégradation en deux étapes :

- hydratation du gel et gonflement dû à l'accroissement de volume,
- dissipation du gel à partir du site où il s'est formé.

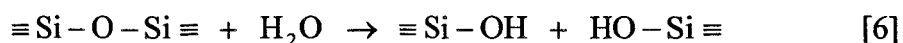
L'expansion du béton ne se produit que si la vitesse de dissipation du gel dans le liant durci est plus lente que sa vitesse de formation. La vitesse de dissipation du gel dépend principalement de sa viscosité ainsi que de la perméabilité et de la porosité de la pâte de ciment environnante. Dès que la pression de gonflement atteint une certaine valeur critique, une fissure apparaît et le gel peut la remplir. Si le gel se forme plus vite qu'il ne peut s'hydrater, le béton possède alors un potentiel d'expansion latent qui pourra se développer par apport ultérieur d'humidité. Si au contraire la production de gel est plus lente que son hydratation, il n'y aura pas de potentiel d'expansion latent. L'expansion est contrôlée par le rapport entre la vitesse de formation des produits de la réaction et la vitesse de dissipation du gel.

#### **1.4.5. Théorie de la double couche électronique.**

La théorie de double couche électronique proposée par Prezzi [*Prezzi et al., 1997*] est basée sur les propriétés de surface des systèmes colloïdaux. L'attaque hydroxylique de grains de silice entraîne la formation de sites ionisés à la surface. Ces sites sont neutralisés par des cations solvatés. D'après cette théorie, le gonflement serait dû au phénomène de répulsion entre les doubles couches électroniques situées à la surface des grains. Selon Prezzi [*Prezzi et al., 1997*] et Rodrigues [*Rodrigues et al., 1998*], les forces de répulsion dépendent du pH et de la force ionique de la solution.

#### **1.4.6. Théorie du gonflement des corps poreux.**

Les bases de cette théorie sont décrites dans la synthèse réalisée par Couty [Couty, 1999]. Le principe de cette théorie est le suivant : un solide ayant une grande surface spécifique, comme le sont les corps poreux, mis au contact avec une vapeur ou immergé dans un liquide augmente de volume. Ce gonflement a pour origine une diminution de l'énergie libre superficielle [Bangham et Razouk, 1938 ; Yates, 1952, 1954]. La réaction alcali-silice peut former au contact des granulats des gels chimiques visqueux constitués de liaisons de type covalent. Si l'interface granulat/gel présente une structure microporeuse, la diminution de l'énergie libre de surface est donc responsable du gonflement. La contrainte engendrée à l'interface est proportionnelle au rapport des volumes poreux et à la variation de l'énergie de surface dans les deux phases : gel et granulat. Cette contrainte s'exerçant à l'interface induit un phénomène de fissuration dans le granulat. Le développement de la fissuration peut se faire par propagation de fissures sous-critiques. Lorsqu'un solide est soumis à une contrainte suffisamment élevée une rupture peut intervenir. La théorie classique de la rupture admet que l'énergie de contrainte se relaxe durant la formation d'une fissure et que la fracture se produit pour une valeur critique. Sous certaines conditions, la rupture peut avoir lieu pour des valeurs plus faibles que les valeurs critiques d'où l'appellation : croissance de fissures sous-critiques. Cette anomalie résulte de plusieurs mécanismes réactionnels agissant simultanément dont le plus important est la corrosion sous contrainte. Cette corrosion découle de l'action chimique de l'eau sur les liaisons siloxanes de la silice (équation 6) qui se trouvent en fond de fissure là où se sont accumulées les contraintes mécaniques. Mihalske et Freiman [Mihalske et Freiman, 1983] expliquent cette réaction en admettant que la liaison Si-O lorsqu'elle est sous contrainte réagit plus rapidement avec l'eau que les liaisons normales. Ils supposent que la réaction entre l'eau et cette liaison conduit à un complexe intermédiaire d'énergie moindre, ce qui faciliterait la rupture des liaisons Si-O.



## 1.5. L'effet de pessimum.

Stanton [*Stanton*, 1941] est le premier à avoir observé qu'une quantité bien précise de granulats réactifs introduite dans des barres de mortier induisait une expansion maximale. Une proportion de silice inférieure ou supérieure à cette quantité se traduit par une expansion moindre. Il nomma « pessimum » le point où l'endommagement du béton est maximum. Le pessimum est lié au granulats car, en fait, il s'agit de granulats à effet de pessimum. Tous les granulats ne présentent pas cette caractéristique. Le pessimum correspond à un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  représentant la silice du granulats sur la quantité d'alcalins équivalents dans le ciment. La quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  équivalent traduit la quantité d'oxydes de sodium et de potassium présent essentiellement dans le ciment :

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \times \text{K}_2\text{O} \quad [1]$$

Les courbes d'expansion en fonction du ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  définissent un pessimum mécanique.

Hobbs [*Hobbs*, 1988] représente l'une de ces courbes d'expansion en fonction du ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  et la divise en quatre régions nommées de A à D (figure 9). Il propose l'explication suivante concernant le comportement pessimum :

- région A

La teneur en silice réactive est faible et la croissance du gel après durcissement du béton est d'intensité insuffisante pour induire de la fissuration. Ainsi la croissance du gel se produit sans effet délétère sur le béton.

- région B

La réaction continue après durcissement du béton et l'intensité de la réaction est suffisante pour induire de la fissuration. L'expansion cesse quand toute la silice réactive est épuisée ou quand la réaction chute à un niveau suffisamment bas. Dans cette région on est en excès d'alcalins et la composition des produits de la réaction est probablement indépendante du ratio alcalin/silice réactive.

- région C

La réaction continue après durcissement du béton, la fissuration se produit. L'expansion cesse quand les alcalins dans la solution interstitielle sont réduits à un niveau seuil ou sont épuisés. Dans cette région on est en excès de silice réactive. Le ratio alcalin/silice des produits de la réaction et la consommation d'eau par ces produits de la réaction diminue avec la décroissance du ratio alcalin/silice réactive.

- région D

La teneur en silice réactive est si élevée et la réaction si rapide que le temps que le béton durcisse la proportion de croissance du gel est trop limitée pour induire de la fissuration. De grandes quantités de gel peuvent être formées sans effet délétère sur le béton.

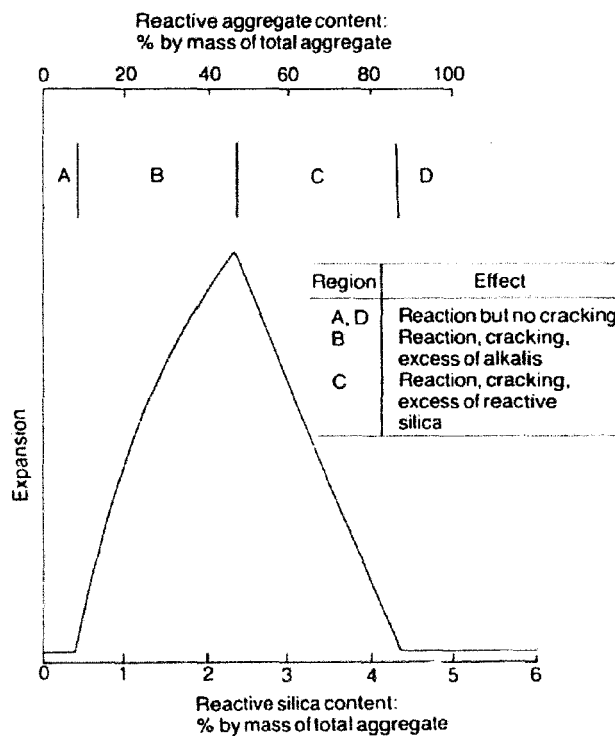


Figure 9 : Comportement pessimum ; ratios eau/ciment et granulats/ciment de 0,4 et 2,75 respectivement, teneur alcaline 6 kg/m<sup>3</sup> d'après Hobbs [Hobbs, 1988].

Au maximum d'expansion, la teneur en silice réactive est juste suffisante pour réduire la concentration en ions hydroxydes à une valeur seuil, ou pour épuiser tous les hydroxydes alcalins disponibles. Dans cet exemple (figure 9), le pessimum de teneur en silice réactive correspond environ à 2,5 % du poids total du granulat. Aucun pessimum n'est observé si le granulat réactif contient moins de 2,5 % en masse de silice réactive ou si la silice réactive réagit à une vitesse beaucoup plus lente que l'opale. Au pessimum, le ratio molaire opale/  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  est d'environ 6.

D'autre vision sur le pessimum existe comme le rappelle Niéto [Niéto, 1995], notamment celle apportée par Dent-Glasser et Kataoka [Dent-Glasser et Kataoka, 1981a, 1981b, 1982] avec la notion de pessimum chimique. Ils ont étudié la dissolution du silicagel en présence de soude. La courbe traduisant le nombre de moles de silice passée en solution en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  initiale présente un maximum que Dent Glasser considère être le pessimum. Le gonflement maximal serait obtenu pour des teneurs en silice et en ions hydroxydes telles que la solubilité de la silice est maximale. Wen [Wen, 1989] représente une courbe similaire (figure 10) avec le tracé du  $Rm_s$  en fonction du  $Rm_t$  caractérisant la dissolution de la silice (équation 7 et 8). Il a également travaillé sur du silicagel.

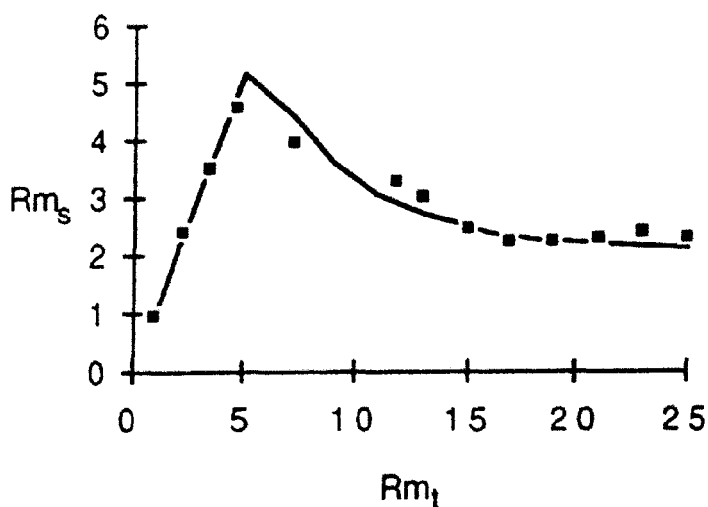


Figure 10 :  $Rm_s$  en fonction de  $Rm_t$  d'après Wen [Wen, 1989].



$$Rm_t = \frac{\text{mol de SiO}_2 \text{ totale (dissoute + non dissoute)}}{\text{mol de Na}_2\text{O (ou K}_2\text{O) initial}} \quad [7]$$

$$Rm_s = \frac{\text{mol de SiO}_2 \text{ en solution}}{\text{mol de Na}_2\text{O (ou K}_2\text{O) dans la solution}} \quad [8]$$

dosé par HCl en présence de méthyl orange

Toujours lié à la dissolution de la silice, Chatterji (§ 1.3.1.3. et 1.4.2.) attribue un rôle important à la chaux ayant des conséquences sur le pessimum. En effet, si la teneur en ions hydroxyles est trop faible, l'attaque de la silice est très faible. Le flux de matière entrant dans le grain est donc peu important. Au contraire, si la teneur en ions hydroxyles est trop élevée, la concentration en ions calcium va chuter via son produit de solubilité. La quantité de silice dissoute sera importante et pourra migrer hors du grain faute d'ions calcium pour précipiter et empêcher le flux de matière sortant. Ces deux cas conduisent à un gonflement faible. En revanche, un gonflement maximum est observé pour des valeurs intermédiaires en ions hydroxyles (ou en silice).

Une autre explication est donnée par Shayan [*Shayan, 1992*]. La silice attaquée par les ions hydroxyles forme des gels. Ces gels formés créeraient une barrière contre la soude. Celle-ci empêcherait ainsi la progression de l'attaque du granulat et par conséquent entraînerait un gonflement moindre. Le pessimum interviendrait lors de la formation de cette barrière pour une quantité donnée de silice.

## **1.6. Conclusion.**

L'étude bibliographique sur la réaction alcali-granulat (RAG), et plus particulièrement sur la réaction alcali-silice (RAS), met bien en évidence le rôle des trois acteurs principaux que sont le granulat, la solution interstitielle et la pâte de ciment.

Les granulats réactifs sont constitués de minéraux siliceux. Leur réactivité dépend de facteurs de structure tels que les défauts à l'origine du désordre du réseau cristallin et de facteurs de texture comme la porosité, la surface réactionnelle...

La solution interstitielle apporte les composés nécessaires à la réaction comme les ions hydroxydes, les ions alcalins et calcium ainsi que l'eau.

La pâte de ciment est un réservoir de réactif fournisseur d'hydroxydes alcalins et de chaux.

Le mécanisme réactionnel fait l'objet d'un large consensus tout au moins pour deux étapes essentielles qui sont :

- l'ionisation des groupements silanols neutralisés ensuite par des contre ions,
- la coupure des ponts siloxanes.

En revanche, des divergences apparaissent sur le rôle des cations principalement sur celui joué par le calcium. La question est posée également pour l'eau : est-ce un réactif ?

En ce qui concerne le mécanisme de gonflement le désaccord est plus profond. Le nombre de théories émises pour tenter d'expliquer le gonflement en témoigne. De l'ensemble de ces théories que nous venons de présenter, quelle est celle qui est prépondérante et donc délétère pour le béton ?

Le rôle des cations est de nouveau évoqué. Quelle est leur contribution au mécanisme d'expansion ? La différence entre les ions sodium et potassium n'est pas très explicite. Le rôle des ions calcium est controversé. Dent Glasser (§ 1.3.1.1.) ne le fait pas intervenir dans le mécanisme. Au contraire, Chatterji (§ 1.3.1.3.) indique que le calcium est indispensable au gonflement. Il en va de même pour les ions lithium. De nombreuses expériences montrent que certains sels de lithium ou l'hydroxyde de lithium retardent voire inhibent l'expansion du béton. Les explications de ces résultats ne sont pas clairement définies.

Le rôle de l'eau est également une source d'interrogation. D'après Mihalske et Freiman [*Mihalske et Freiman, 1983*], sous contrainte l'eau peut couper des ponts siloxanes. D'autre comme Dent Glasser pense que l'eau est absorbée dans les gels par des phénomènes d'osmose. Larive [*Larive, 1997*] explique que l'eau intervient seulement dans la phase de formation des gels et non pas après que ceux-ci se soient formés.

L'effet de pessimum fait l'objet de différentes explications reprises dans ce chapitre. Mais il n'existe aucun modèle quantitatif capable de reproduire cet effet.

Malgré l'établissement de mécanismes réactionnels, nous constatons que peu de travaux traitent de l'avancement de réaction. Nous pouvons citer toutefois les travaux de Deloye et Divet [*Deloye et Divet, 1992*] qui ont essayé, grâce à la méthode de la silice soluble, d'évaluer la proportion de silice qui a réagi dans des bétons atteints par la réaction alcali-silice.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes attachés à déterminer des variables d'avancement à partir des mécanismes communément admis nous permettant ainsi d'effectuer des mesures quantitatives. Le but étant de mieux comprendre le mécanisme réactionnel. Nous tenterons de définir les produits formés et d'explicitier le rôle des cations potassium et calcium sur la réaction.



## **CHAPITRE 2**

### **Le silex retenu**

## **2.1. Introduction.**

L'étude de la réaction alcali-granulat (RAG) nécessite le choix d'un matériau représentatif et connu pour sa réactivité. Comme nous nous intéresserons à la réaction alcali-silice (RAS) ce granulats doit être essentiellement constitué de silice. Nous voulons également un granulats à effet de pessimum. Notre choix s'est orienté vers un silex du Nord de la France.

L'étude du granulats se fait au travers de deux principaux axes :

↳ la caractérisation du granulats comprenant :

- la composition chimique globale,
- la description pétrographique des minéraux constitutifs du silex,
- l'appréciation du degré de cristallinité de ces minéraux,
- la porosité du granulats.

↳ la réactivité du granulats vis-à-vis de la réaction alcali-silice sur la base :

- des essais MICROBAR,
- des essais cinétiques.

## **2.2. Caractérisation du granulat.**

Le granulat étudié provient du nord de la France ; il est extrait d'une formation littorale de galets de silex et de sable marin reposant sur un substratum crayeux. Il est presque exclusivement composé d'éléments roulés et concassés de silex.

### **2.2.1. Composition chimique.**

La composition chimique du granulat obtenue par fluorescence des rayons X, donnée dans le tableau (4), indique qu'il s'agit d'une forme de silice pratiquement pure.

Tableau 4 : Composition chimique du granulat obtenue par fluorescence des rayons X.

Composés	%
SiO <sub>2</sub>	99,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
CaO	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2

### **2.2.2. Analyse pétrographique.**

L'analyse pétrographique est réalisée afin de déterminer la nature minéralogique du granulat. Le granulat naturel réduit à la fraction 6,3/8 mm par concassage a été utilisé pour la préparation de lames minces. Celles-ci ont ensuite été observées au microscope optique en lumière transmise polarisée (LP) et polarisée analysée (LPA). Les photos présentées ci-après illustrent les différentes observations faites sur le granulat naturel. Cette étude a été réalisée au département génie civil avec l'aide de P. Dégrugilliers.

Les photos (1) et (2) sont caractéristiques de ce type de granulat (silex) constitué pour l'essentiel de silice micro à crypto cristalline (microquartz) et fibroradiaire (calcédoine). La photo (2) présente des cristaux plus développés. Les quelques taches de rouille observées

correspondent à des oxydes de fer détectés à hauteur de 0,4 % en fluorescence des rayons X (tableau 4). Nous n'avons pas été en mesure d'identifier à ce niveau la présence d'opale qui peut entrer dans la composition du silex en proportion variable.

Les photos (3) et (4) réalisées en bordure d'un granulat montrent une zone de calcédoine bien développée au sein de la matrice crypto et micro cristalline. Peu visible en LP (photo 3) où seule une teinte jaunâtre claire permet sa localisation, la calcédoine et sa structure fibroradiée sont parfaitement révélées en LPA (photo 4). Sur cette dernière photo, nous notons également la présence sur la partie gauche d'une inclusion fortement biréfringente de teinte jaune clair correspondant à un débris carbonaté (calcite). Cette observation est à mettre en relation avec la faible teneur en calcium détectée par fluorescence des rayons X (tableau 4). La zone foncée en bas à gauche de la photo (3) correspond à la résine d'enrobage des granulats tandis que les fissures observées sont soit naturelles soit, plus vraisemblablement, issues du concassage et de la préparation.

La photo (5), pour des rotations de 45°, illustre bien les phénomènes d'extinction puis d'éclairement maximal propre à chaque zone cristallisée. Une rotation de 90° permet de retrouver l'éclairement initial.

La structure fibroradiée caractéristique de la calcédoine apparaît nettement en LPA sur la vue de détail de la photo (6).

Les granulats comportent généralement des zones riches en débris fossilifères comme l'illustre en LP la photo (7). L'observation en LPA (photo 8) montre que certains débris permettent le développement de cristaux de type calcédoine. Le fossile clair en LP à droite de la photo (7) et noir en LPA (photo 8) est creux et rempli de résine d'imprégnation isotrope. Nous notons également des taches rouille d'oxyde de fer.

Les observations ci-dessus et celles réalisées au LERM avec H. Hornain et N. Rafai présentées lors de l'étude pétrographique (§ 7.2.), nous permettent de faire le constat suivant : le granulat est constitué essentiellement de silice micro à crypto cristalline (microquartz) et fibroradiaire (calcédoine). La taille de ces cristaux est variable mais en général particulièrement petite (quelques microns). A cela s'ajoute d'assez nombreux débris fossilifères, des traces



d'oxyde de fer, voire des inclusions carbonatées (calcite) pour certains granulats. Le granulat est relativement hétérogène.

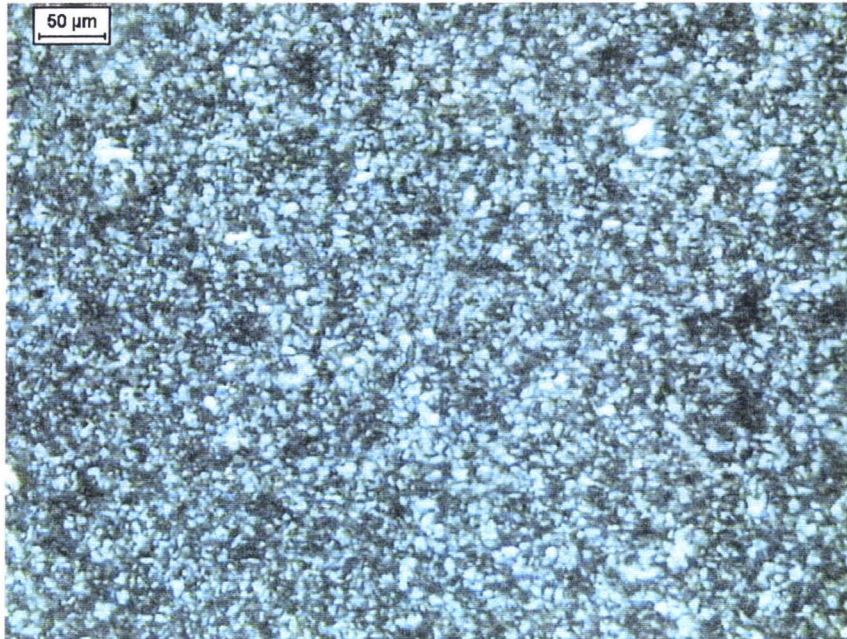


Photo 1 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée.

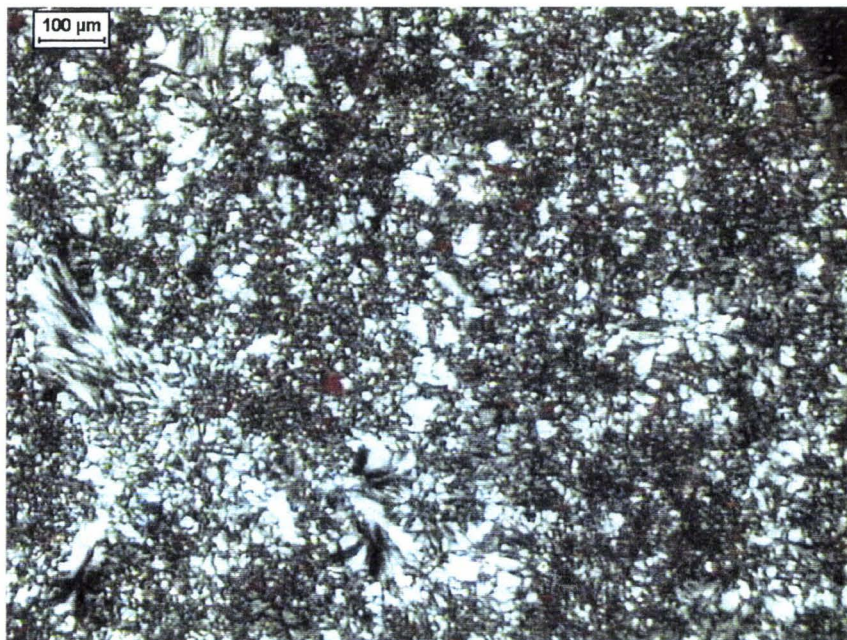


Photo 2 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée.

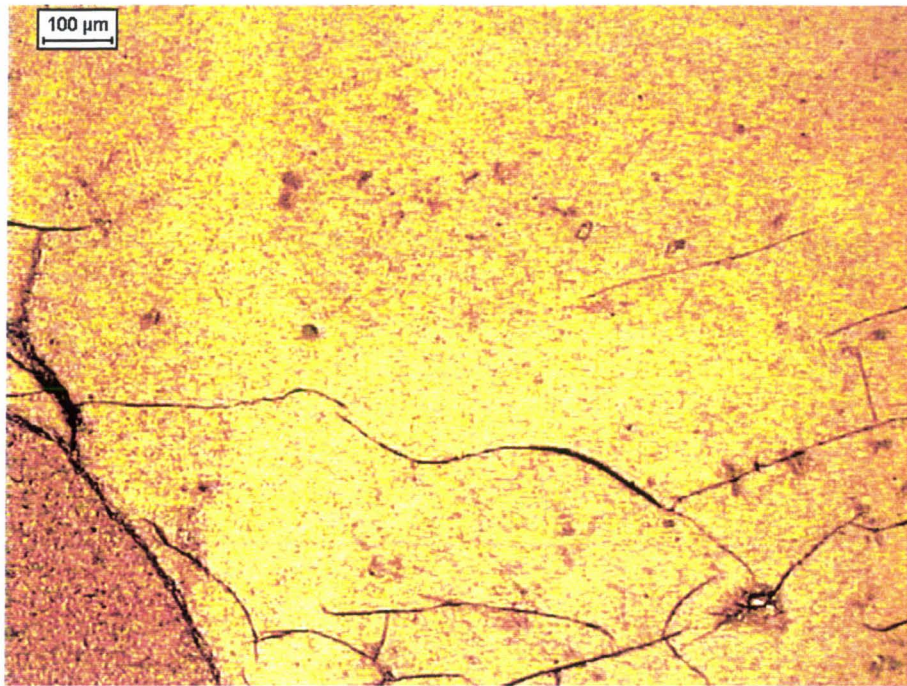


Photo 3 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée.

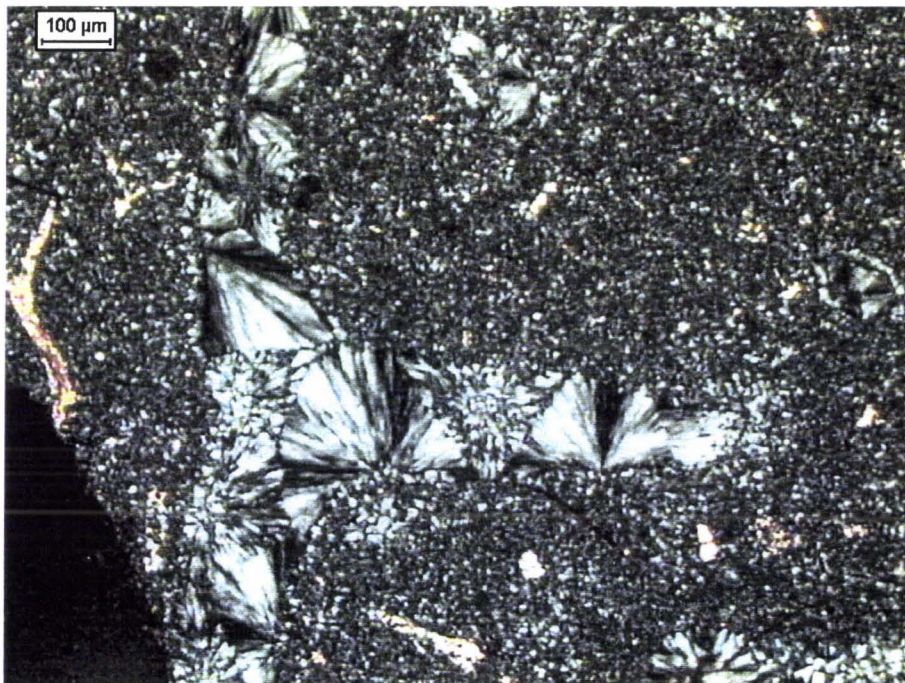
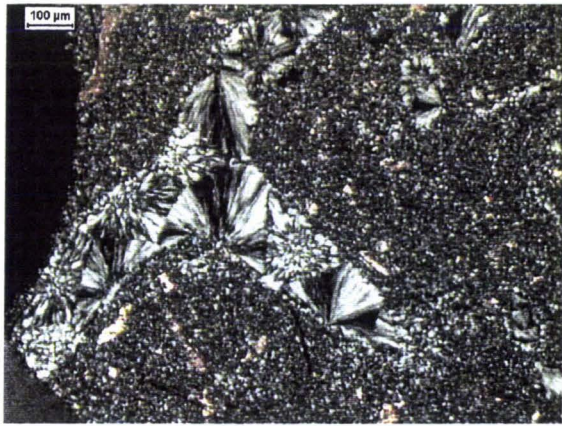
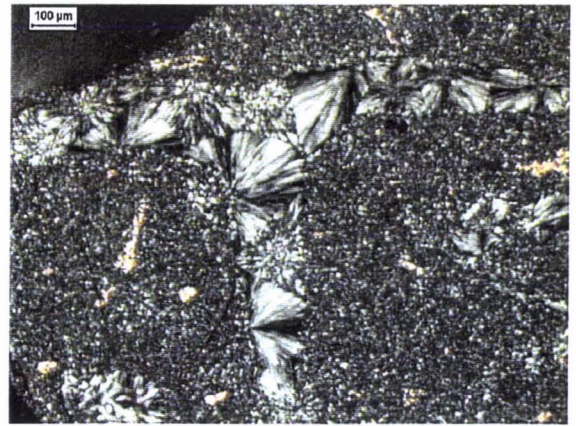


Photo 4 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée. Cliché identique à la photo (3).

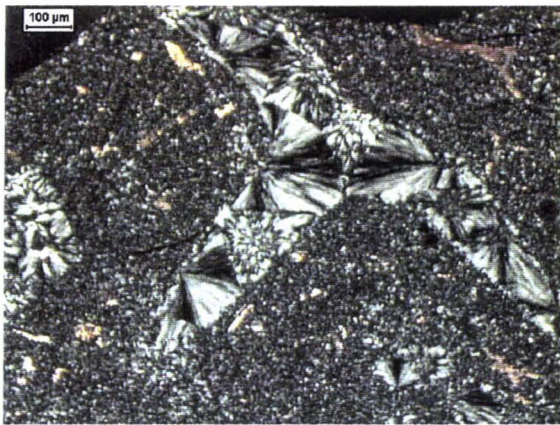
Cristaux de calcédoine.  
Repère de la platine à 0°.



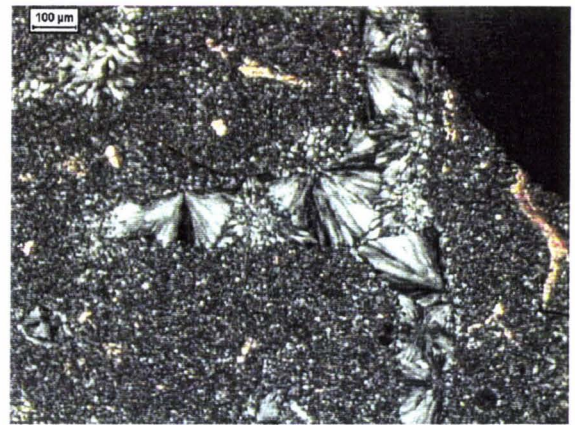
Repère de la platine à 45°.



Repère de la platine à 90°.



Repère de la platine à 135°.



Repère de la platine à 180°.

Photo 5 : Cristaux de calcédoine. Rotation de la photo (4).

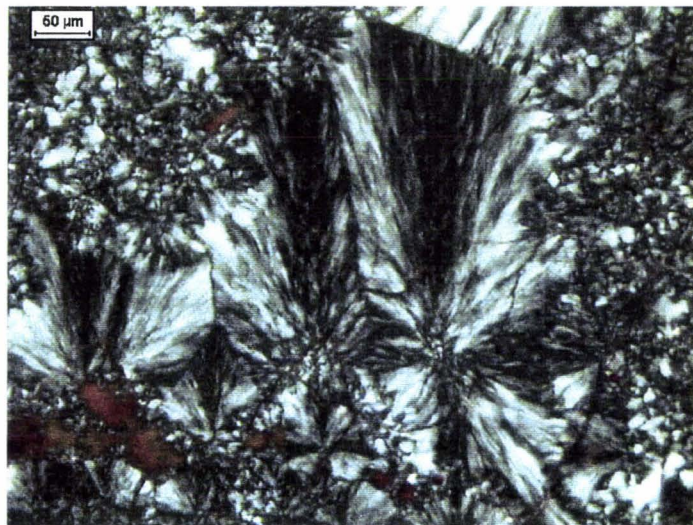


Photo 6 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée.  
Détail de cristaux de calcédoine.

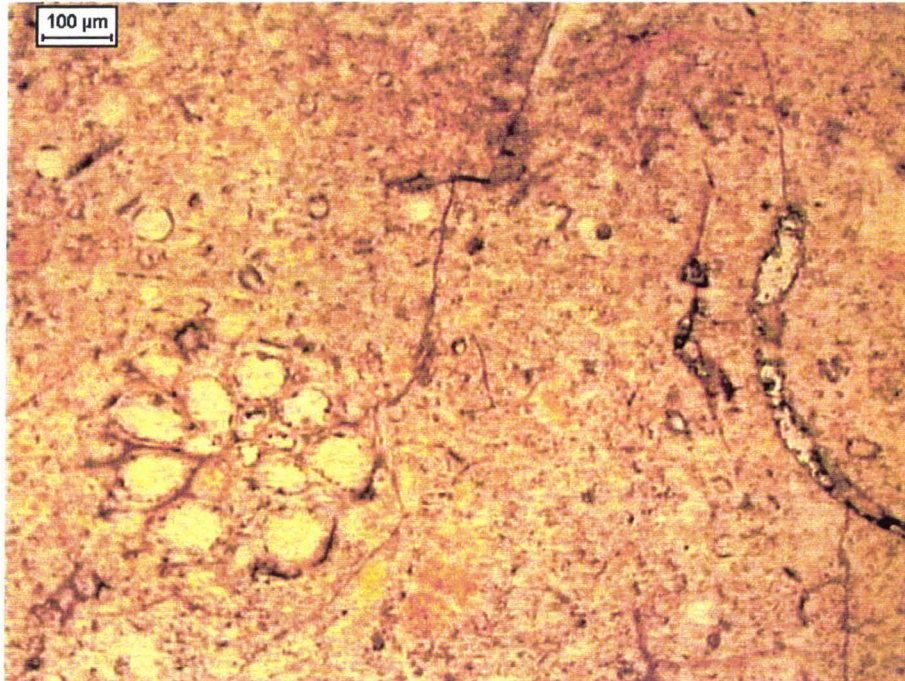


Photo 7 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée.

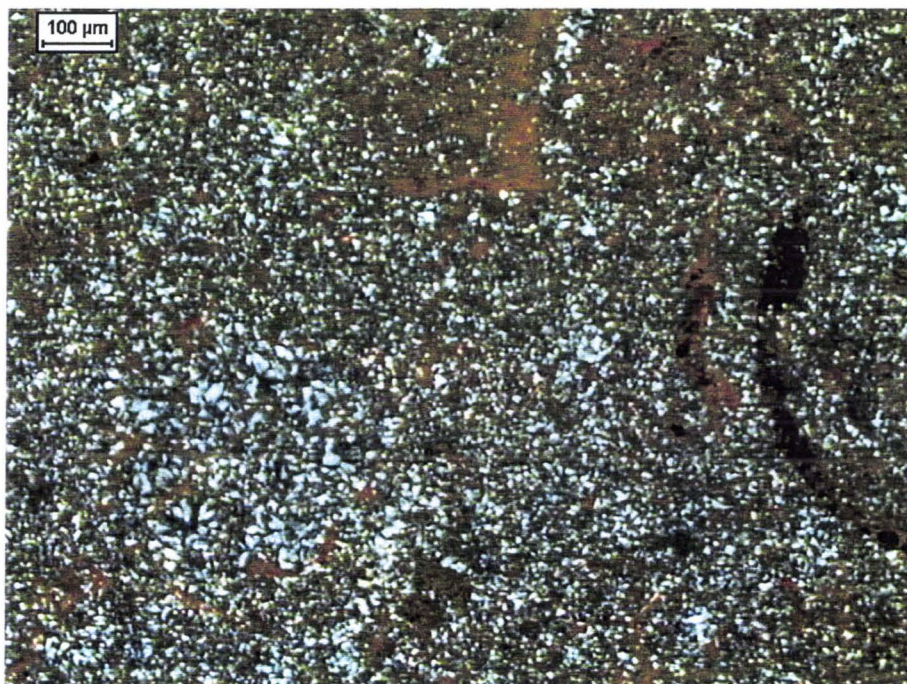


Photo 8 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée. Cliché identique à la photo (7).

### 2.2.3. Analyse structurale.

Les minéraux constitutifs du silex, déterminés par l'analyse pétrographique, sont des formes de silice plus ou moins bien cristallisées qui contiennent des défauts dans leurs réseaux cristallins. L'analyse structurale du granulats par diffraction des rayons X et spectrométrie RMN du  $^{29}\text{Si}$  du solide est donc réalisée afin de définir la nature de ces défauts.

#### 2.2.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes dans le granulats ainsi que leur degré de cristallinité. Cette étude est menée en collaboration avec J. Dürr et L. Khouchaf du laboratoire d'analyse physique de l'Ecole des Mines de Douai.

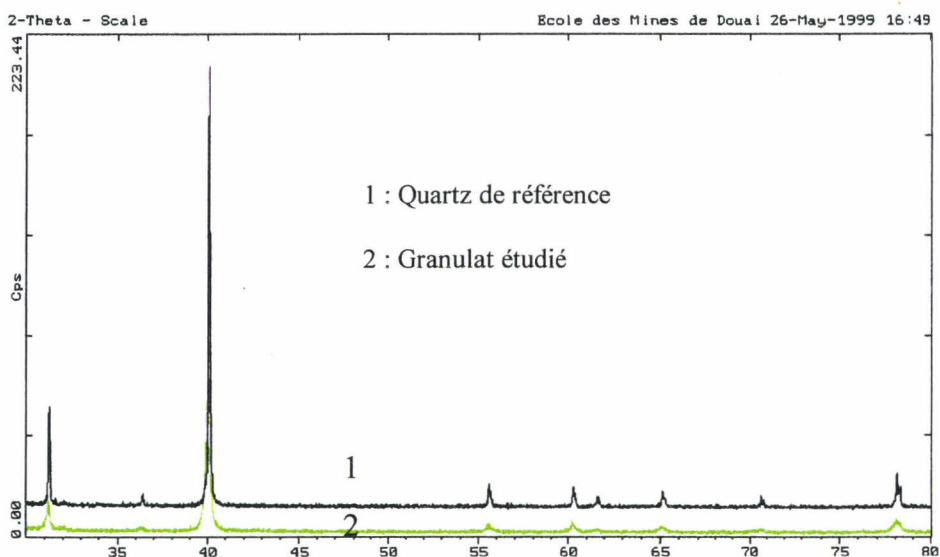


Figure 11 : Spectres de diffraction des rayons X du granulats et du quartz de référence.  
(tube chrome)

Le spectre de diffraction du granulats (figure 11) identifie une seule phase cristalline : un quartz  $\alpha$ , et correspond au spectre d'un quartz de référence. Cependant, la largeur de raie à mi-hauteur du granulats est plus importante que celle du quartz de référence et nous observons un léger déplacement des raies en  $2\theta$  (quelques centièmes de degré) (tableau 5, figure 12 et § 7.3.). Le quartz de référence est constitué de réseaux de tétraèdres  $Q_4$  bien cristallisés

comportant peu de défauts d'où des raies fines (définition  $Q_4$  : § 2.2.3.2. et figure 13). En revanche, le déplacement et l'élargissement des raies pour le granulat révèle un matériau constitué également de réseaux de tétraèdres  $Q_4$  mais mal cristallisés comportant un grand nombre de défauts. Sur la figure (12), le bon degré de cristallinité du quartz de référence permet l'observation de la raie  $K\alpha_1$  avec un épaulement dû à la raie  $K\alpha_2$  ce qui n'est pas le cas pour le granulat étudié.

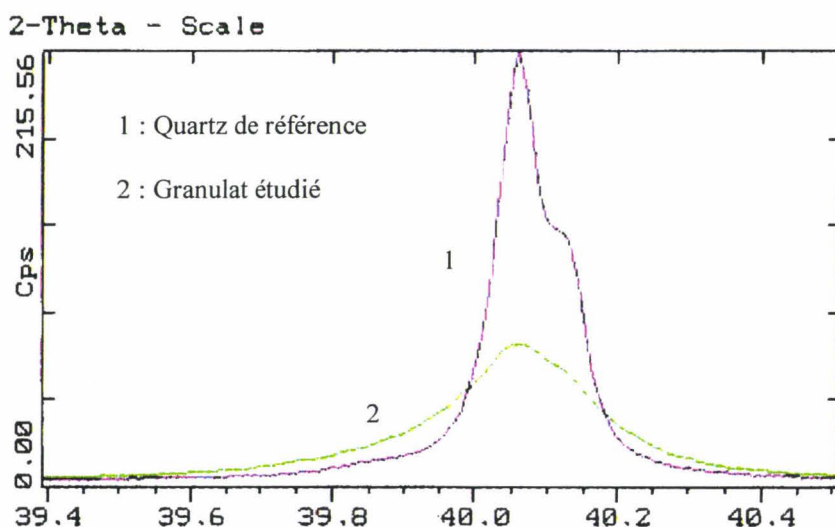


Figure 12 : Spectres de diffraction des rayons X pour la raie de quartz 1.0.1. du granulat et du quartz de référence. (tube chrome)

Tableau 5 : Table comparative des principales raies du quartz par diffraction des rayons X<sup>1</sup>.

Indice de Miller h k l	Positions des raies Angles 2θ	Largeur de raie à mi-hauteur	
		Quartz de référence Δd en Å	Granulat étudié Δd en Å
1 0 1	40°057	0.0054	0.0155
	40°043		
1 0 0	31°220	0.0082	0.0212
	31°199		
1 1 2	78°075	0.0019	0.0074
	78°040		

<sup>1</sup> La diffraction des rayons X utilise un tube chrome avec un  $\lambda = 2,28970 \text{ \AA}$ .

### Calcul de la largeur de raie à mi-hauteur.

La position des raies est donnée en  $2\theta$  avec une largeur de raie à mi-hauteur exprimée en  $2\theta_{FWHM}$ .

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{loi de Bragg} \quad [9]$$

A partir de la loi de Bragg, nous calculons :

$$d_1 \text{ avec } 2\theta_1 = 2\theta - \frac{2\theta_{FWHM}}{2}$$
$$d_2 \text{ avec } 2\theta_2 = 2\theta + \frac{2\theta_{FWHM}}{2}$$

La largeur de raie à mi-hauteur, exprimée en  $\text{\AA}$ , est donnée par :

$$\Delta d = d_2 - d_1 \quad [10]$$

### 2.2.3.2. Analyse par RMN du $^{29}\text{Si}$ du solide.

L'analyse du granulat par résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  du solide permet d'affiner la caractérisation structurale de la silice. Cette étude est menée en collaboration avec H. Zanni du laboratoire de physique et mécanique des milieux hétérogènes de l'ESPCI.

Pour rappel, la silice est une association de tétraèdres dont le centre est occupé par un atome de silicium et dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. La liaison entre chaque tétraèdre est assurée par un pont siloxane Si-O-Si. Le nombre de ces liaisons définit le degré de connectivité des tétraèdres de silicium. Cinq degrés de connectivité sont possibles comme le montre la figure (13) et sont notés  $Q_n$  avec  $n$  le nombre de liaison. Les tétraèdres isolés sont appelés  $Q_0$ , les tétraèdres avec un sommet connecté sont des  $Q_1$ , les tétraèdres à l'intérieur de chaînes partageant deux sommets sont des  $Q_2$ , les tétraèdres connectés par trois sommets sont des  $Q_3$  et enfin, ceux liés à quatre autres tétraèdres sont des  $Q_4$ . Ces différentes formes se caractérisent par RMN grâce à la variation du déplacement chimique mesuré (figure 14).

L'étude pétrographique et surtout la diffraction des rayons X montrent que la silice est organisée en réseaux cristallins constitués de  $Q_4$ . Toutefois, la cristallinité n'est pas parfaite. Les désordres constatés sont dus à la présence de défauts qui viennent perturber la structure des réseaux cristallins. Ces défauts peuvent se présenter sous la forme de tétraèdres  $Q_3$ ,  $Q_2$  et  $Q_1$ .

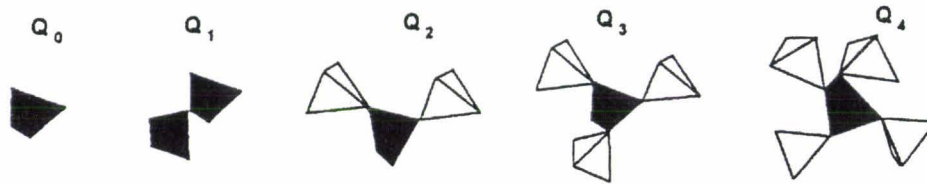


Figure 13 : Différents degrés de connectivité d'un tétraèdre de silicium.

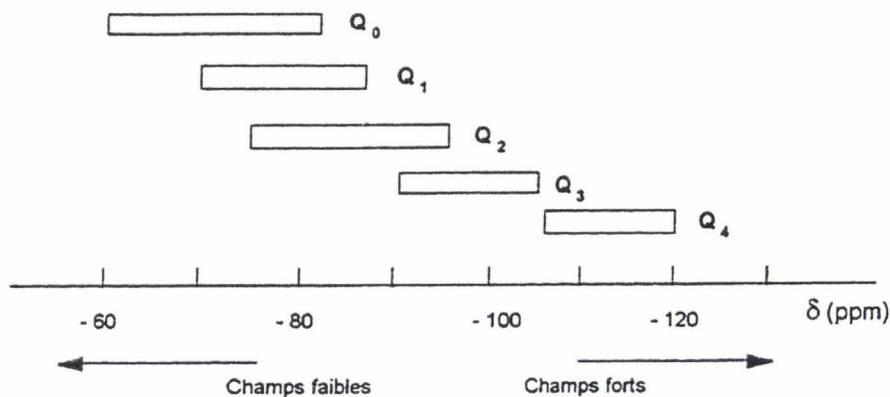


Figure 14 : Variation du déplacement chimique mesuré pour le  $^{29}\text{Si}$  par RMN du solide en fonction du degré de connectivité d'un tétraèdre de silicium.

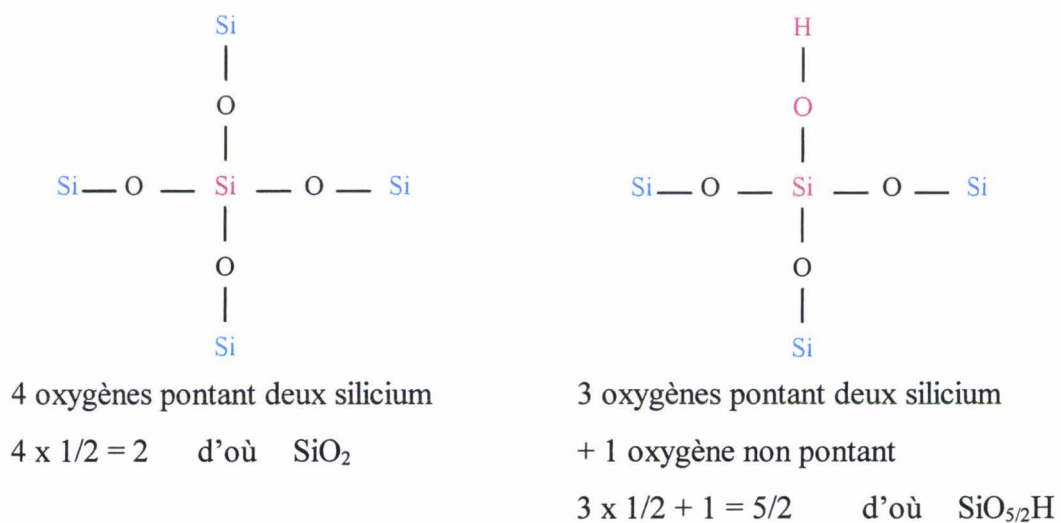


Figure 15 : Définition de la nomenclature  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  utilisée.



La RMN du  $^{29}\text{Si}$  du solide en impulsion unique et en polarisation croisée (figure 16) montre la présence de tétraèdres  $\text{Q}_4$ , observés à  $-107,8$  ppm, mais surtout permet de caractériser la nature des défauts. Ceux-ci se présentent sous forme de tétraèdres  $\text{Q}_3$ , observés à  $-98,7$  ppm, de type  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  appelés silanols (figure 15). La présence de ces défauts dans le silice est responsable de la réactivité du granulat. Ces résultats confirment ceux obtenus par Niéto [Niéto, 1995] sur d'autres formes de silice.

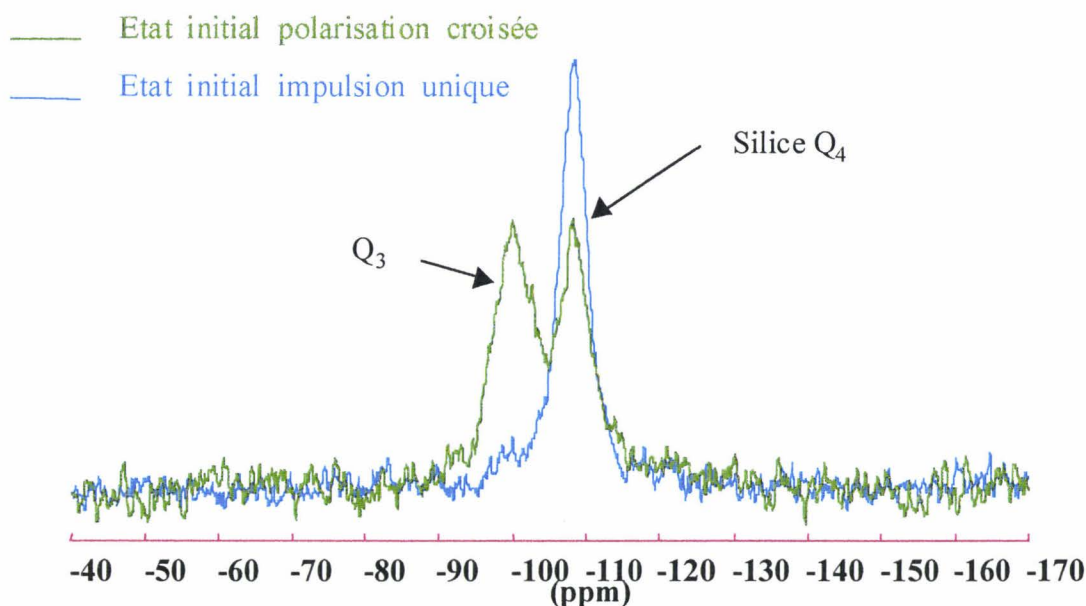
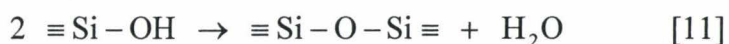


Figure 16 : Spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  en impulsion unique et en polarisation croisée pour le granulat.

### 2.2.3.3. Analyse par thermogravimétrie.

Après avoir déterminé leur nature, les défauts  $\text{Q}_3$  naturellement présents dans le granulat sont quantifiés par analyse thermogravimétrique (figure 17). Cette quantification est obtenue en mesurant de la perte d'eau engendrée par la déshydroxylation des silanols (équation 11). Le granulat possède 0,07 mole de silanols/mole de silice. Ces défauts sont autant de sites d'attaque pour la réaction sous réserve qu'ils soient accessibles aux ions hydroxyles.



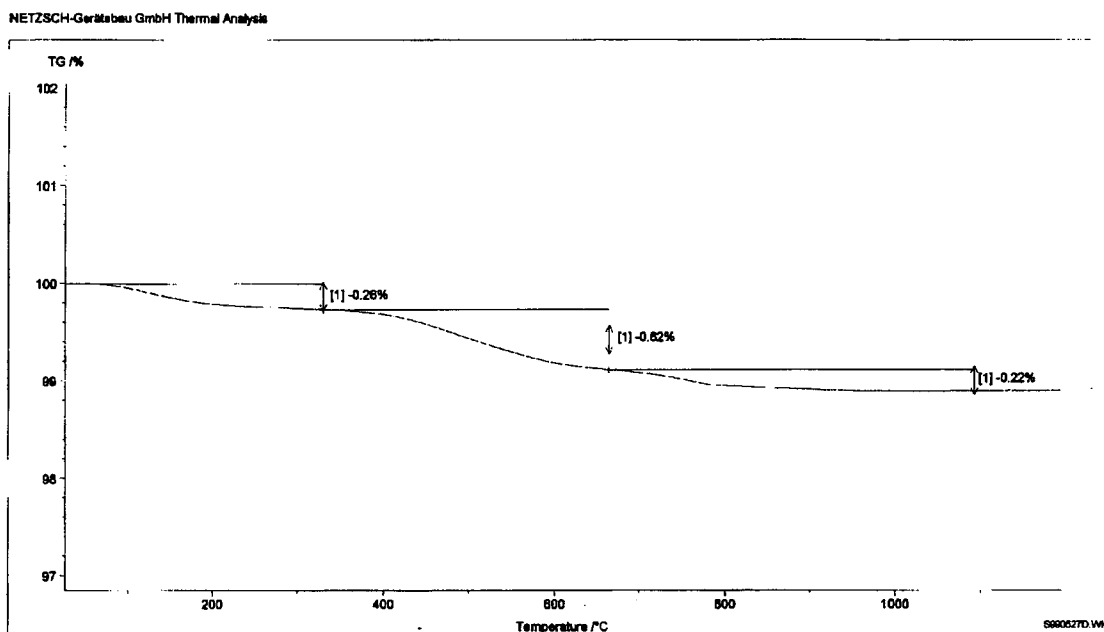


Figure 17 : Analyse thermogravimétrique du granulat.

Les différentes pertes d'eau observées sur la figure (17) peuvent peut-être avoir pour origine une différence de voisinage au niveau des silanols ( $Q_3$  côte à côte ou face à face) ou la localisation de ceux-ci (en surface ou à cœur des grains).

#### **2.2.4. Analyse de la porosité du granulat.**

La réactivité du granulat dépend de sa composition chimique, de sa structure mais aussi de sa texture. En effet, la texture a toute son importance puisqu'elle définit l'exposition du granulat face aux réactifs responsables de sa détérioration. La texture est représentée par la surface réactionnelle du granulat qui est externe mais aussi interne d'où l'importance de connaître également la porosité. Ces caractéristiques sont mesurées par adsorption-désorption d'azote.

Le granulat est broyé suivant différentes coupes granulométriques comme le montre l'annexe (2). Le granulat présente une surface réactionnelle proche de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  déterminée selon la méthode BET ainsi qu'une nanoporosité avec un principal diamètre de pores de 3,5 nm obtenue selon la méthode BJH (figure 18). Le tableau (6) montre que la surface externe des grains, calculée à partir des différentes coupes granulométriques sur la base de grains sphériques, est négligeable face à la surface totale. La surface réactionnelle de notre granulat

est principalement interne. Le siège de la réaction peut donc être interne au granulat sous réserve que les réactifs puissent diffuser à l'intérieur des grains par l'intermédiaire de la nanoporosité.

Tableau 6 : Surface réactionnelle et distribution poreuse du granulat en fonction de sa granulométrie.

Granulométrie en mm	0/0,315	0,16/0,63	0,4/1	1/2,5
Surface BET en m <sup>2</sup> /g	0,97	0,97	1,15	1,13
Surface externe en m <sup>2</sup> /g	0,025	0,008	0,004	0,001
Diamètre de pore en nm	3,5	3,5	3,5	3,5

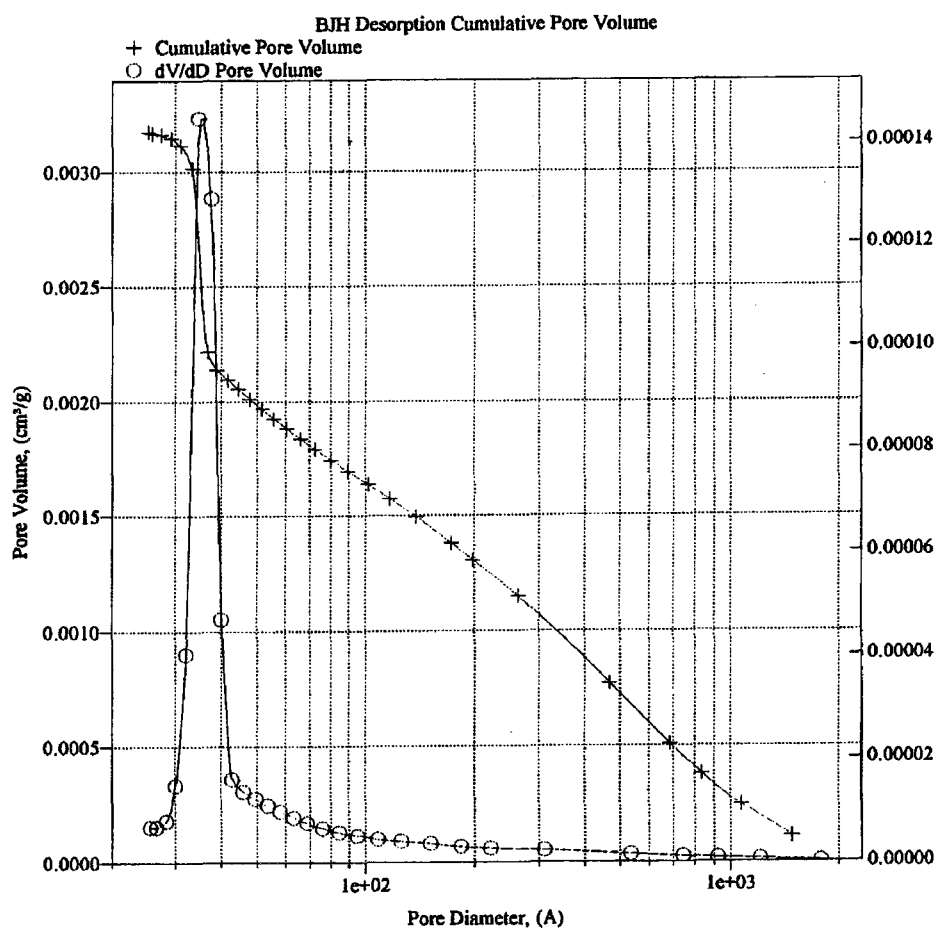


Figure 18 : Distribution des diamètres de pores du granulat mesurée par la méthode BJH.

### 2.3. Essais de comportement du granulat vis-à-vis de la RAS.

Des essais rapides permettent de caractériser un granulat vis-à-vis de la réaction alcali-silice. Les résultats de ces essais présentés ci-dessous ont été obtenus lors de travaux de recherche élèves [Dubus et Fournier, 1996] à l'école des mines de Douai.

Les *méthodes pétrographiques* permettent de déceler les minéraux réactifs ou des textures favorables au développement de la réaction. Comme nous l'avons vu précédemment, le granulat est constitué presque exclusivement de silice micro à crypto cristalline (microquartz) et fibroradiaire (calcédoine). Ces minéraux constitutifs du silex présentent un certain nombre de défauts dans leurs structures cristallines favorisant ainsi la réaction alcali-silice.

Les *essais de cinétiques chimiques* norme NF P 18-589 classent les granulats en étudiant leur réactivité en solution alcaline, simulant la solution interstitielle du béton. Le résultat de cette étude montre que le silex étudié est un granulat potentiellement réactif, voire potentiellement réactif à effet de pessimum, et à cinétique rapide comme l'indique la figure (19).

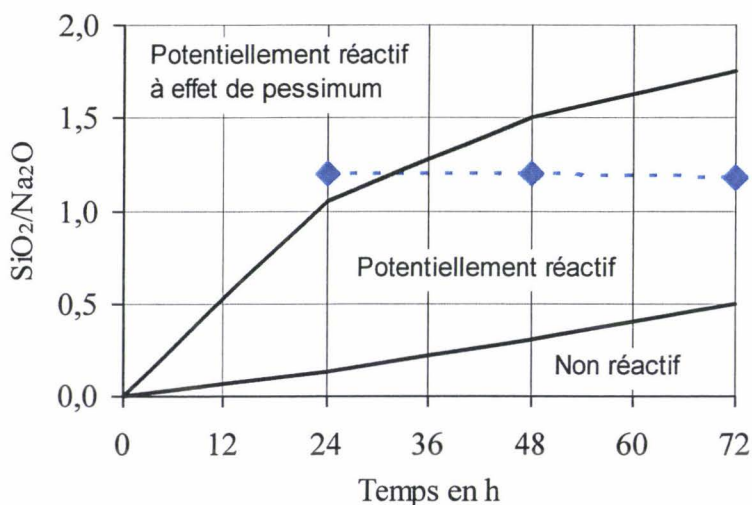


Figure 19 : Rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O en fonction du temps pour l'essai de cinétique chimique.

Les *essais de gonflement* sont basés sur la mesure de variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortier ou de béton. L'essai MICROBAR NF P 18-588 montre que le granulat est très réactif en milieu alcalin et qu'il présente un effet de pessimum comme l'indique la figure (20). Un granulat est classé potentiellement réactif à effet de pessimum

(PRP) lorsque la courbe donnant l'expansion en fonction du rapport ciment/granulat présente les deux caractéristiques suivantes :

- la courbe dépasse la limite de réactivité d'expansion fixée à 0,11 %,
- la courbe n'est pas une fonction décroissante du rapport ciment/granulat, mais passe par un maximum (fascicule AFNOR NF P 18-542).

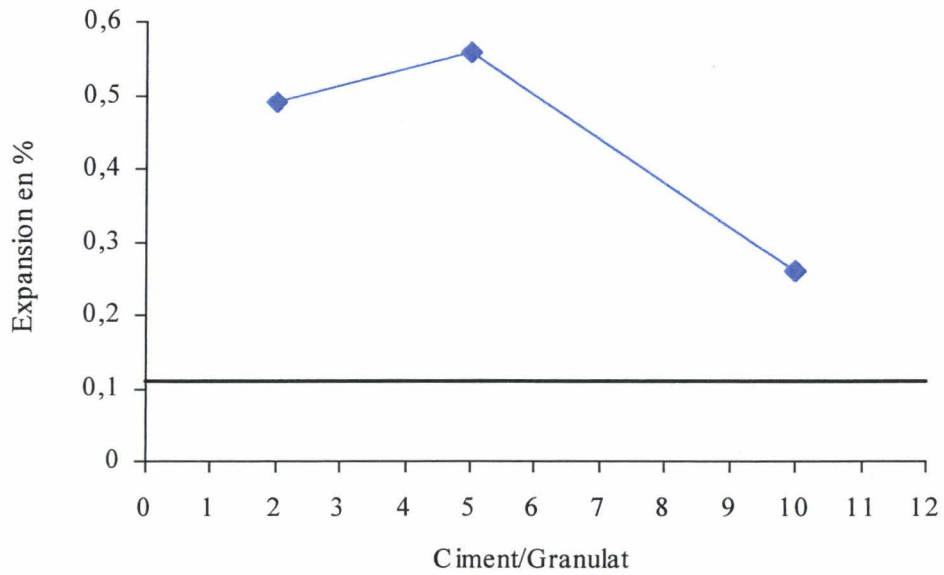


Figure 20 : Expansion en fonction du rapport Ciment/Granulat pour l'essai MICROBAR.

## **2.4. Conclusion.**

L'étude de la réaction alcali-silice (RAS) nécessite le choix d'un matériau représentatif. Le granulats choisis de type silex provenant du nord de la France est connu pour être à l'origine d'un certain nombre d'endommagements sur ouvrages. Ce granulats présente l'avantage d'être constitué à 99 % de silice simplifiant ainsi notre approche qui a pour but une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques. Le silex est une silice micro à crypto cristalline (microquartz) et fibroradiaire (calcédoine) présentant un certain nombre de défauts d'organisation cristalline. Ces défauts d'organisation cristalline, encore appelés silanols, sont responsables du caractère alcali-réactif de notre granulats. De plus, il possède une cinétique de réaction rapide et il est classé comme granulats potentiellement réactif à effet de pessimum selon l'essai MICROBAR.

## **CHAPITRE 3**

**Le milieu réactionnel alcali-silice :  
du milieu réel au milieu idéal**

### **3.1. Introduction.**

L'objectif de ce chapitre est de décrire la méthodologie expérimentale qui va nous permettre d'étudier la réaction alcali-silice notamment au travers de la mesure des avancements de la réaction. Un milieu réactionnel modèle va être défini de façon à simuler au mieux le milieu réactionnel réel qu'est le matériau béton.



### 3.2. Description du milieu réactionnel béton.

Le béton est composé de cinq zones réactionnelles au niveau microscopique. Parmi celles-ci, nous distinguons trois zones de volume et deux zones de surface, comme l'indique la figure (21).

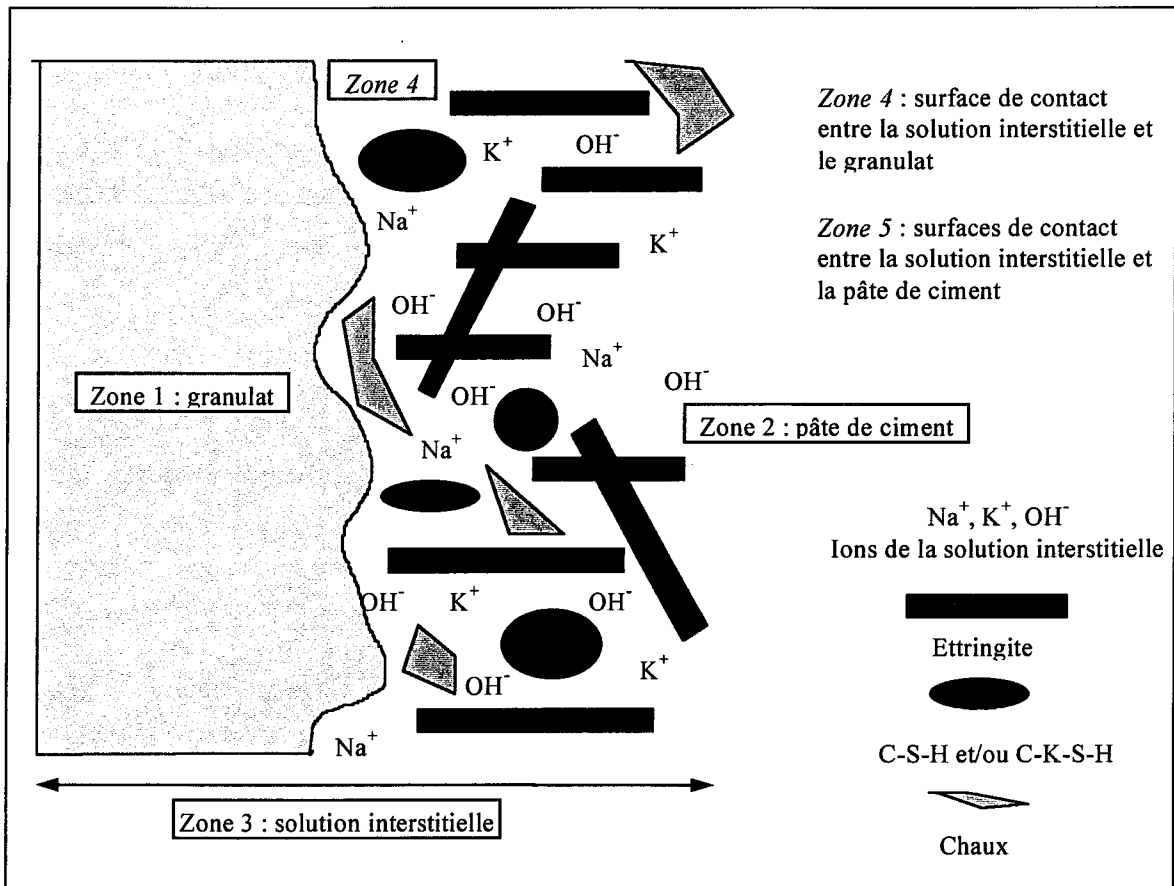


Figure 21 : Milieu réactionnel béton.

Les zones de volume :

- ☞ le granulat : zone mono ou multiphasique (zone 1),
- ☞ la pâte de ciment hydraté : zone multiphasique (zone 2),
- ☞ la solution interstitielle : zone monophasique (zone 3).

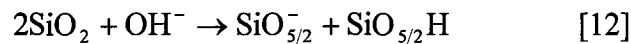
Les zones de surface :

- ☞ l'interface solide liquide entre le granulat et la solution interstitielle (zone 4),
- ☞ l'interface solide liquide entre la pâte de ciment hydratée et la solution interstitielle qui n'est pas représentée sur le graphique (zone 5).

### **3.3. Principales étapes du mécanisme réactionnel.**

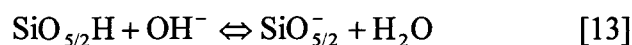
Le mécanisme de la réaction alcali-silice a été décrit selon différents modèles, comme nous l'avons présenté lors de l'étude bibliographique (§ 1.3.), et peut être écrit de la façon suivante avec deux étapes principales :

- Formation de sites actifs (étape 1) due à la coupure de ponts siloxanes par attaque des ions hydroxyles à l'interface solide liquide entre le granulat et la solution interstitielle (zone 4).

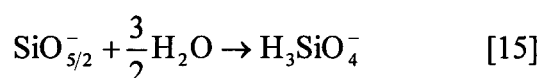
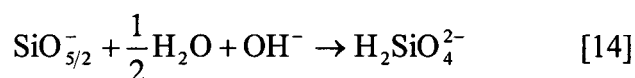


D'un point de vue structural,  $\text{SiO}_2$  représente un tétraèdre de silicium  $\text{Q}_4$  entouré de quatre oxygènes liés à quatre voisins. Les sites actifs formés sont des tétraèdres de silicium  $\text{Q}_3$  soit protonés  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  appelé silanol, soit chargés négativement  $\text{SiO}_{5/2}^-$  (figure 15).

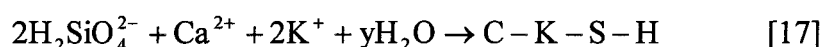
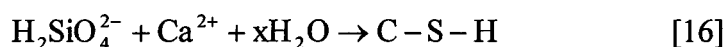
La neutralisation des sites actifs chargés négativement en silanols est un équilibre dépendant de la concentration des ions hydroxyles présents dans le milieu. Les milieux très basiques dans lesquels nous travaillons déplacent l'équilibre vers la droite c'est-à-dire vers les sites actifs chargés négativement.



- Dissolution de la silice (étape 2) due à la poursuite de la coupure de ponts siloxanes des sites actifs par attaque des ions hydroxyles à l'interface solide liquide entre le granulat et la solution interstitielle (zone 4). Les produits formés sont principalement des monomères Q<sub>0</sub> de type H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> et de petits polymères.



Cette silice dissoute va diffuser dans la solution interstitielle (zone 3) et précipiter avec les cations présents dans cette solution interstitielle du béton pour former des C-S-H et/ou C-K-S-H (annexe 1 : notation abrégée adoptée par l'industrie cimentière).



### **3.4. Détermination des taux d'avancement de la réaction.**

Le but de cette étude est de développer une méthode permettant de quantifier la réaction alcali-silice. La synthèse du mécanisme réactionnel met en avant deux étapes essentielles à partir desquelles nous définissons deux taux d'avancement :

- la quantité de sites actifs présents dans le granulat :

$$n = \frac{\text{moles de sites actifs}}{\text{moles de silice initiale}} \quad [18]$$

La quantité de sites actifs  $n$  résulte de la compétition entre la réaction de formation de ces sites actifs (étape 1) et la réaction de consommation de ceux-ci (étape 2).

- la quantité de silice dissoute :

$$\alpha = \frac{\text{moles de silice dissoute}}{\text{moles de silice initiale}} \quad [19]$$

A partir de  $n$  et  $\alpha$ , nous pouvons calculer  $n^*$  :

$$n^* = \frac{\text{moles de sites actifs}}{\text{moles de silice restante}} = \frac{n}{1 - \alpha} \quad [20]$$

Ces taux d'avancement quantifient la réaction alcali-silice et présentent l'avantage d'être spécifiques à cette réaction.

L'annexe (1) précise les notations utilisées en fonction de l'unité employé.

### **3.5. Description du milieu réactionnel modèle.**

La caractérisation et la quantification de la réaction basée sur la mesure des taux d'avancement  $\alpha$ ,  $n$  et  $n^*$  nécessite l'étude d'un système simplifié mais représentatif du béton. Ce travail a été initié dans le cadre du DEA de S. Dehaut [Dehaut, 1996] et optimisé durant cette thèse [Bulteel, 1999a, 2000]. Le milieu réactionnel est modélisé en n'utilisant que les composés ayant un rôle dans la réaction alcali-silice. Nous créons ainsi un milieu réactionnel modèle constitué de granulats, de potasse et de chaux. Il s'agit d'un milieu réactionnel « ouvert » sans matrice cimentaire. L'étude de la réaction à partir de ce milieu réactionnel modèle est basée sur un essai cinétique existant et normalisé. Il s'agit de la norme AFNOR NF P 18-589 : « Réactivité potentielle de type alcali silice et alcali silicate ». Des modifications sont apportées pour s'adapter à la constitution du milieu réactionnel modèle. En effet, la modification importante réside dans l'ajout de la chaux afin de simuler la présence de la pâte de

ciment qui n'est pas prise en compte dans l'essai cinétique. Nous augmentons, également, le rapport liquide/solide passant de 1 à 10 et remplaçons la soude par de la potasse. La solution de potasse représente les alcalins de la solution interstitielle du béton. Les différents constituants sont toujours placés dans un autoclave mis en étuve à 80°C. La sortie des autoclaves s'effectue à différentes échéances de façon à obtenir une étude cinétique au cours du temps. Les paramètres comme la molarité de la potasse ou la température pourront être modifiés pour étudier leur influence sur la cinétique de réaction.

La description du milieu réactionnel modèle (figure 22) schématise l'évolution de la dégradation de la silice due à la réaction alcali-silice et les étapes permettant la mesure des taux d'avancement  $\alpha$ ,  $n$  et  $n^*$ . La figure (22) est une représentation schématique de la réaction et ne présume pas une attaque concentrique du granulat.

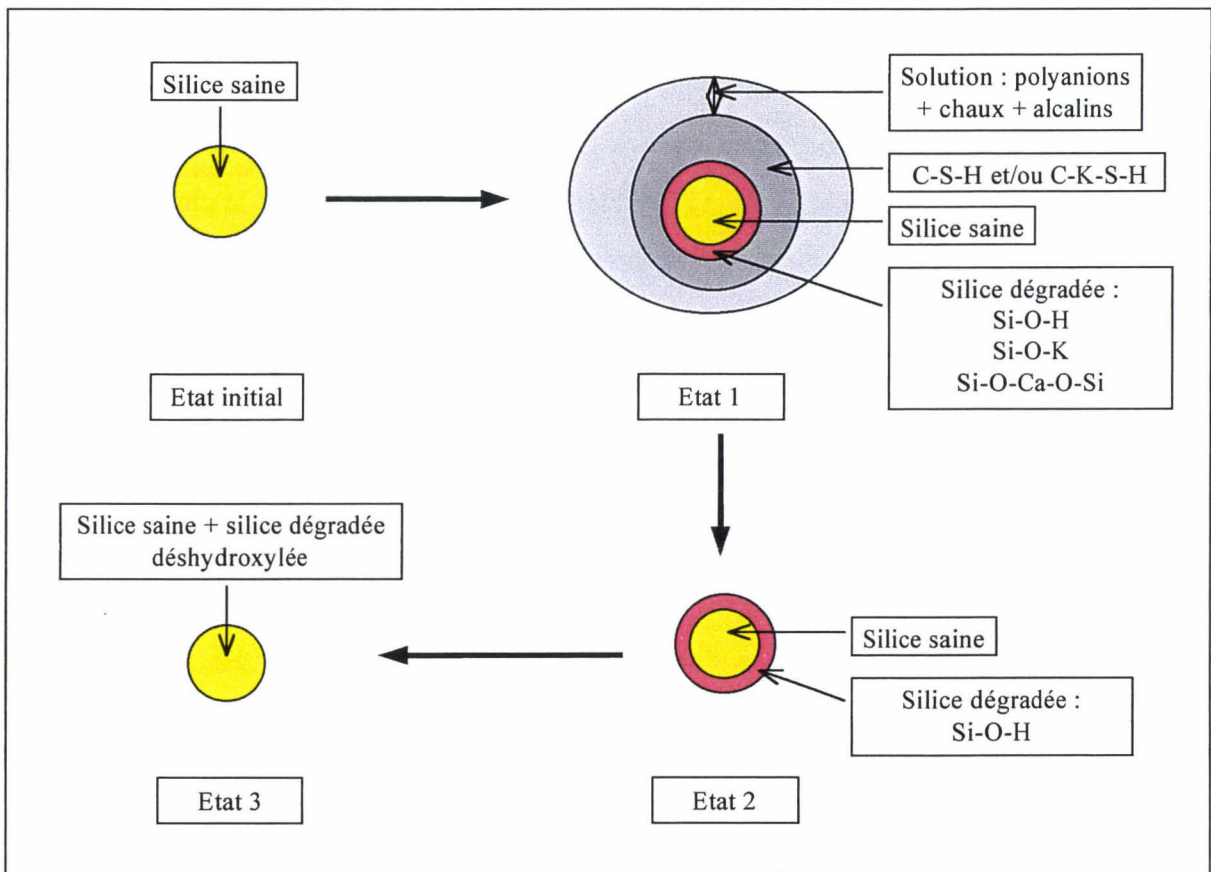


Figure 22 : Milieu réactionnel modèle.

### **3.5.1. Mode opératoire.**

Le mode opératoire de cette nouvelle méthode chimique pour caractériser la RAS est le suivant (figure 22) :

#### ↳ Etat initial

Nous plaçons dans un autoclave 1 g de granulat broyé et 378,4 mg de chaux vive (correspond à 0,5 g de chaux éteinte). Nous préchauffons l'autoclave à 80°C dans l'étuve durant 30 minutes avant d'ajouter 10 ml d'une solution de potasse à la molarité  $M_0$  souhaitée. Nous remplaçons l'autoclave dans l'étuve à 80°C pour une échéance choisie.

#### ↳ Etat 1

Durant cet autoclavage, nous parvenons à l'état 1 avec l'apparition des produits de la réaction alcali-silice. Dans les phases solides, nous avons la silice qui présente une partie saine et une autre dégradée sous forme Si-O-H, Si-O-K et Si-O-Ca-O-Si comme l'indiquent les équations (12) et (13). Nous trouvons également de la chaux et des C-S-H et/ou des C-K-S-H formés par la précipitation des anions et polyanions siliceux avec les ions calcium et potassium de la solution suivant les équations (16) et (17). Dans la phase liquide, nous avons la présence d'anions et de polyanions issue de la dissolution de la silice vu l'équation (12) ainsi que des ions potassium, calcium et hydroxyles.

A échéance, l'autoclave à l'état 1 est sorti et refroidi dans un bain de glace. Lors de l'ouverture de l'autoclave, nous retrouvons les phases suivantes :

#### ☞ une phase liquide.

Elle est extraite à l'aide d'une seringue et est filtrée par filtre seringue à 0,45 $\mu$ m lors de sa mise en flacon plastique. La solution est conservée au réfrigérateur avant d'être analysée :

- par ICP pour déterminer la teneur en silicium, potassium et calcium,
- par RMN du liquide du  $^{29}\text{Si}$  pour définir la forme de la silice en solution,
- par dosage acido-basique pour observer l'évolution de la basicité de la solution,

- par pHmétrie pour quantifier la concentration en ions hydroxyles.

#### ☞ des phases solides.

Elles sont récupérées et traitées suivant les étapes ci-dessous afin de déterminer les taux d'avancement  $\alpha$ ,  $n$  et  $n^*$  que nous avons définis (§ 3.4.).

Les phases solides sont placées dans un flacon pour y subir une attaque acide à froid par 250 ml d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l refroidi à 0°C. Le milieu est maintenu au frais dans un bain de glace. Cette attaque se fait sous agitation durant 30 minutes suivie d'une heure de décantation. L'attaque acide neutralise les alcalins et la chaux présents. Elle dissout les C-S-H et/ou C-K-S-H et protone tous les sites Si-O-K et Si-O-Ca-O-Si dans la silice dégradée. Nous filtrons la solution puis séchons le résidu sur filtre à l'acétone puis à l'éther. L'efficacité de l'attaque acide dans l'élimination des produits de réaction est contrôlée par des analyses par fluorescence des rayons X. Les résultats donnent un solide constitué à 99,7 % de SiO<sub>2</sub> en moyenne. Le seuil de validité de l'attaque acide est l'obtention d'un solide à 99,5 % de SiO<sub>2</sub>. En deçà, les impuretés risquent de fausser les mesures des taux d'avancement.

#### ☞ Etat 2

A l'issue de ce traitement, le solide restant est constitué par la silice saine et dégradée mais sous forme de silanol Si-O-H.

Nous récupérons le solide dans un creuset en alumine préalablement taré et mesurons sa masse. Nous plaçons le creuset environ 20 heures dans un dessiccateur afin d'obtenir une masse constante puis nous pesons à nouveau le creuset. La figure (23) montre le temps nécessaire à l'obtention d'une masse constante du solide après filtration et séchage. Nous plaçons le creuset dans un four à 600°C que nous montons à 1000°C pendant 1 heure avant de redescendre à 600°C. Ce traitement thermique permet de déshydroxyler les silanols du solide (équation 11). Les conditions de ce traitement ont été fixées suite à des analyses thermogravimétriques effectuées sur des silices dégradées. La figure (24) montre l'efficacité de la déshydroxylation des silanols dans les conditions citées puisque au-delà d'une heure la perte de masse est stabilisée.

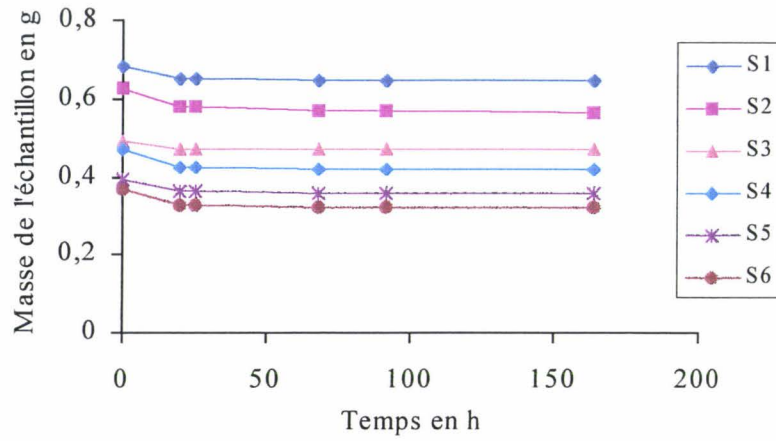


Figure 23 : Evolution de la masse au cours du temps de différents échantillons placés en dessiccateur après filtration et séchage acétone éther (dans l'état 2).

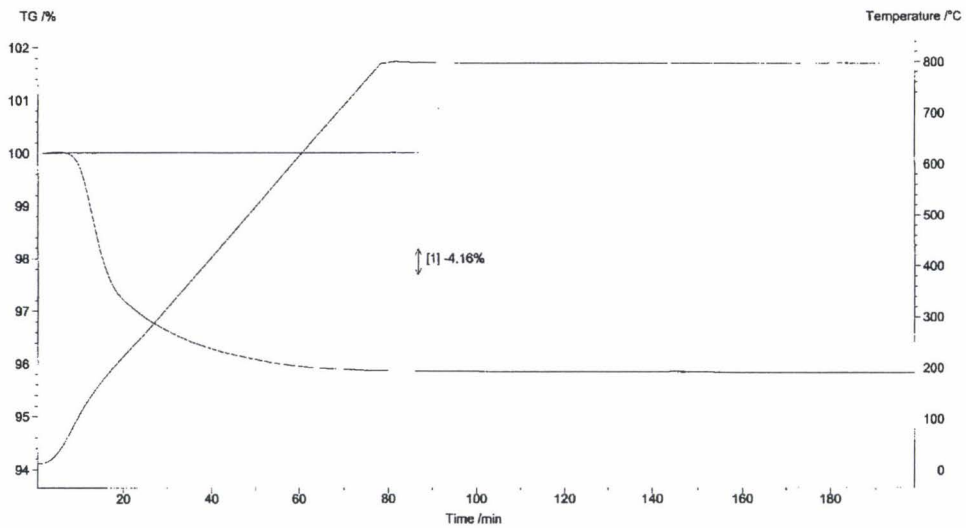
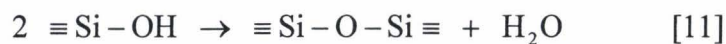


Figure 24 : Courbe ATG sur un échantillon de granulat dégradé à l'état 2.

### ↳ Etat 3

Après la cure thermique, le solide résiduel se constitue de silice saine non dégradée par la RAS et de silice ayant subi une dégradation sous forme de silanols mais qui ont été déshydroxylés (équation 11).





### 3.5.2. Mode de calcul des taux d'avancement.

La masse obtenue à l'état 3 correspond à la quantité de silice restante à l'issue de la RAS. Connaissant la masse de silice introduite au départ, nous en déduisons le taux de silice dissoute  $\alpha$  par la réaction.

$$\alpha = \frac{\frac{\text{masse de silice à l'état initial} - \text{masse de silice à l'état 3}}{60}}{\frac{\text{masse de silice à l'état initial}}{60}} \quad [21]$$

Ce taux de silice dissoute  $\alpha$  peut être détaillé selon ses deux composantes que sont :

- le taux de silice en solution  $\alpha_{K-S-H}$  défini par des mesures du silicium en ICP sur des solutions surnageantes prélevées dans le milieu réactionnel,
- le taux de silice précipitée en C-S-H et/ou C-K-S-H  $\alpha_{C-S-H}$  calculé par différence entre la silice dissoute et la silice en solution selon l'équation (22).

$$\alpha_{C-S-H} = \alpha - \alpha_{K-S-H} \quad [22]$$

Le passage entre l'état 2 et 3, nous donne une perte de masse correspondant à un départ d'eau. Cette perte d'eau a pour origine la déshydroxylation des silanols présents dans la silice à l'état 2. D'après l'équation (11), une mole d'eau provient de deux moles de silanol. Cela nous permet de calculer  $n$  le nombre de mole de silanol présent dans la silice exprimée par mole de silice initiale ou  $n^*$  le nombre de mole de silanol par mole de silice restante.

$$n = \frac{\frac{2 \times \text{masse d'eau perdue}}{18}}{\frac{\text{masse de silice à l'état initial}}{60}} \quad [23]$$

Dans cette étude, chaque point sur les courbes décrivant les taux d'avancement de la réaction  $\alpha$ ,  $n$  et  $n^*$  est calculé en faisant la moyenne des valeurs obtenues sur trois autoclaves.

Toutes les mesures effectuées sur la « phase solide » aux différents états, autres que la détermination des taux d'avancement, sont réalisées à l'aide d'autoclaves supplémentaires. Les solides sont analysés :

- par thermogravimétrie pour quantifier la teneur en chaux du milieu réactionnel,
- par diffraction des rayons X pour suivre l'évolution de la phase cristalline,
- par RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  pour caractériser la forme des tétraèdres de silice,
- par pétrographie pour observer l'état de dégradation du granulat.
- par microscopie électronique à balayage couplé à un système de microanalyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie pour quantifier la teneur en silicium, potassium et calcium dans le granulat.
- par pycnométrie au toluène pour suivre la densité absolue du granulat.

### **3.5.3. Incertitude sur les résultats.**

Il est à noter que l'incertitude de l'ensemble des résultats quantitatifs présentés dans ce travail est principalement liée aux écarts expérimentaux sur les milieux réactionnels modèles et peu relative aux différentes techniques d'analyses. Les tests menés sur les milieux réactionnels modèles nous donnent une assez bonne répétabilité et reproductibilité des résultats. L'incertitude est de l'ordre de quelques pour cent.

### **3.6. Conclusion.**

La méthodologie expérimentale permettant de quantifier la réaction alcali-silice à travers ses variables d'avancement dans le milieu réactionnel modèle est présentée dans le tableau (7). Cette méthodologie va pouvoir être appliquée à des milieux réactionnels présentant des ratios  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  différents. Deux milieux réactionnels ont été particulièrement étudiés :

- l'un avec un ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  faible représentatif d'un milieu riche en alcalin c'est-à-dire à gauche du pessimum,
- l'autre avec un ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  élevé représentatif d'un milieu pauvre en alcalin c'est-à-dire à droite du pessimum.

Tableau 7 : Méthodologie pour la caractérisation du milieu réactionnel modèle.

Phases	Techniques utilisées	Variables mesurées
Phase solide du milieu réactionnel	Attaque acide	Taux de silice dissoute $\alpha$
	Filtration	Fraction molaire $n$
	Traitement thermique	Fraction molaire $n^*$
	Analyse thermogravimétrique	Teneur en chaux
	Diffraction des rayons X	Evolution cristalline du quartz
	RMN $^{29}\text{Si}$	Détermination de la nature des défauts de structure
	Pétrographie	Suivi de l'altération du granulat
	MEB couplé à un système de microanalyse élémentaire	Teneur en silicium, potassium et calcium dans le granulat
	Pycnométrie au toluène	Suivi de la densité absolue du granulat
Phase liquide du milieu réactionnel	ICP	Teneur en silicium, potassium et calcium Détermination de $\alpha_{\text{K-S-H}}$ Calcul de $\alpha_{\text{C-S-H}}$
	RMN $^{29}\text{Si}$	Caractérisation de la nature des tétraèdres de silice
	Dosage acido basique	Basicité
	pHmétrie	Concentration des ions hydroxydes

## **CHAPITRE 4**

**Etude de milieux réactionnels modèles :  
Comparaison entre un milieu riche et  
pauvre en alcalin**

## **4.1. Introduction.**

Le granulats est classé potentiellement réactif à effet de pessimum, la molarité de la solution de potasse conditionne le ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  et par conséquent, le positionnement d'un coté ou de l'autre du pessimum. Nous allons étudié et comparé deux milieux réactionnels en parallèle :

- l'un riche en alcalin face à la silice : nous choisissons une concentration initiale en potasse  $M_0$  de 0,79 mol/l (pH13,9) donnant un  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2,1$ ,
- l'autre pauvre en alcalin face à la silice : nous choisissons une concentration initiale en potasse  $M_0$  de 0,1 mol/l (pH13,0) donnant un ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 16,7$ .

La méthodologie permettant de caractériser la réaction alcali-silice pour le milieu réactionnel modèle, qui a été détaillée dans le chapitre précédent, va être appliquée à ces systèmes et ceci afin de mieux comprendre le mécanisme. Nous rappelons brièvement que cette méthodologie comprend :

- la détermination des taux d'avancement,
- le suivi et la caractérisation de la silice en solution,
- le suivi et la caractérisation de la silice dans les phases solides,
- l'évolution des réactifs : teneur en chaux et en ions hydroxydes.

A partir de toutes ces données, nous établirons ensuite un bilan matière de la réaction. Et enfin, nous définirons des premières relations expérimentales reliant les taux d'avancement et les ions hydroxydes consommés par la réaction.

## **4.2. Etude des taux d'avancement de la réaction.**

Les conditions opératoires utilisées dans le milieu réactionnel modèle sont : 1 g de granulats broyés à 0,16/0,63 mm, 0,378 g de chaux vive et 10 ml de potasse à 0,79 mol/l (pH13,9) pour le milieu riche en alcalin et à 0,1 mol/l (pH13,0) pour le milieu pauvre en alcalin. La température d'essai est de 80°C.

### **4.2.1. Evolution du taux de dissolution $\alpha$ de la silice.**

Le taux d'avancement  $\alpha$  mesure la quantité de silice dissoute par la réaction alcali-silice. Cette mise en solution de la silice se fait par coupure des ponts siloxanes suite à l'attaque hydroxylique des sites actifs comme l'indiquent les équations (14) et (15). Ces sites actifs sont naturellement dans le granulats ou formés également par coupure de ponts siloxanes suivant l'équation (12).

La figure (25) donne l'évolution de  $\alpha$  en fonction du temps pour les deux milieux réactionnels étudiés. La courbe à 0,79 mol/l débute par un très court plateau de six heures où la dissolution est quasi nulle. Puis, la silice dissoute croît fortement jusqu'à une valeur asymptotique de 0,54 atteinte au bout de 120 heures. La valeur élevée de silice dissoute montre l'importance des équations (14) et (15) dans la réaction lorsque la molarité en alcalin est conséquente.

Comparé à 0,79 mol/l, la courbe à 0,1 mol/l montre que la quantité de silice dissoute est beaucoup moins importante puisque  $\alpha_{\text{asymptotique}}$  vaut 0,22 au lieu 0,54. De même, le temps de réaction pour atteindre cette asymptote est beaucoup plus long avec plus de 800 heures au lieu de 120 heures.

Nous constatons donc que la molarité initiale du milieu réactionnel a une influence sur la vitesse de réaction de dissolution de la silice (équations 14 et 15) et sur la quantité de silice pouvant être dissoute. Quand la molarité décroît, la vitesse de dissolution et la quantité de silice dissoute diminuent.

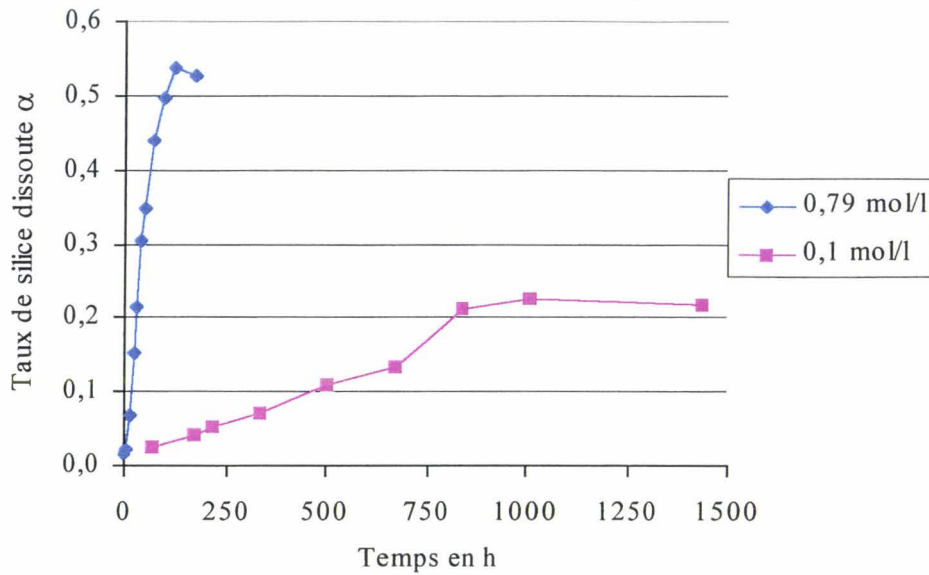


Figure 25 : Taux de dissolution  $\alpha$  de la silice en fonction du temps à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.

#### **4.2.1.1. Evolution de la silice dissoute.**

La silice dissoute  $\alpha$  (figures 26 et 28) se retrouve soit en solution soit précipite sous la forme de C-S-H et/ou de C-K-S-H (équations 16 et 17). La détermination de la fraction de silice en solution  $\alpha_{K-S-H}$  se fait par une mesure du silicium en ICP à partir des solutions surnageantes prélevées dans le milieu réactionnel et filtrées à 0,45  $\mu\text{m}$  par filtre seringue Millipore. Les teneurs en calcium et en potassium en solution sont également mesurées par ICP (figures 27 et 29). La fraction de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  est obtenue par différence entre la silice dissoute et la silice en solution.

Pour le milieu riche en alcalin, la figure (26) montre qu'en début de réaction la silice n'est peu ou pas présente en solution car elle précipite immédiatement. Durant cette phase, la teneur en calcium en solution est relativement « élevée » (figure 27) favorisant la précipitation. Après 14 heures, la teneur en calcium chute et la silice en solution apparaît. Entre 14 et 48 heures, une fraction élevée de la silice dissoute reste en solution, l'autre fraction précipite. A partir de 48 heures, l'obtention d'une asymptote montre que la solution arrive à saturation en silice ( $\alpha_{K-S-H} = 0,2$  à l'asymptote). La dissolution de la silice se poursuit



avec la formation exclusive de C-S-H et/ou de C-K-S-H mais à une vitesse plus lente avant d'atteindre à son tour une asymptote ( $\alpha_{C-S-H} = 0,3$  à l'asymptote).

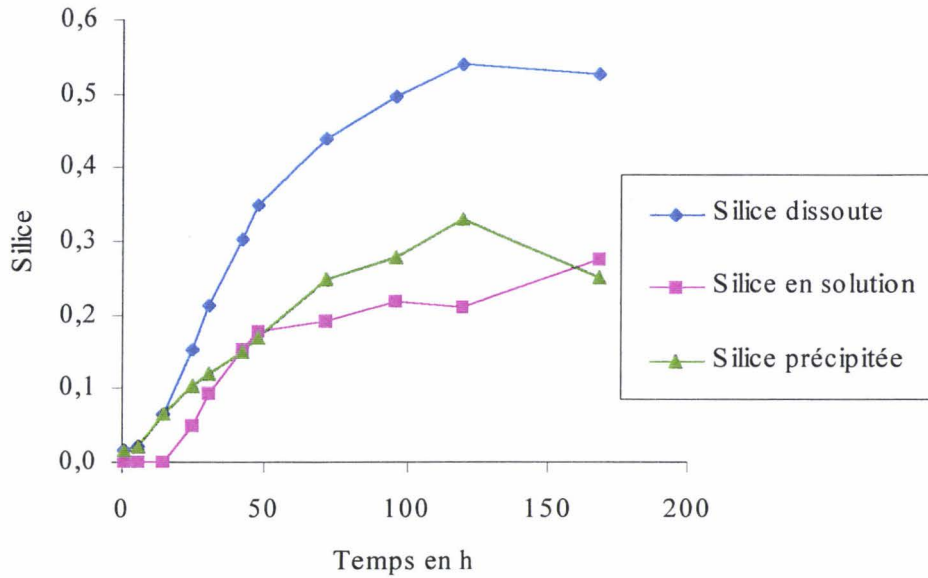


Figure 26 : Taux de dissolution  $\alpha$  et répartition des produits issus de la silice dissoute en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

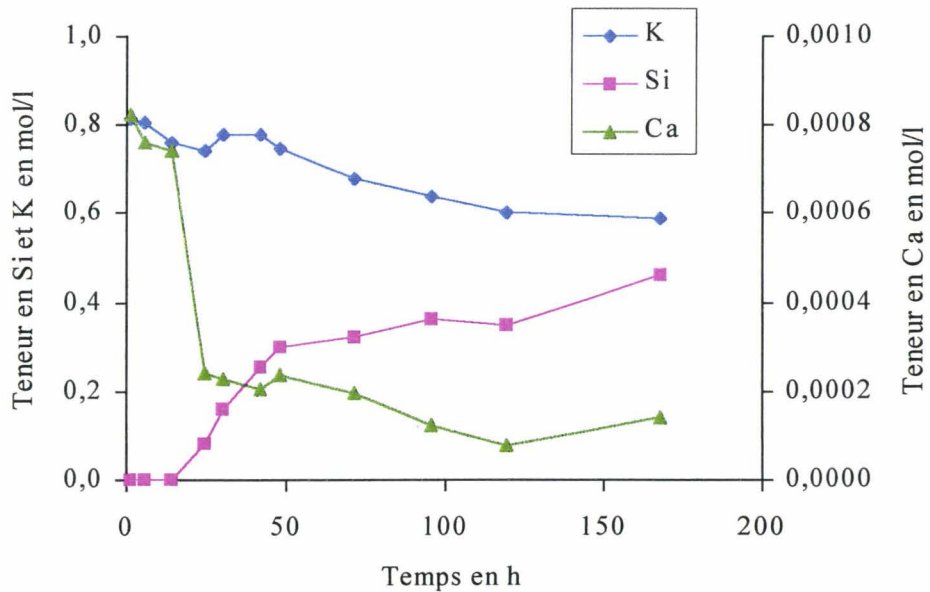


Figure 27 : Teneur en silicium, potassium et calcium en solution en fonction du temps dans le milieu réactionnel pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

Pour le milieu pauvre en alcalin, la silice dissoute par l'attaque hydroxylique à 0,1 mol/l du granulat précipite intégralement sous forme de C-S-H et/ou de C-K-S-H tout au long de la réaction à l'exception d'une petite fraction au-delà de 700 heures, comme le montre la figure (28). Avant 700 heures, le silicium n'est effectivement pas présent en solution alors que le calcium est trouvé à un niveau de 4 mmol/l favorisant la précipitation de la silice (figure 29). Après 700 heures, le silicium apparaît en solution et, dans le même temps, la teneur en calcium chute.

La comparaison avec le milieu réactionnel à 0,79 mol/l montre une grande différence dans l'évolution de la silice dissoute car, à cette molarité, la part de la silice en solution est très importante. Elle peut représenter environ 30 % de la silice dissoute (figure 26). La molarité initiale du milieu réactionnel a donc une influence sur le comportement des produits de la réaction de dissolution.

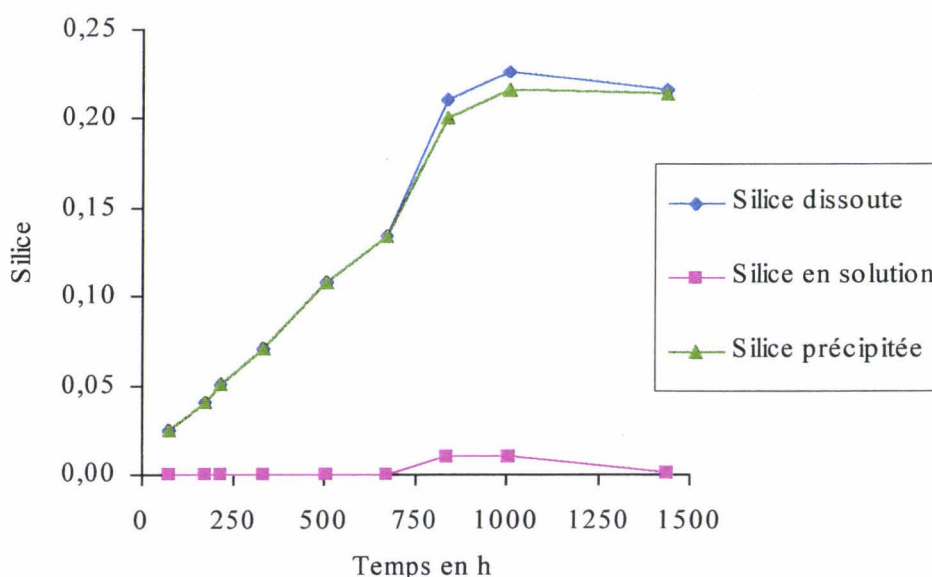


Figure 28 : Taux de dissolution  $\alpha$  de la silice et répartition de ces produits de dissolution en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et 80°C.

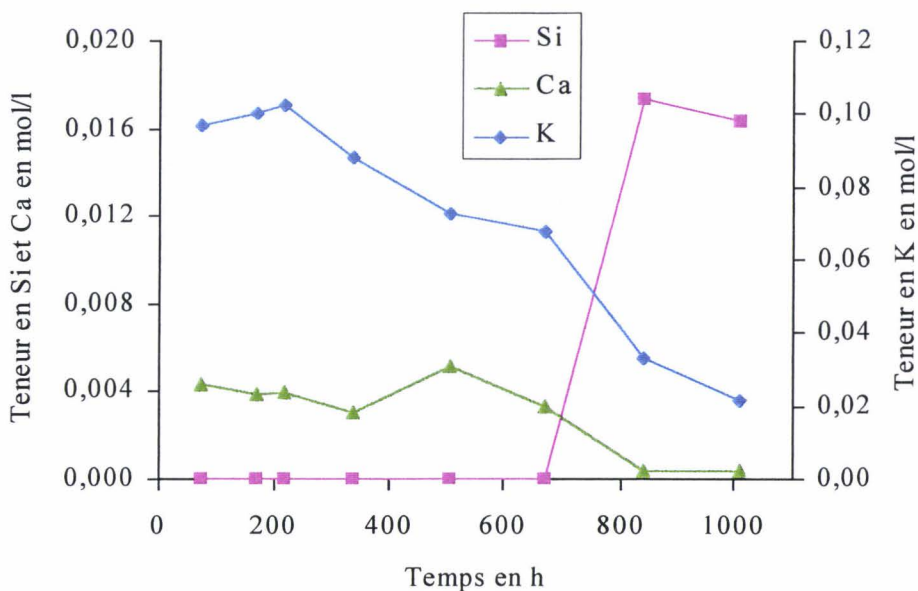


Figure 29 : Teneur en silicium, potassium et calcium en solution en fonction du temps dans le milieu réactionnel pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1 \text{ mol/l}$  et  $80^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.1.2. Caractérisation de la silice en solution.

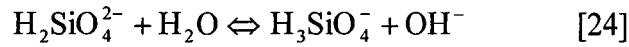
La silice présente en solution est analysée par spectrométrie RMN du liquide du  $^{29}\text{Si}$  afin de déterminer la nature des ions siliceux et d'en définir leur proportion. La figure (30) rappelle la nomenclature utilisée en RMN pour décrire le degré de connectivité des ions siliceux. Les résultats obtenus pour différents temps de réaction sont présentés dans le tableau (8). Ces résultats sont obtenus pour les mêmes conditions opératoires au niveau du milieu réactionnel à  $0,79 \text{ mol/l}$  mais avec une autre granulométrie ( $0/0,315 \text{ mm}$ ) utilisée lors des essais préliminaires.

En début de réaction, la quantité de silice en solution est trop faible pour être détectée, comme observé lors des analyses par ICP.

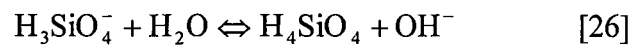
L'apparition de la silice en solution, dans un premier temps, se fait sous la forme de monomères  $Q_0$ . Ceux-ci sont des ions siliceux devant respecter les équilibres (24) et (26) décrits par Iler [Iler, 1955, 1979]. Ces équilibres dépendent de l'alcalinité du milieu. Dans notre cas, ce sont les espèces  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  qui sont prédominantes.

Les dimères  $Q_1$  et les petits polymères cycliques  $Q_{2c}$  sont formés dans un second temps. Ces oligomères sont probablement produits par polymérisation des monomères en

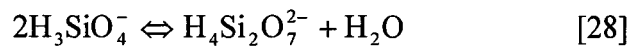
solution [Jolivet 1994 ; Knight 1988]. En effet, d'après Iler, la constante d'équilibre (29) entre le monomère et le dimère est en faveur de ce dernier, d'où une polymérisation en Q<sub>1</sub>. De même, la poursuite de la polymérisation tend à donner de petits oligomères cycliques plutôt que linéaires.



$$K = \frac{(\text{OH}^-) \times (\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}{(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})} = 10^{-1,84} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad [25]$$



$$K' = \frac{(\text{OH}^-) \times (\text{H}_4\text{SiO}_4)}{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)} = 10^{-4,2} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad [27]$$



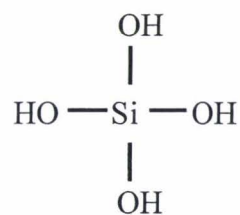
$$\frac{(\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7^{2-})}{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)^2} = 2200 \quad [29]$$

Tableau 8 : Nature de la silice en solution présente dans le milieu réactionnel à différents temps de réaction pour un granulat 0/0,315 mm, M<sub>0</sub> = 0,79 mol/l et à 80°C.

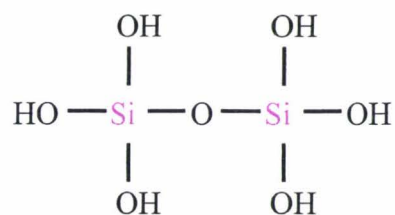
(résultats quantitatifs massiques à 10% près)

Les spectres RMN sont obtenus par H. ZANNI de l'ESPCI.

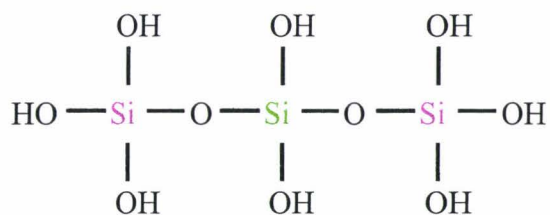
Concentration initiale en potasse (mol/l)	Temps de réaction (h)	Q <sub>0</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2c</sub>	Q <sub>2</sub>
0,79	2	0	0	0	0
0,79	18	1	0	0	0
0,79	54	0,60	0,25	0,15	0



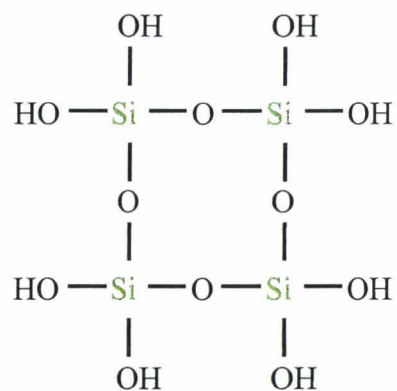
Monomère  $Q_0 = \text{Si}$



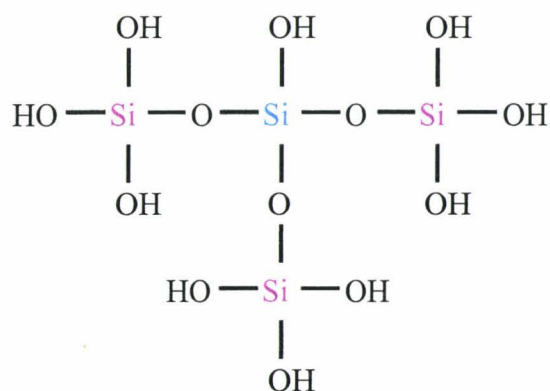
Dimère  $Q_1 = \text{Si}$



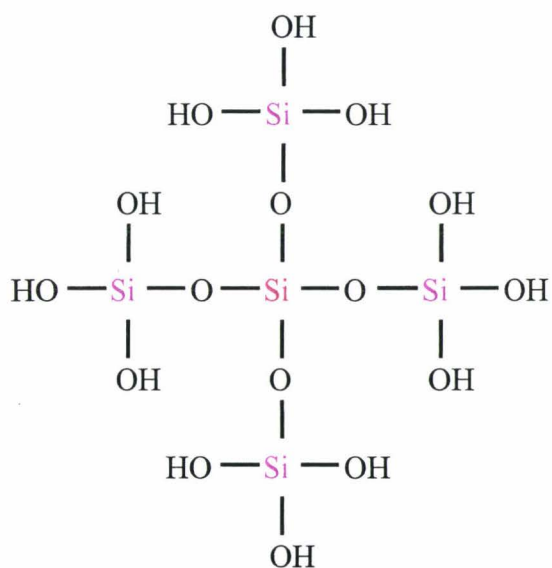
Polymère linéaire  $Q_2 = \text{Si}$   
 $Q_1 = \text{Si}$



Polymère cyclique  $Q_{2c} = \text{Si}$



Polymère ramifié  $Q_3 = \text{Si}$   
 $Q_1 = \text{Si}$



Polymère ramifié  $Q_4 = \text{Si}$   
 $Q_1 = \text{Si}$

Figure 30 : Représentation schématique des ions siliceux sous formes hydroxylées avec leur nomenclature RMN.

## **4.2.2. Evolution du taux de sites actifs formés.**

### **4.2.2.1. Evolution de la fraction molaire $n$ .**

La fraction molaire  $n$  mesure la quantité de sites actifs par rapport à la silice initiale résultant de la compétition entre l'étape 1 de création de sites actifs (équation 12) et l'étape 2 de dissolution de ces sites (équations 14 et 15). L'évolution du nombre de sites actifs  $n$  au cours du temps pour le milieu riche en alcalin décrit trois phases (figure 31):

- la phase 1 est un plateau d'une durée de 14 heures avec une valeur d'origine  $n_0$  de 0,07 mole de sites actifs/mole de silice initiale. Cette valeur correspond à la quantité de sites actifs présents naturellement dans le granulat. Une analyse thermogravimétrique confirme la valeur  $n_0$  trouvée durant cette période (§ 2.2.3.3.). La constance du nombre de sites actifs  $n$  montre que la réaction crée autant de sites qu'elle en consomme durant cette phase.
- la phase 2 correspond à un accroissement du nombre de sites actifs présents dans le milieu réactionnel à partir de 14 heures. Cette phase peut être décomposée en deux régimes. Le premier correspond à une croissance modérée de la variable  $n$ . Le second voit une augmentation beaucoup plus sensible du nombre de sites actifs. Ce changement de régime intervient vers 42 heures à l'approche de la saturation de la silice en solution (figure 26) marquant le début du ralentissement de la vitesse de réaction de dissolution de la silice (équations 14 et 15).
- la phase 3 montre encore un accroissement du nombre de sites actifs  $n$  après 120 heures alors que le taux de dissolution de la silice atteint son asymptote (figure 26).

Cet accroissement du nombre de sites actifs  $n$ , après 14 heures, montre que la réaction de création des sites actifs l'emporte sur la réaction de dissolution.

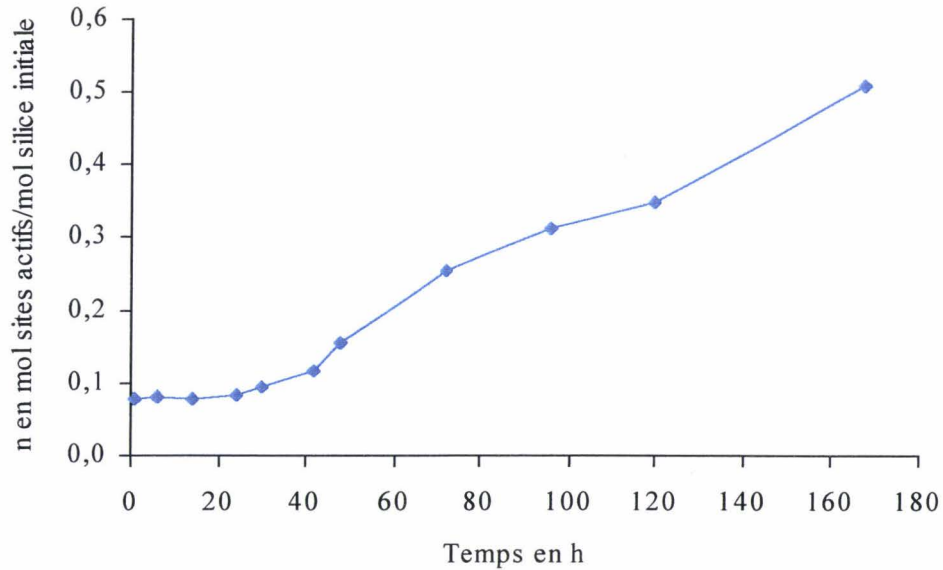


Figure 31 : Taux d'avancement  $n$  en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

L'évolution du nombre de sites actifs  $n$  au cours du temps, tracée figure (32) pour le milieu pauvre en alcalin, décrit également trois phases :

- la phase 1 est un palier d'une durée de 300 heures avec une valeur d'origine  $n_0$  de 0,07 mole de sites actifs/mole de silice initiale. Cette valeur correspond à la quantité de sites actifs présents naturellement dans le granulat. La constance de la fraction  $n$  montre que la réaction crée autant de sites qu'elle en consomme.
- la phase 2 correspond à un accroissement du nombre de sites actifs présents dans le milieu réactionnel à partir de 300 heures. Cette phase peut être décomposée en deux régimes. Le premier a une croissance modérée de sites actifs. Le second voit une augmentation beaucoup plus sensible du nombre de sites actifs. Ce changement de régime intervient vers 700 heures. Cet accroissement de la variable  $n$  montre ainsi que la réaction de création des sites actifs l'emporte sur la réaction de dissolution.
- la phase 3 marque la fin de la création de sites actifs. Une valeur asymptotique  $n_{\text{asymptotique}} = 0,29$  mole de sites actifs/mole de silice initiale

est obtenue après 1000 heures de réaction. A cette échéance, le taux de dissolution est également asymptotique (figure 25). Ce constat traduit le fait que la réaction est probablement limitée par un déficit en ions hydroxyles.

La comparaison avec l'évolution du taux de sites actifs  $n$  à 0,79 mol/l montre que les phases 1 et 2 suivent le même comportement mais nécessitent beaucoup plus de temps de réaction à 0,1 mol/l pour obtenir des valeurs de la variable  $n$  du même ordre de grandeur :

- la phase 1 passe de 14 à 300 heures,
- la phase 2 passe de 120 à 1000 heures avec un changement de régime qui passe de 42 à 700 heures.

La vitesse de formation des sites diminue avec la molarité. En revanche, dans la phase 3, la fraction molaire  $n$  a un comportement totalement différent. En effet, à 0,79 mol/l, le milieu réactionnel montre qu'il est encore en mesure de créer des sites actifs alors qu'à 0,1 mol/l la réaction semble être limitée par un déficit en ions hydroxyles.

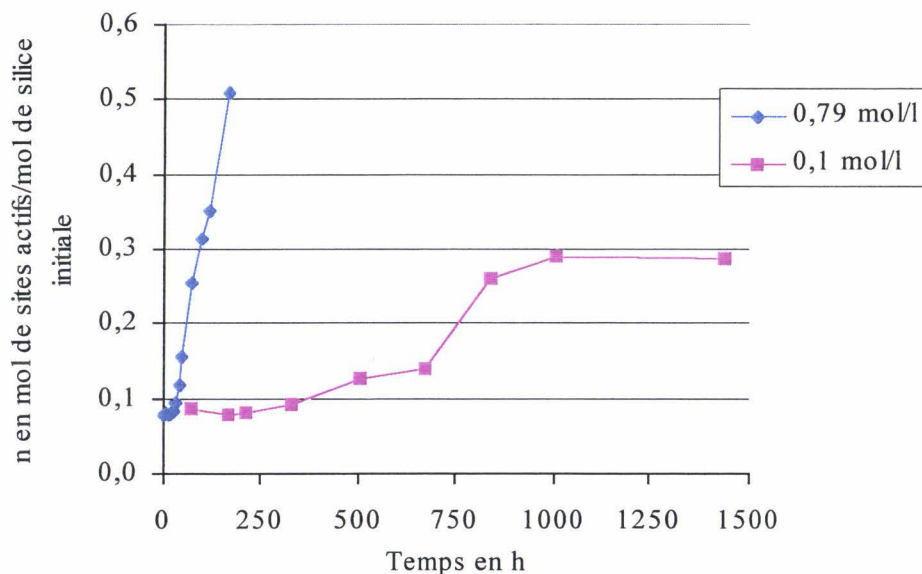


Figure 32 : Fraction molaire  $n$  en fonction du temps à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.



L'évolution de la fraction molaire  $n$  peut également être représentée en fonction du taux de silice dissoute  $\alpha$  avant que celui-ci n'atteigne sa valeur asymptotique (figures 33 et 34). Ce mode de représentation permet d'identifier un taux de dissolution critique,  $\alpha_{\text{critique}} = 0,15$  pour le milieu riche en alcalin et  $\alpha_{\text{critique}} = 0,07$  pour le milieu pauvre en alcalin, au-delà duquel nous observons une croissance de la variable  $n$ . Cette croissance se fait selon deux régimes :

- le premier régime présente une faible augmentation de la fraction molaire  $n$  jusque  $\alpha = 0,3$  et  $\alpha = 0,13$  respectivement pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin,
- le second régime correspond à une forte augmentation de la variable  $n$ .

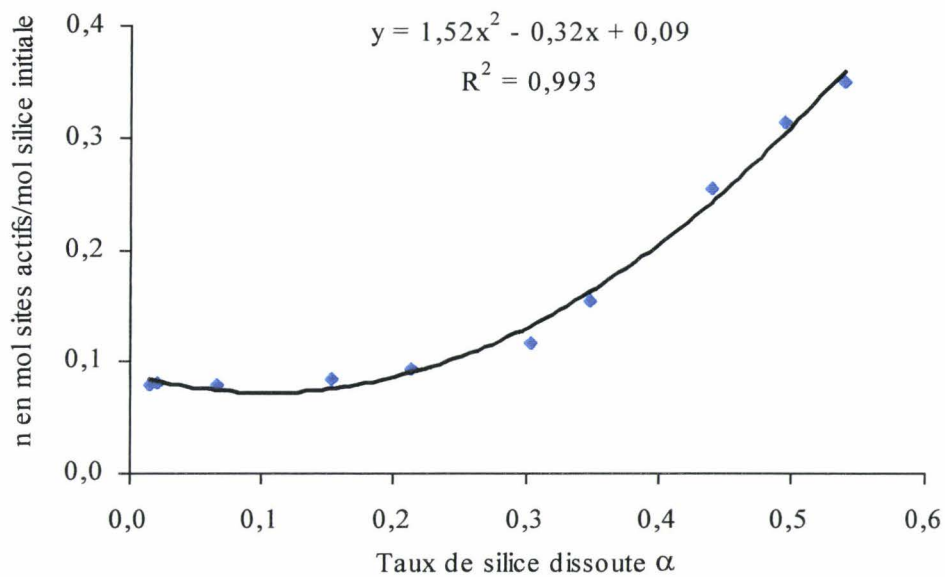


Figure 33 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

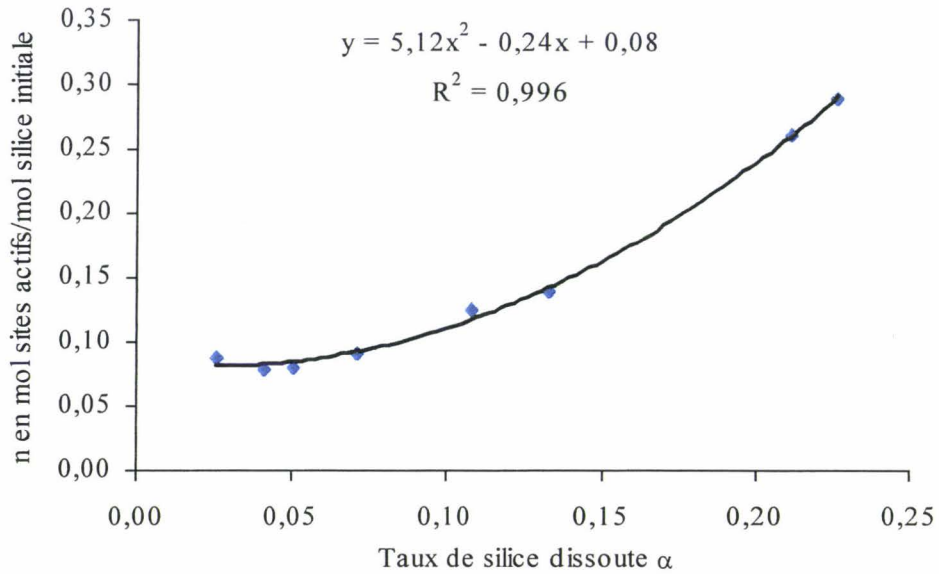


Figure 34 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et 80°C.

A titre de comparaison, la fraction molaire  $n$  est tracée en fonction du taux de silice dissoute  $\alpha$  à 0,1 et 0,79 mol/l. La figure (35) montre que la quantité de sites formés dans le milieu réactionnel est du même ordre de grandeur entre les deux molarités, tant que le taux de silice dissoute est croissant. En revanche, le nombre de sites actifs formés à 0,1 mol/l est obtenu pour un taux de silice dissoute bien inférieur à celui de 0,79 mol/l. Ce résultat indique que le nombre de sites actifs formés à 0,1 mol/l est supérieur à celui formé à 0,79 mol/l pour un même taux de silice dissoute.

De plus, cette figure (35) met bien en évidence le fait qu'à 0,79 mol/l la fraction molaire  $n$  poursuit sa croissance pour un taux de silice dissoute  $\alpha$  constant. En revanche, à 0,1 mol/l, la réaction semble arrêtée car les variables  $n$  et  $\alpha$  n'évoluent plus.

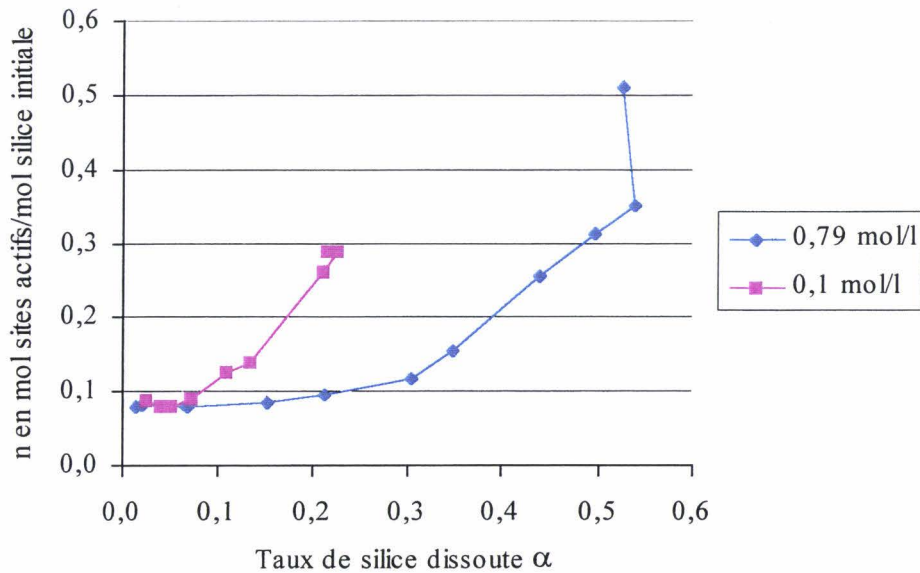


Figure 35 : Fraction molaire n de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.

La molarité initiale du milieu réactionnel a une influence sur la vitesse de formation des sites actifs résultant de la compétition entre les réactions de création et de dissolution de ces sites. Cette vitesse diminue avec la molarité. La croissance de la fraction molaire n indique que la réaction de création de sites actifs l'emporte sur celle de leur dissolution et ce d'autant plus que la molarité diminue. La capacité à former des sites actifs dans le granulat alors que le taux de dissolution a atteint son asymptote dépend également de la molarité. Si la molarité est faible, cas à 0,1 mol/l, le milieu réactionnel semble ne plus disposer des ions hydroxyles nécessaires à la poursuite de la réaction.

#### **4.2.2.2. Evolution de la fraction molaire n\*.**

La fraction molaire n\*, représentant la proportion de sites actifs présents dans la silice restante, est suivie en fonction de l'avancement de la réaction de dissolution  $\alpha$  avant que celui-ci n'atteigne son asymptote, comme le montre la figure (36).

$$n^* = \frac{n}{(1-\alpha)} \quad [30] \quad \text{pour } 0 < \alpha < \alpha_{\text{asymptotique}}$$

Pour le milieu riche en alcalin, l'évolution de la fraction molaire  $n^*$  est croissante et se décompose en trois phases :

- pour  $0 \leq \alpha \leq 0,15$ , la variable  $n^*$  croît très faiblement. Nous avons vu que la fraction molaire  $n$  était constante durant cette phase. La croissance de la variable  $n^*$  est due exclusivement à l'étape de dissolution. La valeur initiale  $n_0^*$  correspond à la quantité de sites actifs présents initialement dans le granulat.
- pour  $0,15 \leq \alpha \leq 0,30$ , la croissance de la variable  $n^*$  s'explique par l'accroissement modéré de sites actifs et la poursuite de la dissolution de la silice.
- pour  $\alpha \geq 0,3$ , nous observons une forte augmentation de la variable  $n^*$  correspondant à un temps d'attaque de 42 heures, échéance à laquelle la vitesse de dissolution de la silice décroît (figure 26). Durant cette phase, c'est la forte augmentation de la variable  $n$  qui est responsable de la croissance de la fraction molaire  $n^*$ .

La réaction alcali-silice a multiplié par dix la fraction molaire en sites actifs dans le granulat. Un tel accroissement de défauts dans la structure témoigne d'une très importante dégradation du granulat.

Après un plateau commun en début de réaction avec la courbe à 0,79 mol/l, la courbe à 0,1 mol/l montre que le nombre de sites actifs dans le granulat augmente plus rapidement pour un même taux de silice dissoute. Le mécanisme réactionnel, lorsque la molarité diminue, privilégie la création de sites plutôt que leurs dissolutions. En revanche, en fin de réaction à 0,79 mol/l, le nombre de sites actifs présents dans le granulat est beaucoup plus important. Ceci est dû à un taux de dissolution de la silice  $\alpha$  beaucoup plus élevé alors que le taux de sites actifs  $n$  est du même ordre de grandeur.

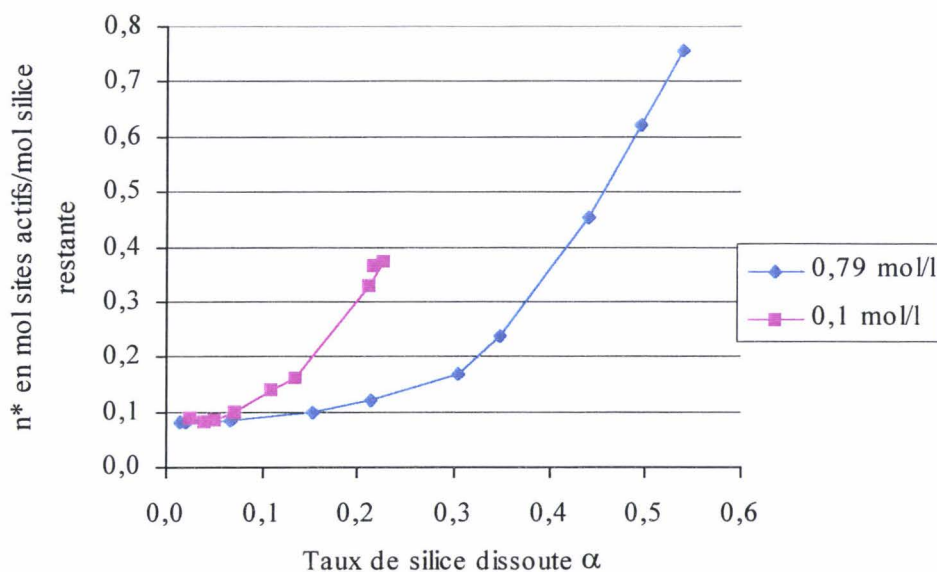


Figure 36 : Fraction molaire  $n^*$  de sites actifs par rapport à la silice restante en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.

### **4.3. Caractérisation de la silice dans les phases solides.**

Les degrés de connectivité des tétraèdres de silicium dans les phases solides sont déterminés par RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$ . La nomenclature qui régit les différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicium est présentée à la figure (13) (§ 2.2.3.2.). Cette étude a été réalisée en collaboration avec H. Zanni du laboratoire de physique et mécanique des milieux hétérogènes de l'ESPCI.

Les résultats présentés ci-après sont obtenus pour les mêmes conditions opératoires au niveau du milieu réactionnel à 0,79 mol/l mais avec une autre granulométrie (0/0,315 mm) utilisée lors des essais préliminaires. Ces analyses ont été réalisées aux différents états décrits dans le milieu réactionnel modèle (figure 22) :

#### *↳ Etat initial*

Le granulat est constitué de tétraèdres de silice  $Q_4$  et de défauts sous forme de tétraèdres  $Q_3$  de type  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  appelés silanols (figure 16, § 2.2.3.2.).

↳ *Etat 1*

Le milieu réactionnel contient la silice saine, la silice dégradée et les C-S-H et/ou C-K-S-H. Les spectres RMN en impulsion unique et en polarisation croisée, donnés figure (37), permettent de déterminer les différents degrés de connectivité du silicium avec en plus une mise en valeur des sites Si-OH en polarisation croisée. Ces spectres sont qualitatifs car le non-respect du temps de relaxation du silicium ne nous permet pas l'établissement de pourcentages relatifs entre les massifs  $Q_n$ .

Champ	7 Tesla	7 Tesla
Programme	Impulsion unique	Polarisation croisée
Nombre d'accumulations	2000	10000
Délai entre deux impulsions	15 s	3 s
Noyau	$^{29}\text{Si}$	$^1\text{H}-^{29}\text{Si}$

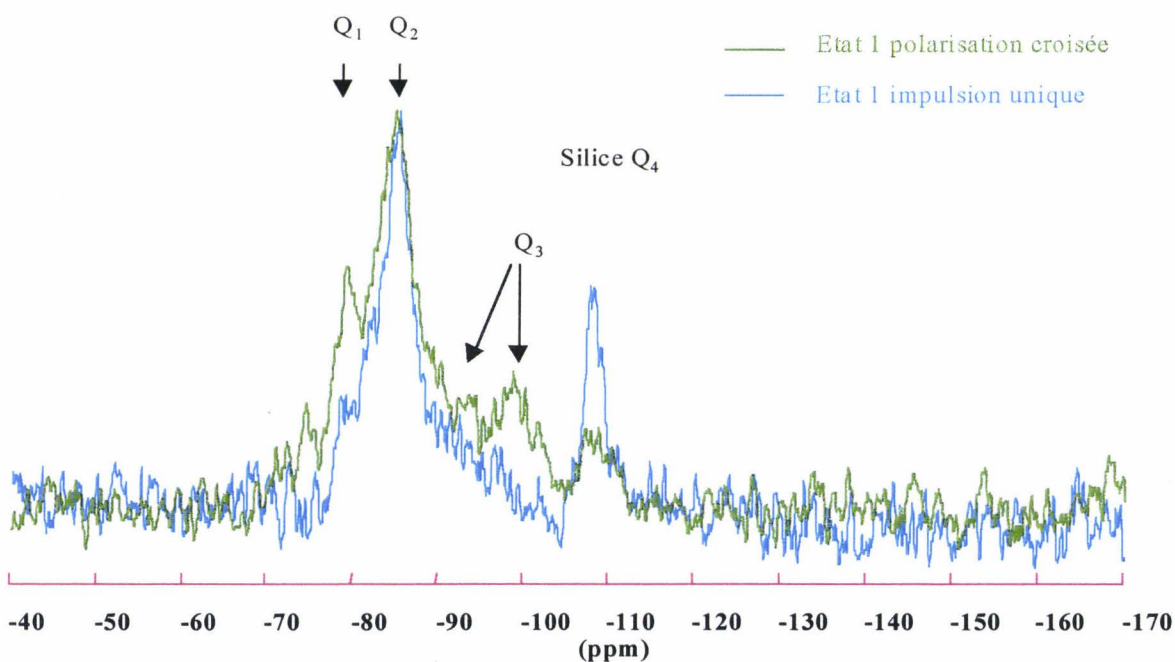


Figure 37 : Spectre RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  en impulsion unique et en polarisation croisée du milieu réactionnel à l'état 1 pour un granulat 0/0,315 mm,  $M_0 = 0,79 \text{ mol/l}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et  $t_{\text{dégradation}} = 54\text{h}$ .

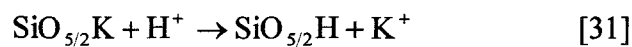
La présence de tétraèdres  $Q_4$  à  $-108 \text{ ppm}$  et  $Q_3$  caractérise le granulat. Les  $Q_3$  à  $-97$  et  $-92 \text{ ppm}$  représentent les sites actifs initiaux et probablement ceux créés au sein

du granulat lors de la réaction. La réduction du déplacement chimique à  $-92$  ppm en polarisation croisée est peut être due à certains sites  $Q_3$  avec un environnement chimique différent : les sites  $Q_3$  créés sont neutralisés par des contre ions (potassium et calcium). Les  $Q_1$  et  $Q_2$  respectivement à  $-79$  ppm et  $-85$  ppm peuvent avoir deux origines : ce sont soit des éléments constitutifs des C-S-H et/ou des C-K-S-H, soit des sites actifs encore attachés au granulat par un ou deux ponts siloxanes. La trace de  $Q_0$  à  $-75$  ppm en polarisation croisée a pour origine les C-S-H et/ou les C-K-S-H.

#### ↳ Etat 2

Le milieu réactionnel subit une attaque acide afin d'extraire le granulat éliminant ainsi la chaux, la potasse et les précipités C-S-H et/ou C-K-S-H.

La figure (38) montrant le spectre RMN en impulsion unique ne présente plus que deux espèces : les tétraèdres  $Q_4$  à  $-108$  ppm et  $Q_3$  à  $-101$  ppm. La disparition des espèces  $Q_1$  et  $Q_2$  à l'issue de l'attaque acide montre qu'elles sont des éléments constitutifs des C-S-H et/ou des C-K-S-H solubilisés par l'acide. En revanche, la persistance des formes  $Q_3$  montre que ces structures ne sont pas solubilisées par l'attaque acide. Ces formes  $Q_3$  formées par la coupure des ponts siloxanes représentent les sites actifs dans le granulat. Au cours de cette attaque, les sites actifs  $Q_3$  subissent une protonation pour former des silanols comme l'indique l'équation (31). Le changement d'environnement chimique des sites  $Q_3$  avec leur protonation est peut-être à l'origine de l'accroissement du déplacement chimique de  $97$  ppm à  $-101$  ppm.



La poursuite de la découpe de ces sites actifs  $Q_3$  donne des sites  $Q_2$  et  $Q_1$  instables dont la dissolution instantanée donne naissance à la structure  $Q_0$  observée en RMN du liquide (§ 4.2.1.2.). Comme nous l'avons vu précédemment (§ 4.2.1.2.), les formes  $Q_0$  peuvent polymériser sous les formes  $Q_1$  et  $Q_{2c}$  précurseurs des C-S-H et/ou des C-K-S-H [Niéto, 1995]. Les tétraèdres nommés  $Q_2$  dans les spectres de la figure (37) sont donc probablement des  $Q_{2c}$ .

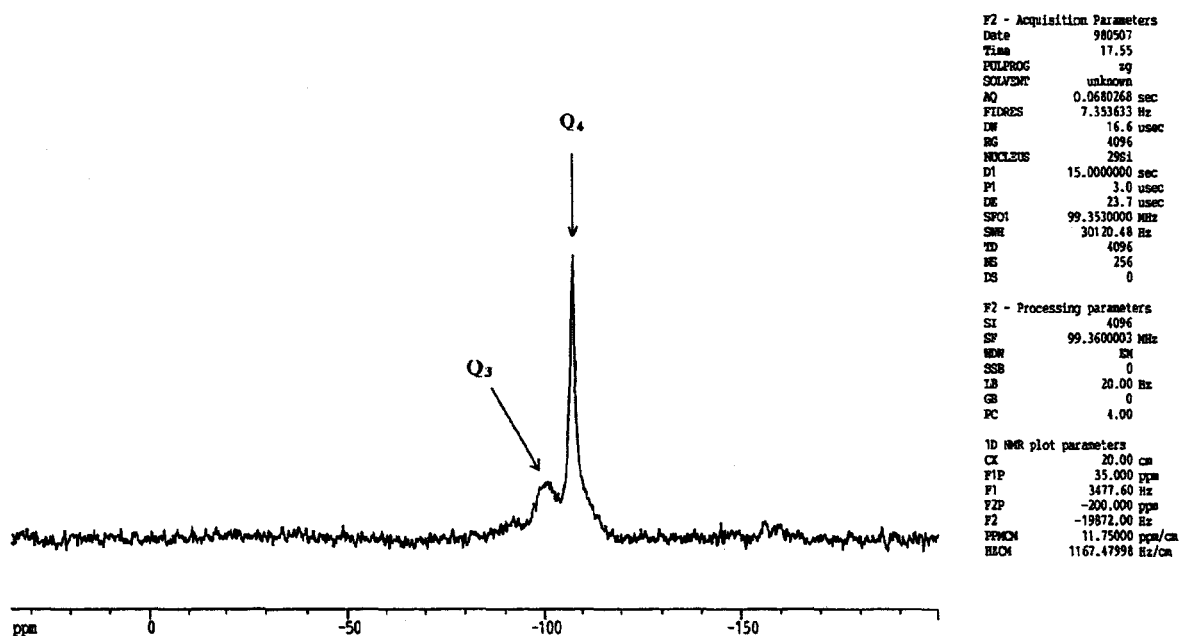
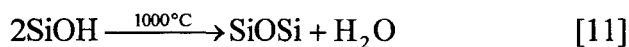


Figure 38 : Spectre RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  en impulsion unique du milieu réactionnel à l'état 2 pour un granulat 0/0,315 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l,  $80^\circ\text{C}$  et  $t_{\text{dégradation}} = 54\text{h}$ .

### ↳ Etat 3

Le granulat subit un traitement thermique. Le spectre RMN en impulsion unique (figure 39) présente un seul pic qui correspond à des structures  $\text{Q}_4$ . La déshydroxylation des silanols présents dans le granulat entraîne la disparition de la structure  $\text{Q}_3$  qui se condense en structure  $\text{Q}_4$  (équation 11).





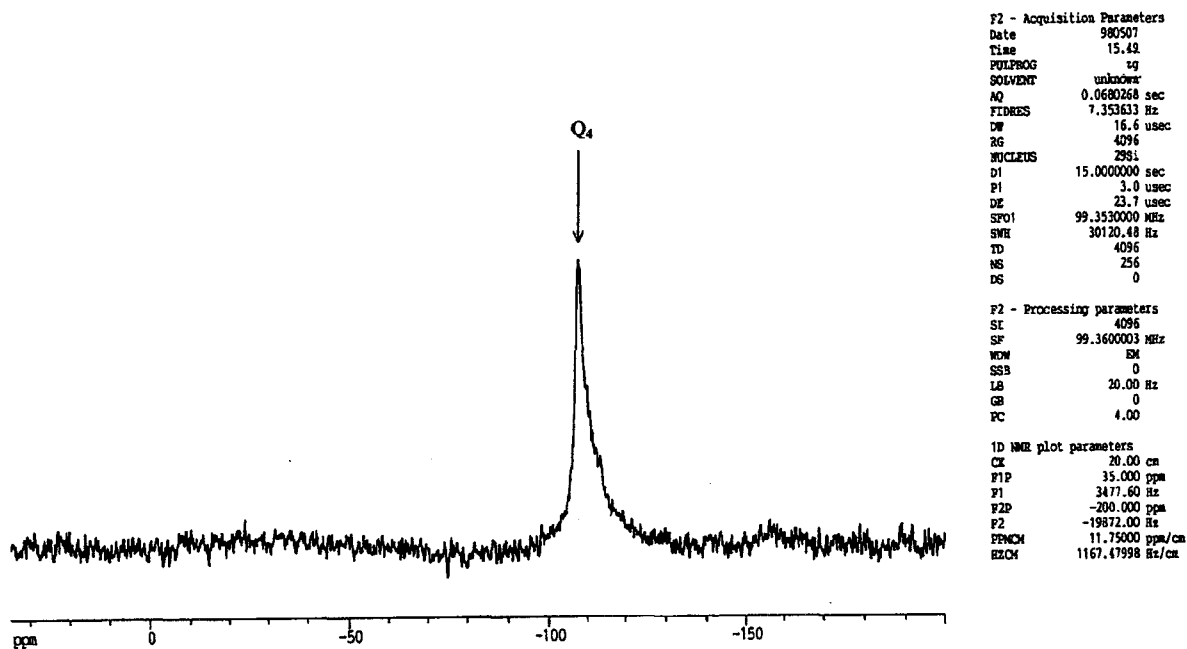


Figure 39 : Spectre RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  en impulsion unique du milieu réactionnel à l'état 3 pour un granulat 0/0,315 mm,  $M_0 = 0,79 \text{ mol/l}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et  $t_{\text{dégradation}} = 54\text{h}$ .

#### 4.4. Evolution des réactifs au cours de la réaction.

##### 4.4.1. Evolution de la teneur en chaux.

La chaux est une des phases solides du milieu réactionnel. La mesure de la teneur en chaux nécessite la récupération de la phase solide. Une filtration sous vide est réalisée à l'aide de filtres rapides bandes noires Schleicher & Schuell. L'éthanol est employé pour le lavage. L'échantillon sur le filtre est séché à l'acétone puis à l'éther. Il est ensuite mis en dessiccateur durant 20 heures. La quantification de la chaux est réalisée par analyse thermogravimétrique. La détermination s'effectue à partir des deux pertes de masse caractéristiques de la chaux : la déshydratation vers  $400^\circ\text{C}$  et la décarbonatation vers  $700^\circ\text{C}$ . La valeur de CaO résiduelle ainsi obtenue, avec la valeur connue de CaO initiale, permet de calculer la chaux consommée (équation 32).

$$\text{CaO}_{\text{consommée}} = \frac{\text{CaO}_{\text{initiale}} - \text{CaO}_{\text{résiduelle}}}{\text{CaO}_{\text{initiale}}} \quad [32]$$

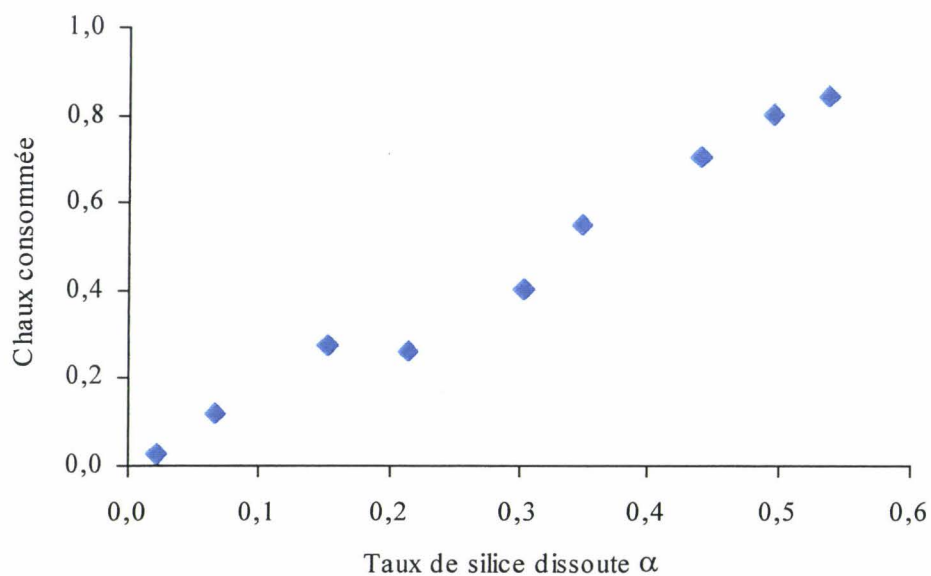


Figure 40 : Chaux consommée dans le milieu réactionnel riche en alcalin ( $M_0 = 0,79 \text{ mol/l}$ ) en fonction de l'avancement de la réaction symbolisé par le taux de silice dissoute  $\alpha$ .

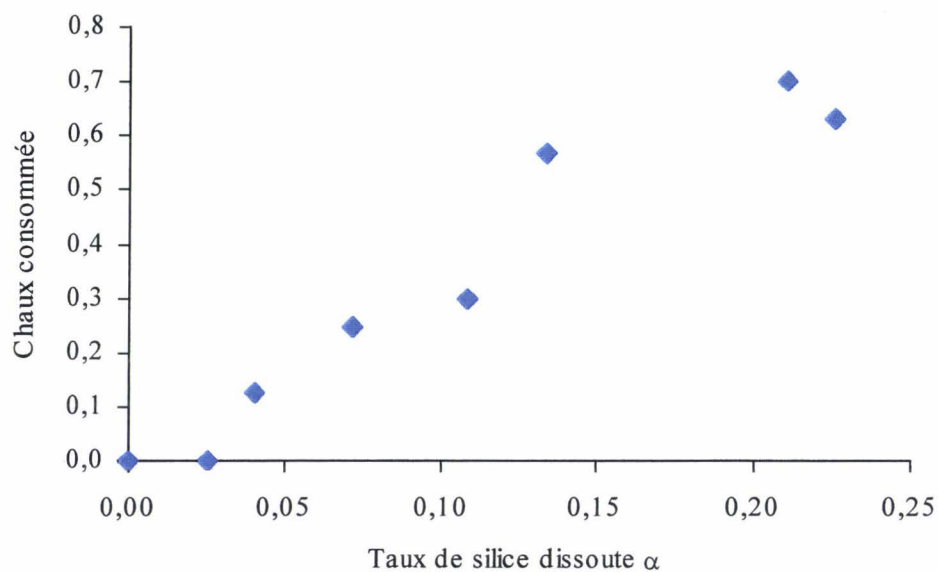


Figure 41 : Chaux consommée dans le milieu réactionnel pauvre en alcalin ( $M_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ) en fonction de l'avancement de la réaction symbolisé par le taux de silice dissoute  $\alpha$ .

Les figures (40) et (41) montrent l'évolution de la chaux consommée en fonction du taux de silice dissoute  $\alpha$  respectivement pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin. Les courbes décrivent la même allure et se décomposent en trois phases :

- en début de courbe, pour  $0 \leq \alpha \leq 0,15$  à  $0,79 \text{ mol/l}$  et  $0 \leq \alpha \leq 0,08$  à  $0,1 \text{ mol/l}$ , la chaux disparaît et la teneur en calcium en solution (figures 27 et 29) est constante. Le calcium sert à la précipitation des C-S-H et/ou C-K-S-H formés durant cette phase (figures 26 et 28). La chaux libre en même temps des ions hydroxydes servant à tamponner le milieu (figures 42 et 43).
- pour  $0,15 \leq \alpha \leq 0,25$  à  $0,79 \text{ mol/l}$  et vers  $\alpha = 0,11$  à  $0,1 \text{ mol/l}$ , la teneur en chaux est constante. L'arrêt de la consommation de chaux entraîne une chute de la concentration en calcium dans la solution (figure 27) permettant l'apparition de la silice en solution à  $0,79 \text{ mol/l}$  et annule l'effet tampon impliquant une chute de la concentration en ions hydroxydes (figures 42 et 43).
- pour  $\alpha \geq 0,25$  à  $0,79 \text{ mol/l}$  et  $\alpha \geq 0,11$  à  $0,1 \text{ mol/l}$ , la chaux est à nouveau consommée fournissant le calcium nécessaire à la précipitation des C-S-H et/ou des C-K-S-H et les ions hydroxydes nécessaires à la réaction. La réaction a consommé près de 80 % et 70 % de la chaux respectivement pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin.

L'arrêt de la consommation de la chaux est peut être dû à la création d'une barrière de diffusion formée de C-S-H et/ou de C-K-S-H autour des grains de chaux. Cette barrière n'aurait qu'un effet retardateur puisque nous constatons une reprise de la consommation de la chaux pour  $\alpha \geq 0,25$  et  $\alpha \geq 0,11$  respectivement pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin. Le mode de fonctionnement de cette barrière pourrait être le suivant :

- dans la première phase, les C-S-H et/ou les C-K-S-H formant la barrière s'enrichiraient en « chaux » d'où consommation de la chaux,



- dans la seconde phase, la chaux n'est plus consommée. Mais la chute de la concentration en ions hydroxydes et calcium dans la solution obligerait les C-S-H et/ou les C-K-S-H de la barrière à fournir de la « chaux » emmagasinée,
- dans la troisième phase, l'appauvrissement en « chaux » emmagasinée par les C-S-H et/ou les C-K-S-H dans la barrière serait compensé par la reprise de la consommation de la chaux.

L'analyse de ces résultats permet d'identifier deux régimes de précipitation. Quelle est la stœchiométrie des hydrates précipités ? Nous aborderons cette question lors du bilan matière (§ 4.5.2.5.).

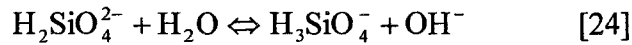
#### **4.4.2. Evolution de la concentration en ions hydroxydes.**

La phase liquide du milieu réactionnel est composée des ions hydroxydes, potassium et calcium, provenant de la potasse et de la chaux, ainsi que des anions siliceux principalement dans le milieu réactionnel riche en alcalin. Nous présentons ci-dessous la méthodologie utilisée afin de déterminer la concentration en ions hydroxydes.

##### **4.4.2.1. Mesure du pH.**

La mesure de la concentration en ions hydroxydes pourrait se faire par pHmétrie mais deux problèmes se posent. Les solutions surnageantes prélevées dans le milieu réactionnel et filtrées à 0,45 µm par filtre seringue Millipore sont en faible quantité (quelques cm<sup>3</sup>) et la valeur très élevée du pH peut entraîner des incertitudes de mesures de la part des électrodes. La mesure du pH est donc réalisée sur la solution diluée cent fois. Mais, dans ces conditions, le calcul de la concentration en ions hydroxydes, à partir de la valeur du pH obtenue corrigée par le facteur de dilution, ne peut être effectué que si la solution ne comporte pas d'anions ou de polyanions siliceux. Or, nos solutions contiennent des anions ou polyanions siliceux qui ont un rôle non négligeable face aux ions hydroxydes pour l'évaluation du pH. Les anions

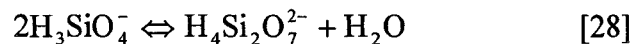
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  suivent un équilibre (équation 24) qui dépend de la molarité du milieu. Le simple fait de diluer nos solutions implique une modification de l'équilibre transformant des anions  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  sous forme  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  avec libération d'ions hydroxyles. Cette libération entraîne un surdosage des ions hydroxyles lors de la mesure du pH des solutions diluées.



Cet équilibre est régi par une constante [Iler, 1955, 1979] :

$$K = \frac{(\text{OH}^-) \times (\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}{(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})} = 10^{-1,84} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad [25]$$

En revanche, la polymérisation des monomères  $Q_0$  en dimères  $Q_1$  ou petits oligomères  $Q_{2c}$  n'entraîne pas de libération d'ions hydroxyles et respecte le ratio une charge négative par silicium comme le montre l'équation (28) :



La connaissance de cette constante d'équilibre (25) permet de calculer la concentration en ions hydroxyles au cours de la réaction à conditions de connaître deux autres paramètres :

- la quantité de silice présente en solution. Ces valeurs sont connues grâce aux mesures du silicium en solution réalisées par ICP (§ 4.2.1.1.),
- la quantité de charges négatives en solution correspondant à la basicité de la solution.

#### **4.4.2.2. Mesure de la basicité.**

La basicité correspond à l'ensemble des espèces basiques en solution : ions hydroxyles et anions siliceux sous forme monomère, dimère ou petit oligomère. Leur dosage quantifie donc les charges négatives en solution.

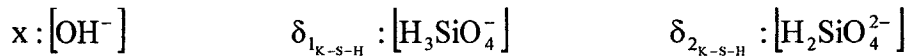
La basicité est mesurée par titrage acido-basique. Une prise d'essai de la phase liquide est titrée par une solution d'acide chlorhydrique titrée. La phénolphthaléine est l'indicateur coloré utilisé.

#### **4.4.2.3. Détermination de la concentration en ions hydroxyles.**

La détermination de la concentration en ions hydroxyles dans la phase liquide s'obtient par l'établissement d'un bilan nécessitant la constante d'équilibre (25), la quantité de silice en solution et la basicité du milieu.

A 0,1 mol/l, nous avons vu que la silice dissoute précipitait immédiatement sous forme de C-S-H et/ou de C-K-S-H ne laissant pas ou peu de silice en solution. Toutefois, le calcul suivant permet de définir la proportion des monomères dissous en fonction de la concentration des ions hydroxyles dans le milieu.

Prenons les notations suivantes (annexe 1), exprimées en mol/l :



La silice présente en solution  $\delta_{\text{K-S-H}}$  se trouve sous deux formes  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  :

$$\delta_{\text{K-S-H}} = \delta_{1_{\text{K-S-H}}} + \delta_{2_{\text{K-S-H}}} \quad [33]$$

La constante d'équilibre (25) peut s'écrire :

$$\frac{\delta_{1_{\text{K-S-H}}}}{\delta_{2_{\text{K-S-H}}}} = \frac{K}{x} \quad [34]$$

Mais les concentrations des espèces étant élevées, la constante d'équilibre s'écrit en tenant compte des activités :

$$A \frac{\delta_{1_{K-S-H}}}{\delta_{2_{K-S-H}}} = \frac{K}{x} \quad [35]$$

$$\text{avec } A = \frac{\gamma_1 \gamma_x}{\gamma_2} \quad [36]$$

Ces coefficients d'activité dépendent de la force ionique du milieu qui est évaluée d'après l'expression :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot c_i \quad [37]$$

Pour le milieu réactionnel riche en alcalin, la valeur de la force ionique  $I$  est approximativement de 0,9, moyenne des valeurs trouvées pour les différentes échéances. Une première approximation a été faite avec les concentrations sans correction de l'activité puis ajustée par itération du calcul des concentrations, présenté ci-après, en affinant la valeur des coefficients d'activité. Les coefficients d'activité sont difficiles à déterminer pour une force ionique aussi élevée. Ceux-ci sont estimés approximativement à partir des travaux de Michaud [*Michaud, 1995*] qui a utilisé le modèle de Pitzer:

- pour  $I = 0,9$

$$\gamma_1 = 0,63 \text{ pour } H_3SiO_4^-$$

$$\gamma_2 = 0,09 \text{ pour } H_2SiO_4^{2-}$$

$$\gamma_x = 0,73 \text{ pour } OH^-$$

d'où  $A = 5,1$

Pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin, la valeur de la force ionique  $I$  est également estimée en moyennant les valeurs trouvées pour les différentes échéances. Pour les échéances de 168 à 672 heures  $I = 0,09$  alors que pour les échéances de 840 et 1008 heures  $I = 0,03$ . Là encore, une première approximation a été faite avec les concentrations sans correction de l'activité puis ajustée par itération du calcul des concentrations, présenté ci-après, en affinant

la valeur des coefficients d'activité. Les coefficients d'activité sont définis selon la théorie de Debye et Huckel, dans cette gamme de force ionique comprise entre 0,02 et 0,2 mol/l :

$$\ln \gamma_i = -B.z_i^2.\sqrt{I} \quad [38]$$

$$\text{avec } B = \frac{-N^2.e^3.\sqrt{2.1000.\pi}}{(4.\pi.\epsilon_0.\epsilon_r.R.T)^{\frac{3}{2}}}$$

$$\begin{aligned} \text{où } N &= 6,02.10^{23} \\ e &= 1,6.10^{-19} \text{ C} \\ \epsilon_r &= 78,5 \\ \epsilon_0 &= 1/(36.\pi.109) \text{ F.m}^{-1} \\ R &= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

A 80°C, nous avons B = 0,9092

- pour I = 0,09 (échéance de 168 à 672 heures)

$$\gamma_1 = 0,76 \text{ pour } \text{H}_3\text{SiO}_4^-$$

$$\gamma_2 = 0,34 \text{ pour } \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$$

$$\gamma_x = 0,76 \text{ pour } \text{OH}^-$$

d'où A = 1,7

- pour I = 0,03 (échéance de 840 et 1008 heures)

$$\gamma_1 = 0,85 \text{ pour } \text{H}_3\text{SiO}_4^-$$

$$\gamma_2 = 0,53 \text{ pour } \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$$

$$\gamma_x = 0,85 \text{ pour } \text{OH}^-$$

d'où A = 1,4



La valeur de la constante d'équilibre  $K$  à  $80^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle nous réalisons les essais, est calculée à partir de  $K = 10^{-1,84}$  à  $25^{\circ}\text{C}$  [Her, 1979] et l'expression d'Arrhenius :

$$K_{(80^{\circ}\text{C})} = K_{(25^{\circ}\text{C})}^{\left(\frac{273+25}{273+80}\right)} = 10^{-1,55} \quad [39]$$

La concentration des deux formes monomères de la silice peut s'écrire :

$$\delta_{1_{\text{K-S-H}}} = \frac{\frac{K}{x.A} \cdot \delta_{\text{K-S-H}}}{1 + \frac{K}{x.A}} \quad [40] \quad \text{et} \quad \delta_{2_{\text{K-S-H}}} = \frac{\delta_{\text{K-S-H}}}{1 + \frac{K}{x.A}} \quad [41]$$

La basicité  $B^{-}$  représentant la concentration des charges négatives est définie comme suit :

$$B^{-} = 2\delta_{2_{\text{K-S-H}}} + \delta_{1_{\text{K-S-H}}} + x \quad [42]$$

L'équation (42) devient :

$$B^{-} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K}{x.A}\right)} \left( 2\delta_{\text{K-S-H}} + \frac{K}{x.A} \delta_{\text{K-S-H}} + x \left( 1 + \frac{K}{x.A} \right) \right) \quad [43]$$

Pour enfin donner l'équation (44) :

$$A.x^2 + x(A.(2\delta_{\text{K-S-H}} - B^{-}) + K) + K(\delta_{\text{K-S-H}} - B^{-}) = 0 \quad [44]$$

La résolution de l'équation (44) donne une seule racine positive qui est ci-dessous :

$$x = \frac{1}{2.A} \left( - \left( A.(2\delta_{\text{K-S-H}} - B^{-}) + K \right) + \sqrt{\Delta} \right) \quad [45]$$

$$\text{avec : } \Delta = \left( A.(2\delta_{\text{K-S-H}} - B^{-}) + K \right)^2 + 4.A.K.(B^{-} - \delta_{\text{K-S-H}}) \quad [46]$$

La résolution de l'équation (45) permet de déterminer la concentration en ions hydroxyles au cours de la réaction et de définir également la proportion de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  comme le montrent les tableaux (9) et (10) respectivement pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin. Les fractions d'anions siliceux sont obtenues en calculant  $\delta_{1_{\text{K-S-H}}}/\delta_{\text{K-S-H}}$  et  $\delta_{2_{\text{K-S-H}}}/\delta_{\text{K-S-H}}$  respectivement sur les équations (40) et (41).

Lorsque nous faisons varier le rapport des coefficients activités A et la constante d'équilibre K nous constatons que la concentration en ions hydroxyles varie peu. En effet, les résultats sont du même ordre de grandeur. Cette constatation avale notre mode d'obtention des coefficients d'activité.

Tableau 9 : Valeurs de concentration en ions hydroxyles et proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  à partir de la constante d'équilibre (39) [Iler, 1979] à 80°C.

Cas du milieu réactionnel riche en alcalin ( $M_0 = 0,79 \text{ mol/l}$ ).

Temps en h	Silice en solution en mol/l	Basicité en mol/l	Fraction de $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$	Fraction de $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$	$[\text{OH}^-]$ calculée en mol/l
1	0,000	0,820	0,007*	0,993*	0,820
6	0,000	0,785	0,007*	0,993*	0,785
14	0,001	0,762	0,007	0,993	0,759
24	0,081	0,794	0,009	0,991	0,632
30	0,157	0,758	0,012	0,988	0,446
42	0,254	0,723	0,024	0,976	0,222
48	0,297	0,766	0,030	0,970	0,180
72	0,320	0,679	0,080	0,920	0,064
96	0,364	0,613	0,344	0,656	0,011
120	0,348	0,543	0,459	0,541	0,007

Tableau 10 : Valeurs de concentration en ions hydroxyles et proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  à partir de la constante d'équilibre (39) [Iler, 1979] à 80°C.

Cas du milieu réactionnel pauvre en alcalin ( $M_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ).

Temps en h	Silice en solution en mol/l	Basicité en mol/l	Fraction de $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$	Fraction de $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$	$[\text{OH}^-]$ calculée en mol/l
72	0,000	0,109	0,132*	0,868*	0,109
168	0,000	0,110	0,131*	0,869*	0,110
336	0,000	0,102	0,140*	0,860*	0,102
504	0,000	0,093	0,151*	0,849*	0,093
672	0,000	0,077	0,177*	0,823*	0,077
840	0,017	0,021	0,913	0,087	0,002
1008	0,016	0,018	0,949	0,051	0,001

\* A ces échéances, l'analyse par ICP n'a pas permis de détecter de silice en solution. Les valeurs de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  traduisent la proportion des anions siliceux que contiendrait une solution en présence de silice à la molarité correspondant à celle obtenue après résolution de l'équation (45).

Il est également intéressant de noter à ces échéances que l'application de l'équation (45) avec une teneur de silice en solution nulle donne bien une égalité entre la basicité  $B^-$  et la concentration en ions hydroxyles  $x$  respectant ainsi l'équation (42).

#### **4.4.2.4. Validation de la méthode de calcul des concentrations en ions hydroxyles et de la proportion de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ et $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ .**

Expérimentalement, le pH des solutions prélevées n'a pu être mesuré qu'après une dilution par cent. Afin d'avoir un point de comparaison, nous déterminons un pH calculé de ces solutions diluées suivant l'équation (47) :

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] \quad [47]$$

La concentration en ions hydroxyles est définie, selon la même méthodologie que précédemment, à partir de la constante d'équilibre (25) à 25°C et avec les valeurs de basicité

et de silice en solution divisées par cent. La dilution a fait chuter la force ionique impliquant des coefficients d'activité pris comme étant égaux à 1, d'où  $A = 1$ . Ce calcul permet de comptabiliser les ions hydroxyles qui ont deux origines :

- ceux initialement présents dans la solution affectés du facteur de dilution,
- ceux libérés par les anions siliceux pour respecter l'équilibre  $H_2SiO_4^{2-}$  et  $H_3SiO_4^-$  (24) qui est fonction de l'alcalinité du milieu.

Tableau 11 : Comparaison entre le pH mesuré et le pH calculé à partir de la constante d'équilibre donnée par Iler pour des solutions mères diluées par 100 et à 25°C.

Cas du milieu réactionnel riche en alcalin ( $M_0 = 0,79$  mol/l).

Temps en h	pH calculé	pH mesuré	Ecart de pH
6	11,89	11,91	0,02
14	11,88	11,90	0,02
24	11,84	11,87	0,03
30	11,75	11,79	0,04
42	11,62	11,74	0,12
48	11,61	11,71	0,10
72	11,48	11,52	0,04
96	11,31	11,44	0,13
120	11,20	11,39	0,19

Tableau 12 : Comparaison entre le pH mesuré et le pH calculé à partir de la constante d'équilibre donnée par Iler pour des solutions mères diluées par 100 et à 25°C.

Cas du milieu réactionnel pauvre en alcalin ( $M_0 = 0,1$  mol/l).

Temps en h	pH calculé	pH mesuré	Ecart de pH
72	11,04	11,01	-0,03
168	11,04	11,00	-0,04
336	11,01	10,98	-0,03
504	10,97	10,93	-0,04
672	10,89	10,81	-0,08
840	9,53	9,97	0,43
1008	9,28	9,89	0,61

Les tableaux (11) et (12) comparent les valeurs obtenues pour les pH mesurés et calculés, à 25°C, sur les solutions diluées par cent.

Pour le milieu réactionnel riche en alcalin, les résultats montrent, à quelques exceptions près, que l'écart de pH est faible. Et même pour l'écart de pH le plus élevé à  $\Delta\text{pH} = 0,19$ , les concentrations en ions hydroxyles sont du même ordre de grandeur entre les valeurs mesurées et calculées puisque nous passons respectivement de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  à  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

De même, pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin, les résultats montrent, à deux exceptions près reflétant un problème expérimental, que l'écart de pH est aussi très faible, inférieur au dixième d'unité. L'écart le plus important avec un  $\Delta\text{pH} = 0,6$  correspond à des concentrations en ions hydroxyles mesurées et calculées passant respectivement de  $8 \cdot 10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

La bonne adéquation entre les pH mesurés et calculés montre que la constante d'équilibre (25) est respectée.

Nous pouvons ainsi valider les valeurs de concentration en ions hydroxyles calculées et par voie de conséquence la proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  pour les solutions diluées et par extension aux solutions mères.

#### **4.4.2.5. Evolution de la basicité et de la concentration en ions hydroxyles au cours de la réaction.**

La figure (42) montre l'évolution de la concentration en ions hydroxyles et la basicité de la solution, pour le milieu réactionnel riche en alcalin, au cours de l'avancement de la réaction symbolisé par la silice dissoute  $\alpha$  :

- pour  $0 \leq \alpha \leq 0,1$ , les deux courbes sont confondues. Seuls les ions hydroxyles sont présents en solution comme le confirme l'ICP et la RMN (§ 4.2.1.1. et 4.2.1.2.). La concentration en ions hydroxyles évolue peu illustrant ainsi l'effet tampon de la chaux.
- pour  $0,1 \leq \alpha \leq 0,35$ , les deux courbes se séparent. La quantité d'ions hydroxyles diminue car ils sont consommés par la réaction. De plus, une chute de concentration est observée pour  $\alpha$  entre 0,15 à 0,3 correspondant à la zone où la chaux ne tamponne plus le milieu puisqu'elle n'est pas

consommée (figure 40). En revanche, la basicité est stable car les ions hydroxyles sont remplacés dans la solution par les anions et/ou polyanions siliceux issus de la dissolution de la silice (équations 14 et 15 et figure 26).

- pour  $\alpha \geq 0,35$ , les deux courbes ont une allure similaire. La quantité d'ions hydroxyles, consommés par la réaction, continue de décroître malgré l'apport de la chaux consommée. La basicité décroît également avec les ions hydroxyles car ceux-ci ne sont plus remplacés par les anions et/ou polyanions siliceux. En effet, la silice en solution a atteint une valeur asymptotique (figure 26), la solution est saturée.

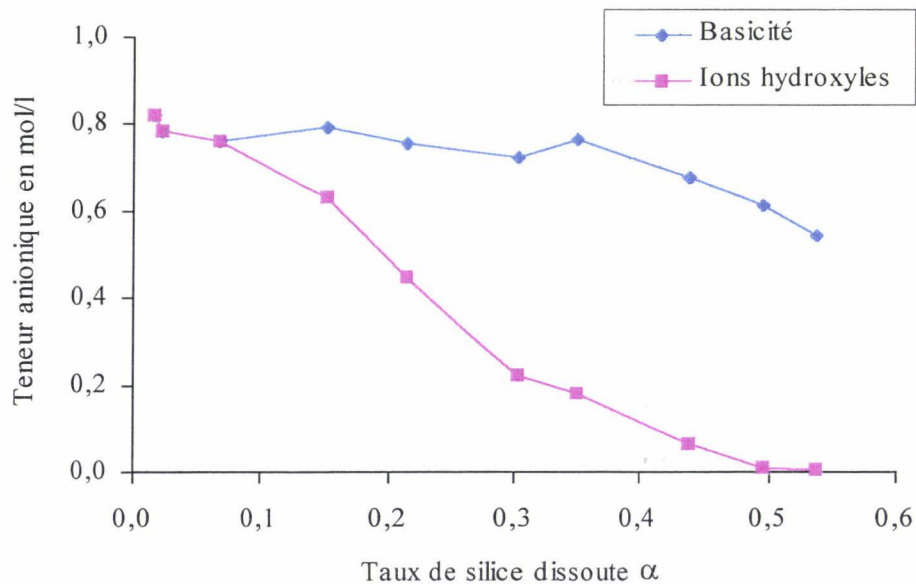


Figure 42 : Concentration des ions hydroxyles et basicité de la solution dans le milieu réactionnel à 0,79 mol/l en fonction du taux de silice dissoute  $\alpha$ .

La figure (43) montre l'évolution de la concentration en ions hydroxyles et la basicité de la solution, pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin, en fonction de l'avancement de la réaction représenté par le taux de silice dissoute  $\alpha$  :

- pour  $0 \leq \alpha \leq 0,13$ , les deux courbes sont confondues. Seuls les ions hydroxyles sont présents en solution comme le confirme l'ICP (§ 4.2.1.1.). La concentration en ions hydroxyles diminue faiblement jusque  $\alpha = 0,11$  grâce au rôle tampon que joue la chaux. Avec le ralentissement de l'apport

de chaux observé (figure 41) vers  $\alpha = 0,11$ , la quantité d'ions hydroxyles diminue car ils sont consommés par la réaction. La reprise de la consommation de la chaux ne parvient plus à tamponner le milieu.

- pour  $\alpha \geq 0,13$ , la concentration des ions hydroxyles continue de chuter. Une faible quantité de silice en solution fait son apparition (figure 29). La courbe de basicité devient donc légèrement supérieure à celle représentant la concentration des ions hydroxyles puisque les anions siliceux s'ajoutent aux ions hydroxyles restants.

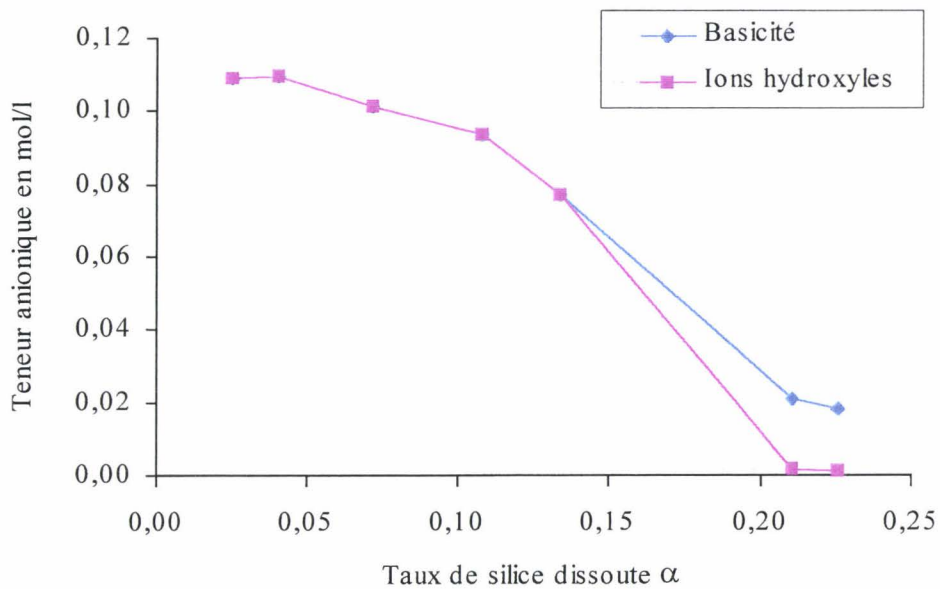


Figure 43 : Concentration des ions hydroxyles et basicité de la solution dans le milieu réactionnel à 0,1 mol/l en fonction du taux de silice dissoute  $\alpha$ .

La réaction alcali-silice est très consommatrice d'ions hydroxyles et est capable de faire chuter la molarité du milieu réactionnel. La molarité de la solution du milieu réactionnel riche en alcalin passe de 0,79 mol/l (pH13,9) à 0,007 mol/l (pH11,8) et celle du milieu réactionnel pauvre en alcalin passe de 0,1 mol/l (pH13,0) à 0,001 mol/l (pH11,0) malgré le rôle de tampon que joue la chaux en début de réaction.

#### **4.4.2.6. Influence de la concentration en ions hydroxyles sur le mécanisme.**

La baisse de concentration en ions hydroxyles, consommés par la réaction, a une grande influence sur le mécanisme. Pour illustrer ce phénomène, le ratio  $dn/d\alpha$  est tracé en fonction de la concentration en ions hydroxyles (figures 44 et 45). Le ratio  $dn/d\alpha$  représente la variation du taux de formation des sites actifs par rapport à leur consommation. La relation entre les variables  $n$  et  $\alpha$  est issue d'une loi expérimentale établie :

- à partir de la figure (33) pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

$$n = 1,52\alpha^2 - 0,32\alpha + 0,09 \quad [48]$$

$$\frac{dn}{d\alpha} = 3,04\alpha - 0,32 \quad [49]$$

- à partir de la figure (47) pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

$$n = 5,12\alpha^2 - 0,24\alpha + 0,08 \quad [50]$$

$$\frac{dn}{d\alpha} = 10,24\alpha - 0,24 \quad [51]$$

Quel que soit le milieu réactionnel étudié, la valeur de  $dn/d\alpha$  augmente lorsque la concentration en ions hydroxyles diminue (figures 44 et 45). Quand la réaction alcali-silice se développe, elle consomme des ions hydroxyles. Nous constatons donc que cette baisse de concentration des ions hydroxyles favorise la réaction de formation des sites actifs (équation 12) au détriment de leur dissolution (équations 14 et 15).



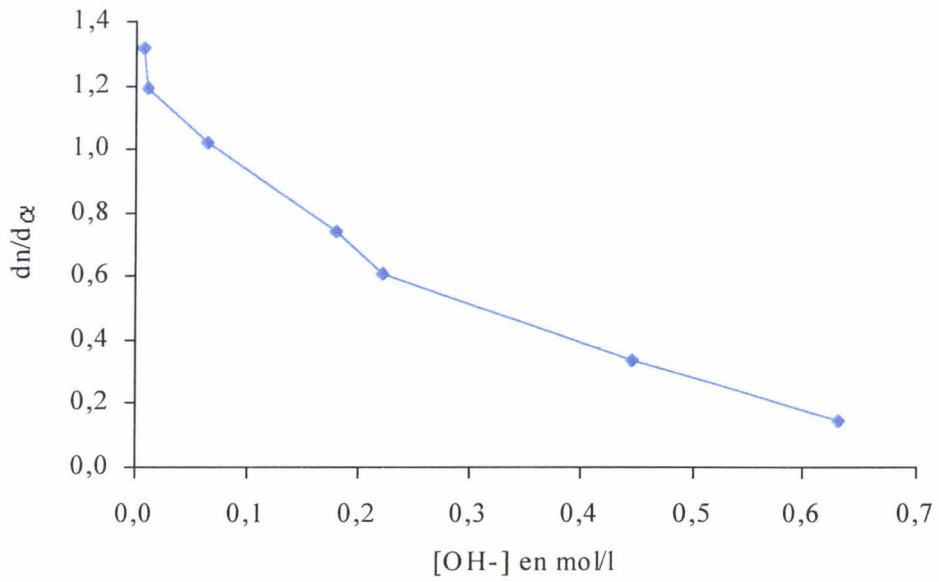


Figure 44 :  $dn/d\alpha$  en fonction de la concentration en ions hydroxyles pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

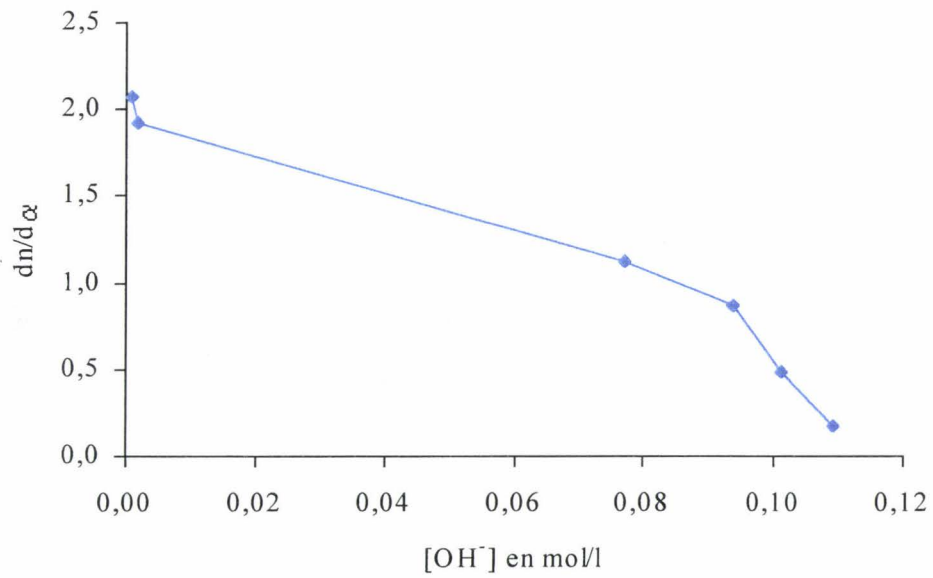


Figure 45 :  $dn/d\alpha$  en fonction de la concentration en ions hydroxyles pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

## **4.5. Bilan matière.**

La mesure des différents taux d'avancement et paramètres liés au milieu réactionnel permet de caractériser la réaction alcali-silice.

A partir de ces données, nous tentons d'établir un bilan matière sur l'ensemble du milieu réactionnel comprenant une phase liquide et plusieurs phases solides. L'élaboration de ce bilan nécessite un certain nombre d'hypothèses sur le rôle des différentes espèces en présence. L'aboutissement d'une telle démarche doit permettre une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel pour les milieux riches et pauvres en alcalin.

L'annexe (1) précise les notations utilisées dans les calculs en fonction de l'unité.

### **4.5.1. Phase liquide du milieu réactionnel.**

La phase liquide du milieu réactionnel est constituée d'ions qui sont chargés positivement et négativement. Les charges négatives sont les ions hydroxyles et les anions voire les polyanions siliceux. Leurs concentrations sont déterminées à partir de la basicité du milieu, de la silice en solution, et de la constante d'équilibre (39) donnée par Iler [Iler, 1979] à 80°C. Les charges positives sont les cations potassium et calcium. Leurs concentrations sont mesurées par ICP. Nous notons :

$$B^- = 2 \times [H_2SiO_4^{2-}] + [H_3SiO_4^-] + [OH^-] \quad [42]$$

$$\Delta_{charges} = [B^-] - ([K^+] + 2 \times [Ca^{2+}]) \quad [52]$$

Les tableaux (13) et (14) regroupent les espèces présentes dans la phase liquide pour respectivement le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin. Pour chacun de ces deux milieux, la comparaison entre la somme des charges négatives (équation 42) et des charges positives, représentées essentiellement par le potassium vue la concentration négligeable du calcium, donne des valeurs équivalentes malgré l'emploi de différentes techniques expérimentales. Les écarts donnés par  $\Delta_{charges}$  (équation 52) sont faibles comparés aux valeurs des charges. L'électroneutralité de la phase liquide de chacun des milieux réactionnels est assez bien vérifiée.

Tableau 13 : Espèces ioniques présentes dans la phase liquide  
du milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	[OH <sup>-</sup> ] calculée en mol/l	[H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] en mol/l	[H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] en mol/l	Basicité en mol/l	[K <sup>+</sup> ] en mol/l	[Ca <sup>2+</sup> ] en mol/l	Δcharges en mol/l
1	0,820	0,000	0,000	0,820	0,816	8,2E-04	0,002
6	0,785	0,000	0,000	0,785	0,807	7,6E-04	0,023
14	0,759	0,000	0,001	0,762	0,759	7,4E-04	0,002
24	0,632	0,001	0,081	0,794	0,744	2,4E-04	0,050
30	0,446	0,002	0,155	0,758	0,779	2,3E-04	0,022
42	0,222	0,006	0,247	0,723	0,778	2,0E-04	0,056
48	0,180	0,009	0,288	0,766	0,744	2,4E-04	0,021
72	0,064	0,025	0,295	0,679	0,677	1,9E-04	0,002
96	0,011	0,125	0,239	0,613	0,636	1,2E-04	0,023
120	0,007	0,160	0,188	0,543	0,601	7,6E-05	0,058

Tableau 14 : Espèces ioniques présentes dans la phase liquide  
du milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	[OH <sup>-</sup> ] calculée en mol/l	[H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] en mol/l	[H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] en mol/l	Basicité en mol/l	[K <sup>+</sup> ] en mol/l	[Ca <sup>2+</sup> ] en mol/l	Δcharges en mol/l
72	0,109	0,000	0,000	0,109	0,097	0,0043	0,003
168	0,110	0,000	0,000	0,110	0,100	0,0038	0,002
336	0,102	0,000	0,000	0,102	0,088	0,0030	0,007
504	0,093	0,000	0,000	0,093	0,073	0,0051	0,011
672	0,077	0,000	0,000	0,077	0,068	0,0033	0,003
840	0,002	0,016	0,002	0,021	0,033	0,0004	0,013
1008	0,001	0,015	0,001	0,018	0,022	0,0003	0,004

#### **4.5.2. Phases solides du milieu réactionnel.**

Le milieu réactionnel est constitué de plusieurs phases solides : le granulats, la chaux et les C-S-H et/ou C-K-S-H.

#### 4.5.2.1. Point sur les taux d'avancement.

L'évolution des taux d'avancement de la réaction alcali-silice est donnée dans les tableaux (15) et (16) respectivement pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin. La dissolution des tétraèdres de silice du granulats et la formation de sites actifs dans celui-ci sont quantifiées. A 0,79 mol/l, une partie de la silice dissoute  $\beta$  reste en solution ( $\beta_{K-S-H}$ ) et participe donc au bilan matière de la phase liquide. L'autre partie ( $\beta_{C-S-H}$ ) précipite sous forme C-S-H et/ou C-K-S-H et entre dans le bilan matière de la phase solide. A 0,1 mol/l, la totalité de la silice dissoute précipite sous forme de C-S-H et/ou C-K-S-H et entre dans le bilan matière de la phase solide, à deux exceptions près. A 840 et 1008 heures, une faible proportion de silice reste en solution et participe donc au bilan matière de la phase liquide.

La variable  $n'$  correspond au nombre de sites actifs formés par la coupure des ponts siloxanes.

Tableau 15 : Quantité de sites actifs  $n'$  et de silice dissoute  $\beta$  composée de silice en solution  $\beta_{K-S-H}$  et de silice précipitée  $\beta_{C-S-H}$  pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	$\beta$ silice dissoute en mmol	$\beta_{C-S-H}$ Silice précipitée en mmol	$\beta_{K-S-H}$ Silice en solution en mmol	$n'$ sites actifs en mmol
6	0,4	0,4	0,0	1,3
14	1,1	1,1	0,0	1,3
24	2,6	1,7	0,9	1,4
30	3,6	2,0	1,6	1,6
42	5,1	2,5	2,6	2,0
48	5,8	2,8	3,0	2,6
72	7,3	4,1	3,2	4,2
96	8,3	4,6	3,7	5,2
120	9,0	5,5	3,5	5,8

Tableau 16 : Quantité de sites actifs  $n'$  et de silice dissoute  $\beta$  composée de silice précipitée  $\beta_{C-S-H}$  et de silice en solution  $\beta_{K-S-H}$  pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	$\beta$ Silice dissoute en mmol	$\beta_{C-S-H}$ Silice précipitée en mmol	$\beta_{K-S-H}$ Silice en solution en mmol	$n'$ Sites actifs en mmol
168	0,7	0,7	0,0	1,3
336	1,2	1,2	0,0	1,5
504	1,8	1,8	0,0	2,1
672	2,2	2,2	0,0	2,3
840	3,5	3,3	0,2	4,4
1008	3,8	3,6	0,2	4,8

#### 4.5.2.2. Quantification des cations mis en jeu.

Dans les phases solides, les cations présents sont :

- les ions potassium qui ont pour origine la solution de potasse et qui peuvent soit neutraliser des sites actifs dans le granulat, soit précipiter sous forme de C-K-S-H.

$K^+$  dans les phases solides =  $K^+$  initiaux de la solution -  $K^+$  restants en solution

- les ions calcium qui ont pour origine la chaux mais demeurant dans les phases solides étant donnée la très faible concentration de ces ions calcium en solution. Ces ions calcium peuvent soit précipiter sous forme de C-S-H et/ou de C-K-S-H, soit neutraliser des sites actifs dans le granulat :

$$Ca^{2+} \text{ libérés par la chaux} = \frac{\text{masse initiale de chaux}}{\text{masse molaire de la chaux}} \times \text{fraction de chaux consommée}$$

A 0,79 mol/l, le tableau (17) montre que les ions potassium dans les phases solides croissent jusque 24 heures. Entre 24 et 30 heures, les phases solides libèrent des ions potassium en solution. Et finalement, à partir de 48 heures, les phases solides s'enrichissent à nouveau en ions potassium fournis par la solution (figure 27).

La quantité d'ions calcium libérés par la chaux augmente jusque 24 heures. Elle est stable entre 24 et 30 heures puis croît à nouveau (§ 4.4.1.).

Tableau 17 : Quantité d'ions  $K^+$  et de  $Ca^{2+}$  mise en jeu dans les phases solides pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	$K^+$ dans les phases solides en mmol	Fraction de chaux consommée	$Ca^{2+}$ libérés par la chaux en mmol
6	0,1	0,03	0,2
14	0,6	0,12	0,8
24	0,8	0,28	1,9
30	0,4	0,26	1,8
42	0,4	0,40	2,7
48	0,8	0,55	3,7
72	1,4	0,71	4,8
96	1,8	0,80	5,4
120	2,2	0,84	5,7

A 0,1 mol/l, le tableau (18) montre que les ions potassium donnés par la solution augmentent progressivement jusqu'à 504 heures puis marque un palier entre 504 et 672 heures. Au-delà de 672 heures, une grande quantité de potassium est fournie par la solution (figure 29). En effet, 0,8 mmol de potassium sur 1 mmol disponible passe dans les phases solides.

Les ions calcium libérés par la chaux croissent mais avec deux paliers : le premier est à 504 heures, le second est en fin de réaction (§ 4.4.1.).

Tableau 18 : Quantité d'ions  $K^+$  et de  $Ca^{2+}$  mise en jeu dans les phases solides pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	$K^+$ dans les phases solides en mmol	Fraction de chaux consommée	$Ca^{2+}$ libérés par la chaux en mmol
168	0,0	0,13	0,8
336	0,1	0,25	1,7
504	0,3	0,30	2,0
672	0,3	0,57	3,8
840	0,7	0,70	4,7
1008	0,8	0,63	4,3

#### **4.5.2.3. Quantification des ions hydroxydes mis en jeu.**

##### **Calcul des OH<sup>-</sup> consommés.**

La réaction alcali-silice consomme des ions hydroxydes (tableaux 19 et 20). Ceux-ci ont deux origines :

- la solution de potasse :

$OH^-$  donnés par la solution =  $OH^-$  initiaux de la solution -  $OH^-$  restants dans la solution

- la chaux :

$$OH^- \text{ libérés par la chaux} = 2 \times \frac{\text{masse initiale de chaux}}{\text{masse molaire de la chaux}} \times \text{fraction de chaux consommée}$$

La quantité des ions hydroxydes consommés est la somme des deux équations précédentes :

$$OH^- \text{ consommés} = OH^- \text{ donnés par la solution} + OH^- \text{ libérés par la chaux}$$

A 0,79 mol/l, le tableau (19) montre que la quantité des  $OH^-$  consommés par la réaction croît en permanence. L'apport des  $OH^-$  donnés par la solution est continu et va

jusqu'à l'épuisement de la solution alors que ceux provenant de la chaux marquent un palier entre 24 et 30 heures.

A 0,1 mol/l, le tableau (20) montre que l'essentiel des ions hydroxyles consommés ont pour origine les ions hydroxyles libérés par la chaux. Ceux-ci évoluent de façon croissante avec deux paliers : le premier est à 504 heures, le second est en fin de réaction. L'apport d'ions hydroxyles provenant de la solution est nul en début de réaction marquant le bon effet tampon joué par la chaux. A 504 heures, lorsque la consommation de la chaux marque un palier, la solution commence à donner des ions hydroxyles aux phases solides. En fin de réaction, c'est la quasi intégralité des ions hydroxyles de la solution qui est consommée.

Tableau 19 : Quantité d'ions OH<sup>-</sup> mise en jeu dans les phases solides à 80°C pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	OH <sup>-</sup> donnés par la solution en mmol	OH <sup>-</sup> libérés par la chaux en mmol	OH <sup>-</sup> consommés en mmol	OH <sup>-</sup> nécessaire pour β en mmol	OH <sup>-</sup> utilisables en mmol
6	0,4	0,4	0,7	0,7	0,0
14	0,6	1,6	2,2	2,2	0,0
24	1,9	3,7	5,6	5,1	0,5
30	3,7	3,6	7,3	7,1	0,2
42	6,0	5,5	11,4	10,0	1,5
48	6,4	7,4	13,8	11,4	2,4
72	7,6	9,5	17,1	14,1	3,0
96	8,1	10,8	18,9	13,7	5,2
120	8,1	11,4	19,5	13,8	5,7

Tableau 20 : Quantité d'ions OH<sup>-</sup> mise en jeu dans les phases solides à 80°C pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

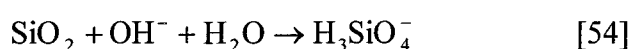
Temps en h	OH <sup>-</sup> donnés par la solution en mmol	OH <sup>-</sup> libérés par la chaux en mmol	OH <sup>-</sup> consommés en mmol	OH <sup>-</sup> nécessaire pour β en mmol	OH <sup>-</sup> utilisables en mmol
168	0,0	1,7	1,7	1,3	0,4
336	0,0	3,3	3,3	2,2	1,1
504	0,1	4,0	4,1	3,3	0,7
672	0,2	7,7	7,9	4,1	3,8
840	1,0	9,5	10,5	3,8	6,6
1008	1,0	8,5	9,5	4,0	5,5



### Attribution des OH consommés.

Les ions hydroxydes consommés sont attribués de façon à assurer la formation des produits de la réaction observés comme la silice en solution, les sites actifs, les C-S-H et/ou C-K-S-H.

Les ions hydroxydes servent à la coupure des ponts siloxanes du granulat permettant la dissolution de la silice suivant les équations globales (53) et (54) :



La dissolution de la silice respecte les fractions  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  établies en accord avec la constante d'équilibre d'Iler (39) et la molarité de la solution (§ 4.4.2.3.). La formation de polyanions siliceux par polymérisation en solution ne consomme ni ne libère d'ions hydroxydes et respecte le ratio charge/silicium des monomères (équation 28 § 4.4.2.1.). Afin de simplifier notre approche, nous prenons donc en considération que les monomères puisque les polymères formés respectent les mêmes équilibres. La formation de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  nécessite la consommation de deux ions  $\text{OH}^-$  (équation 53) alors que la formation de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  n'utilise qu'un seul ion  $\text{OH}^-$  (équation 54).

Nous calculons la quantité d'ions hydroxydes nécessaire à la formation des produits de la dissolution (variable  $\beta$ ) à partir de la proportion des monomères  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  suivant l'équation :

$$\text{OH}^- \text{ nécessaire pour } \beta = \text{moles silice dissoute } \beta \times \left( \text{fraction de } \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2 \times \text{fraction de } \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \right)$$

Toutefois, ce calcul de la quantité d'ions hydroxydes nécessaire à la formation des produits de la dissolution suppose que :

- ☛ la part de la silice qui précipite respecte le ratio de ces deux monomères établi en fonction de la molarité de la solution.

Les tableaux (19) et (20) montrent que la quantité des  $\text{OH}^-$  nécessaire à la formation des produits de la dissolution croît jusqu'à 72 heures pour le milieu à 0,79 mol/l et jusqu'à 672 heures pour le milieu à 0,1 mol/l avant tous deux de se stabiliser.

Lorsque nous étudions les résultats des tableaux (19) et (20), nous constatons que la quantité d'ions hydroxyles consommés par la réaction alcali-silice est supérieure ou égale à la quantité d'ions hydroxyles nécessaire à la formation des produits de la dissolution. Cette différence se traduit par une quantité d'ions hydroxyles disponibles que nous appellerons  $\text{OH}^-$  utilisables.

$$\text{OH}^- \text{ utilisables} = \text{OH}^- \text{ consommés} - \text{OH}^- \text{ nécessaire pour } \beta$$

Ces  $\text{OH}^-$  utilisables correspondent :

- aux ions hydroxyles responsables de la création des sites actifs au sein du granulat et de l'ionisation des silanols  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ ,
- aux ions hydroxyles pouvant entrer dans la composition des C-S-H et/ou des C-K-S-H précipités.

A 0,79 mol/l, ces  $\text{OH}^-$  utilisables sont quasiment nuls au départ puis croissent à 24 heures. Ensuite, ils diminuent entre 24 et 30 heures, lorsque la chaux n'est plus consommée, puis se mettent à nouveau à croître (tableau 19).

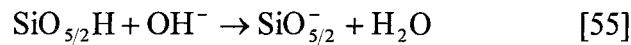
A 0,1 mol/l, les  $\text{OH}^-$  utilisables augmentent jusqu'à 336 heures. Ils diminuent ensuite entre 336 et 504 heures, également lorsque la chaux n'est plus consommée. Enfin, ils augmentent à nouveau avant de marquer un palier en fin de réaction (tableau 20).

#### 4.5.2.4. Etablissement de la nature des sites actifs.

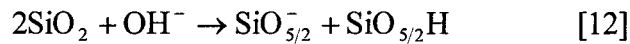
##### Affectation des OH utilisables.

Les ions hydroxyles servent également à :

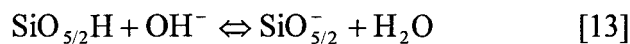
- l'ionisation des silanols existants en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  suivant l'équation (55) :



- la création de sites actifs par coupure des ponts siloxanes du granulat suivant l'équation (12) :



Les sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  et  $\text{SiO}_{5/2}^-$  respectent l'équilibre (13) :



Etant donnée l'alcalinité du milieu, cet équilibre est fortement déplacé vers la droite, c'est-à-dire vers la formation des sites actifs chargés négativement [*Dent Glasser, 1981a*].

Pour l'affectation des  $\text{OH}^-$  utilisables, nous prendrons l'hypothèse suivante :

- ☛ les ions hydroxyles utilisables servent en priorité à la formation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ .

En l'absence d'une mesure directe du nombre de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ , cette hypothèse conduit à calculer un nombre de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés maximum.

La variable d'avancement qui quantifie la formation de ces sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  sera notée  $n''$ . Cette variable  $n''$  comprend aussi bien les silanols initiaux ionisés par les ions hydroxyles que les sites actifs créés par la coupure hydroxylique.

La variable  $n'$  est la somme de la quantité de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  symbolisée par  $n'^-$  et de silanols  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  qui n'ont pas été en contact avec les ions hydroxyles.

Les fractions  $n'^-/n'$  données dans les tableaux (21) et (22) sont obtenues en affectant la totalité des ions hydroxyles à la formation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ .

$$\text{Fraction } \frac{n'^-}{n'} = \frac{\text{mole } \text{SiO}_{5/2}^- \text{ formés}}{\text{mole de sites actifs}}$$

A 0,79 mol/l (tableau 21), les valeurs inférieures ou justes égales à 1 montrent que si notre hypothèse d'attribution est valide il ne reste pas d'ions hydroxyles pouvant entrer dans la composition des C-S-H et/ou des C-K-S-H.

A 0,1 mol/l (tableau 22), les valeurs de  $n'^-/n'$  inférieures à 1, obtenues jusqu'à 504 heures, montrent là encore que si notre hypothèse d'attribution est valide il ne reste pas d'ions hydroxyles pouvant entrer dans la composition des C-S-H et/ou des C-K-S-H. En revanche, au-delà, les fractions  $n'^-/n'$  sont égales à 1 et il reste des ions hydroxyles utilisables. Ceux-ci vont entrer dans la composition des C-S-H et/ou des C-K-S-H. Ce résultat diffère du milieu réactionnel riche en alcalin puisqu'à 0,79 mol/l nous n'avions pas la nécessité de faire entrer des ions hydroxyles dans les C-S-H.

Tableau 21 : Quantité de sites actifs  $n'^-$ ,  $n'_K$  et  $n'_{Ca}$  formés pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	OH <sup>-</sup> utilisables en mmol	$n'^-$ en mmol	$n'^-/n'$	$n'_K$ en mmol	$n'_{Ca}$ en mmol
6	0,0	0,0	0,02	0,0	0,0
14	0,0	0,0	0,01	0,0	0,0
24	0,5	0,5	0,37	0,5	0,0
30	0,2	0,2	0,13	0,2	0,0
42	1,5	1,5	0,74	0,4	1,0
48	2,4	2,4	0,92	0,8	1,6
72	3,0	3,0	0,71	1,4	1,6
96	5,2	5,2	1,00	1,8	3,4
120	5,7	5,7	0,98	2,2	3,5

Tableau 22 : Quantité de sites actifs  $n'^{-}$ ,  $n'_{K}$  et  $n'_{Ca}$  formés  
pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	OH <sup>-</sup> utilisables en mmol	$n'^{-}$ en mmol	$n'^{-}/n'$	$n'_{K}$ en mmol	$n'_{Ca}$ en mmol
168	0,4	0,4	0,32	0,0	0,4
336	1,1	1,1	0,74	0,1	1,0
504	0,7	0,7	0,35	0,3	0,5
672	3,8	2,3	1,00	0,3	2,0
840	6,6	4,4	1,00	0,7	3,7
1008	5,5	4,8	1,00	0,8	4,0

**Affectation des cations pour la neutralisation des sites  $SiO_{5/2}^{-}$ :**

L'existence de sites  $SiO_{5/2}^{-}$  nécessite la présence de contre ions. Vu l'encombrement du cation solvaté  $K^{+}$  bien inférieur à celui du  $Ca^{2+}$  (§ 1.3.1.4. et tableau 3), le potassium a une meilleure diffusivité pour atteindre les sites actifs  $SiO_{5/2}^{-}$  [Chatterji et Thaulow, 2000]. Nous prenons donc l'hypothèse suivante :

- La neutralisation des sites  $SiO_{5/2}^{-}$  se fait en priorité par le potassium.

Pour le milieu réactionnel riche en alcalin, nous attribuons donc les ions potassium présents dans les phases solides (tableau 17) aux sites actifs  $SiO_{5/2}^{-}$  formés (tableau 21). A partir de 42 heures, la quantité de potassium fournie n'est plus suffisante pour neutraliser les sites  $SiO_{5/2}^{-}$ . Afin de respecter l'électroneutralité au niveau du granulat, c'est le calcium qui prend le relais sur les sites  $SiO_{5/2}^{-}$  les plus accessibles. Les ions potassium, libérés par échanges cationiques avec les ions calcium, peuvent ainsi neutraliser des sites  $SiO_{5/2}^{-}$  non accessibles aux ions calcium solvatés.

Contrairement au milieu fortement alcalin, le tableau (22) à 0,1 mol/l montre que les sites actifs  $SiO_{5/2}^{-}$  sont principalement neutralisés par les ions calcium du fait de l'assez faible quantité des ions potassium présents dans les phases solides (tableau 18) face au nombre de

sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . Les ions potassium neutralisent les sites les moins accessibles vis-à-vis des ions calcium.

Les variables d'avancement qui quantifient la formation des sites neutralisées par le potassium  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  (équation 56) et le calcium  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$  (équation 57) sont notées respectivement  $n'_K$  et  $n'_{Ca}$ . La quantité de sites neutralisés par les ions calcium  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$  est obtenue par :

$$n'_{Ca} = n'^- - n'_K$$

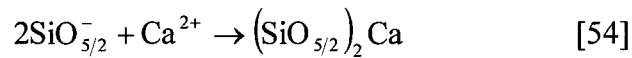
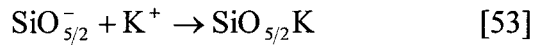


Tableau 23 : Récapitulatif des taux des différentes formes de sites actifs et du taux de silice dissoute exprimés en fraction molaire pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	$\alpha$ en mol/mol	$n$ en mol/mol	$n'^-$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol
6	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00
14	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00
24	0,15	0,08	0,03	0,03	0,00
30	0,21	0,09	0,01	0,01	0,00
42	0,30	0,12	0,09	0,03	0,06
48	0,35	0,15	0,14	0,05	0,10
72	0,44	0,25	0,18	0,09	0,10
96	0,50	0,31	0,31	0,11	0,20
120	0,54	0,35	0,34	0,13	0,21

Tableau 24 : Récapitulatif des différentes formes de sites actifs et du taux de silice dissoute exprimés en fraction molaire pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	$\alpha$ en mol/mol	$n$ en mol/mol	$n^-$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol
168	0,04	0,08	0,03	0,00	0,03
336	0,07	0,09	0,07	0,01	0,06
504	0,11	0,13	0,04	0,02	0,03
672	0,13	0,14	0,14	0,02	0,12
840	0,21	0,26	0,26	0,04	0,22
1008	0,23	0,29	0,29	0,05	0,24

Les fractions molaires des tableaux (23) et (24) sont obtenues en divisant les valeurs des tableaux (21) et (22) par le nombre de mole de silice initiale introduite dans le milieu réactionnel, c'est à dire 1/60 mol.

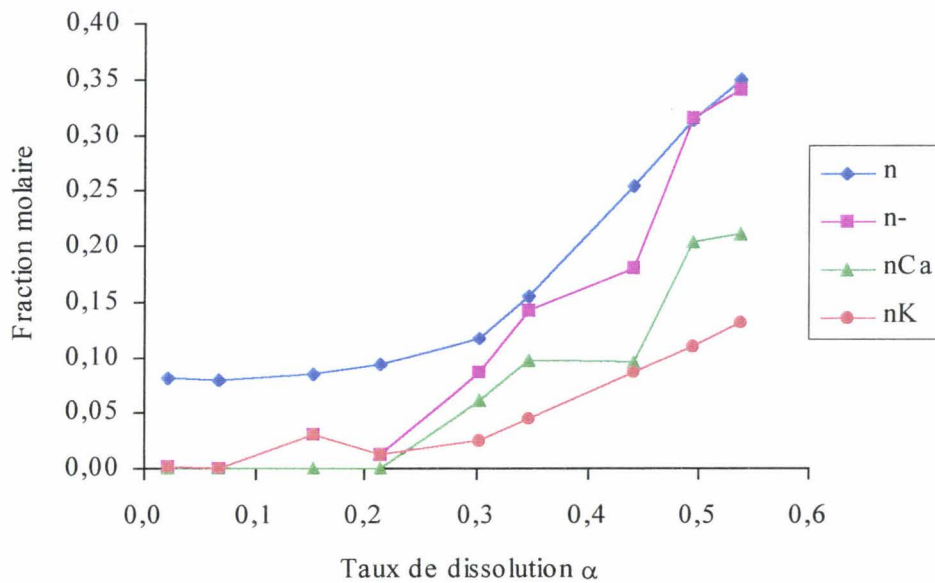


Figure 46 : Répartition des différentes formes des sites actifs en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

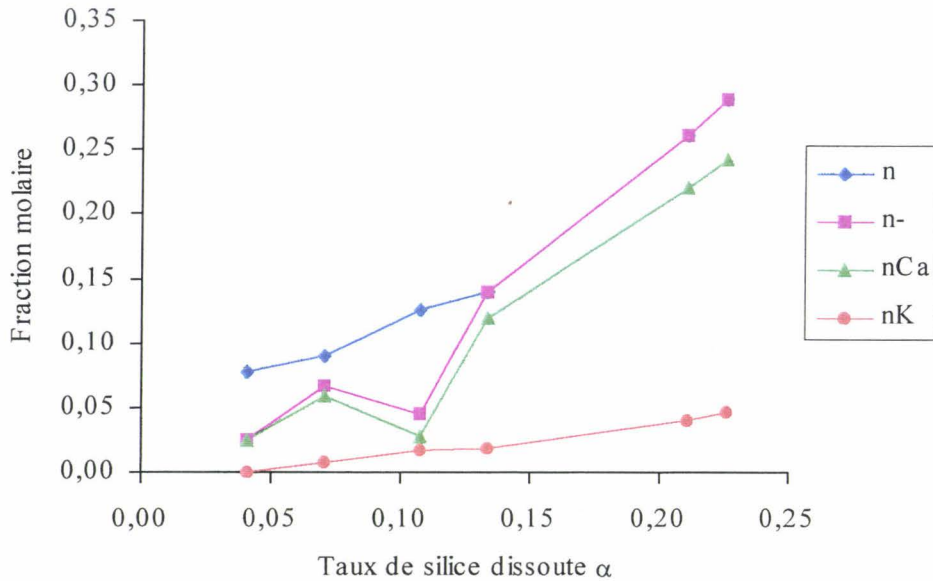


Figure 47 : Répartition des différentes formes des sites actifs en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Les figures (46) et (47) représentent l'évolution des taux  $n$ ,  $n^-$ ,  $n_K$  et  $n_{Ca}$  en fonction du taux de dissolution  $\alpha$ .

La formation des sites actifs  $SiO_{5/2}^-$  à 0,79 mol/l et à 0,1 mol/l suit sensiblement le même processus. Le mécanisme réactionnel prépondérant en début de réaction est la dissolution des tétraèdres de silice qui conduit à une ouverture du granulat et à une augmentation de la surface de réaction. Une fraction des silanols internes du granulat deviennent alors accessibles aux ions hydroxydes qui les ionisent en sites  $SiO_{5/2}^-$ . A 0,79 mol/l, pour un taux de dissolution  $\alpha = 0,15$  obtenu après 24 heures de réaction, la proportion de silanols ionisée correspond à un ratio des variables  $n^-/n$  de 0,37. Cette augmentation de la surface réactionnelle et de la fraction molaire en sites  $SiO_{5/2}^-$  correspond à une accélération de la vitesse de dissolution (figure 26). A 0,1 mol/l, la proportion croissante de sites actifs  $SiO_{5/2}^-$  formée en majorité par les silanols ionisés auxquels s'ajoutent une petite fraction de sites créés atteint un ratio des variables  $n^-/n$  de 0,74 pour un taux de dissolution  $\alpha = 0,07$  obtenu après 336 heures de réaction.



Pour des taux de dissolution compris entre 0,15 et 0,22 à 0,79 mol/l, où la vitesse de dissolution est maximale (figure 26), et entre 0,07 et 0,11 à 0,1 mol/l, la consommation de la chaux marque un arrêt momentané (figures 40 et 41). Durant cet intervalle, tout se passe comme si le système était isolé de la source des ions hydroxyles. Les sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  semblent être dissous alors que les sites actifs créés restent sous la forme silanol  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$ . La poursuite des investigations dans cette zone nous paraît nécessaire. Une voie possible serait d'élaborer une méthode de mesure directe de la quantité de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés afin de vérifier la validité de nos hypothèses d'attribution notamment celle des ions hydroxyles dans cette zone.

Pour des taux de dissolution supérieurs à 0,22 et 0,11 respectivement dans le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin, la concentration en ions hydroxyles est suffisamment basse pour que le nombre de sites actifs créés par tétraèdre de silice dissous  $dn/d\alpha$  soit conséquent (figures 44 et 45). De plus, ce ratio augmente avec la réduction de la concentration en ions hydroxyles. Nous assistons alors à une augmentation spectaculaire du nombre de sites actifs dans le granulat. Ceux-ci sont principalement des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  créés :

- par le processus de découpage des tétraèdres de silice,
- par l'ionisation de silanols initiaux rendus accessibles grâce à la dissolution.

Il est à noter qu'à 0,79 mol/l, les derniers silanols internes du granulat ne sont ionisés en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  qu'à la fin de la réaction : les variables  $n^-$  et  $n$  ne sont égales qu'à l'avant dernière échéance. Alors qu'à 0,1 mol/l, l'égalité des variables  $n^-$  et  $n$  se fait plus tôt, presque à mi-parcours, à partir d'un taux de dissolution  $\alpha = 0,13$ .

Jusque  $\alpha = 0,22$ , les ions potassium sont en quantité suffisante pour neutraliser la totalité des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés en sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ . Au-delà de  $\alpha = 0,22$ , l'ensemble des sites actifs créés et initiaux tend à être ionisé en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . Les ions potassium ne suffisent plus à neutraliser ces sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ , les ions calcium participent alors, avec une part croissante, à la neutralisation pour donner des sites  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ .

La neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  par les cations se démarque, en revanche, en fonction du milieu réactionnel. A 0,79 mol/l, jusque  $\alpha = 0,22$ , les ions potassium sont en quantité suffisante pour neutraliser la totalité des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés en sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ . Au-delà de  $\alpha = 0,22$ , l'ensemble des sites actifs créés et initiaux tend à être ionisé en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . Les ions potassium ne suffisent plus à neutraliser ces sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ , les ions calcium participent alors, avec une part croissante, à la neutralisation pour donner des sites  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . Quant à 0,1 mol/l, tout au long de la réaction les sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  sont essentiellement neutralisés par les ions calcium pour former des sites  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . Seule une petite fraction des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  sont neutralisés par les ions potassium en sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ . En effet, la quantité d'ions potassium disponibles est très faible malgré une croissance de celle-ci au cours de la réaction.

#### **4.5.2.5. Nature de la silice précipitée.**

Nous avons vu précédemment (§ 4.2.1.1.) que la silice dissoute pouvait précipiter sous forme de C-S-H et/ou de C-K-S-H. Leur composition va dépendre des différentes espèces disponibles : la silice sous forme  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , les cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions hydroxyles. La formation des C-S-H et/ou des C-K-S-H se fait sur la base d'une hypothèse préalablement citée :

- la silice précipite avec les cations disponibles qui n'ont pas servi à la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  suivant le ratio de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  établi en fonction de la molarité de la solution. La précipitation peut inclure des ions hydroxyles disponibles.

Les cations disponibles sont déterminés de la façon suivante :

$\text{Ca}^{2+}$  disponibles =  $\text{Ca}^{2+}$  libérés par la chaux –  $\text{Ca}^{2+}$  servant à neutraliser  $\text{SiO}_{5/2}^-$

$\text{K}^+$  disponibles =  $\text{K}^+$  dans les phases solides –  $\text{K}^+$  servant à neutraliser  $\text{SiO}_{5/2}^-$

Les ions hydroxyles disponibles sont déterminés de la façon suivante :

$$\text{OH}^- \text{ disponibles} = \text{OH}^- \text{ utilisables} - \text{OH}^- \text{ servant à former } \text{SiO}_{5/2}^-$$

Tableau 25 : Quantité d'ions calcium et potassium disponibles pour précipiter avec la silice et ratios C/S et K/S globaux des C-S-H et C-K-S-H formés pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	Silice précipitée en mmol	Ca <sup>2+</sup> disponibles en mmol	K <sup>+</sup> disponibles en mmol	C/S global	C/S calculé	K/S global
6	0,4	0,2	0,1	0,5	0,9	0,1
14	1,1	0,8	0,6	0,7	0,7	0,3
24	1,7	1,9	0,2	1,1	0,9	0,1
30	2,0	1,8	0,2	0,9	0,9	0,1
42	2,5	2,2	0,0	0,9	1,0	0,0
48	2,8	2,9	0,0	1,0	1,0	0,0
72	4,1	4,0	0,0	1,0	1,0	0,0
96	4,6	3,7	0,0	0,8	0,8	0,0
120	5,5	3,9	0,0	0,7	0,8	0,0

A 0,79 mol/l, le tableau (25) montre que la quantité de silice précipitée ne fait que croître jusque 120 heures. La nature de la silice précipitée dépend des espèces mises en jeu :

#### ↳ Le calcium

La présence d'ions calcium disponibles permet la précipitation de la silice en solution sous forme de C-S-H.

La quantité d'ions calcium augmente jusque 24 heures. Un arrêt de la consommation de la chaux stabilise les Ca<sup>2+</sup> disponibles entre 24 et 30 heures. A partir de 42 heures, la quantité d'ions calcium disponibles croît de nouveau malgré le début de la participation du calcium à la neutralisation des sites actifs SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup>. Finalement, les ions calcium disponibles se stabilisent à partir de 72 heures. La quantité de silice précipitée croît mais les fractions de H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et de H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> s'équilibrent.

#### ↳ Le potassium

La présence d'ions potassium disponibles permet avec les ions calcium de précipiter la silice en solution sous forme de C-K-S-H.

En début de réaction, une quantité croissante d'ions potassium est disponible pour neutraliser une partie des charges négatives de la silice dissoute qui précipite en C-K-S-H. En revanche, à partir de 24 heures, la proportion des  $K^+$  disponibles chute pour être nulle à 42 heures entraînant la disparition des C-K-S-H.

↳ Les ions hydroxydes

Après l'hypothèse d'affectation des  $OH^-$  utilisables (§ 4.5.2.4.), nous constatons que les ions hydroxydes ne font pas partie de la composition des C-S-H et/ou des C-K-S-H puisqu'ils ont été épuisés par la formation des sites  $SiO_{5/2}^-$ .

Tableau 26 : Quantité d'ions calcium, potassium et hydroxydes disponibles pour précipiter avec la silice et ratio C/S global des C-S-H formés pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	Silice précipitée en mmol	$OH^-$ disponibles en mmol	$Ca^{2+}$ disponibles en mmol	$K^+$ disponibles en mmol	C/S global	C/S calculé
168	0,7	0,0	0,6	0,0	0,9	0,9
336	1,2	0,0	1,2	0,0	1,0	0,9
504	1,8	0,0	1,8	0,0	1,0	0,9
672	2,2	1,5	2,8	0,0	1,3	1,3
840	3,3	2,3	2,9	0,0	0,9	0,9
1008	3,6	0,7	2,2	0,0	0,6	0,6

A 0,1 mol/l, le tableau (26) montre également une croissance de la quantité de silice précipitée jusque 1008 heures. La nature de la silice précipitée dépend des espèces suivantes :

↳ Le calcium

La présence d'ions calcium disponibles permet la précipitation de la silice en solution sous forme de C-S-H.

La quantité d'ions calcium disponibles augmente jusque 672 heures avant de se stabiliser. La légère baisse à 1008 heures est due au décrochement de la valeur de chaux consommée sur la figure (41).

### ↳ Le potassium

L'absence d'ions potassium disponibles ne permet pas la précipitation de la silice en solution sous forme de C-K-S-H.

Les ions potassium sont en très faible quantité et sont utilisés en totalité, selon notre hypothèse, à la neutralisation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et ne sont donc plus disponibles pour entrer dans la composition des C-K-S-H.

### ↳ Les ions hydroxydes

Les C-S-H formés jusque 504 heures ne comportent pas d'ions hydroxydes puisqu'ils sont totalement utilisés lors de la formation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . En revanche, au-delà de 504 heures, la quantité d'ions hydroxydes est suffisante pour assurer la formation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et entrer dans la composition des C-S-H.

### Détermination du C/S global et du K/S global.

A chaque échéance, un ratio C/S et K/S est déterminé pour les C-S-H et C-K-S-H formés mais il s'agit d'une valeur globale. Elle représente une valeur moyenne des C/S et des K/S qui peuvent varier localement suivant l'environnement des C-S-H et des C-K-S-H dans le milieu réactionnel : selon qu'ils soient plus proches du granulat ou de la chaux.

$$\text{C/S global} = \frac{\text{moles Ca}^{2+} \text{ disponibles}}{\text{moles silice précipitée}}$$

$$\text{K/S global} = \frac{1}{2} \times \frac{\text{moles K}^+ \text{ disponibles}}{\text{moles silice précipitée}}$$

Le facteur  $\frac{1}{2}$  est nécessaire car K/S signifie  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (annexe 1).

A 0,79 mol/l, le tableau (25) montre une croissance de K/S global jusque 0,3 à 14 heures. Au-delà, la valeur chute et devient nulle à 42 heures marquant la disparition des C-K-S-H. L'évolution du C/S global montre un enrichissement en calcium de 0,5 à 1 jusque 24 heures. De 24 à 72 heures, l'ordre de grandeur du C/S est de 1. Toutefois, durant cette

période, nous pouvons constater une légère baisse du C/S due à l'arrêt de la consommation de chaux et à la poursuite de la précipitation de la silice. Celle-ci est suivie d'un nouvel enrichissement en calcium avec le retour de la consommation de la chaux d'où, à nouveau, un C/S égal à 1. Après 72 heures, une baisse du C/S de 1 à 0,7 intervient. La quantité des  $\text{Ca}^{2+}$  disponibles est constante alors que la quantité de silice qui précipite croît toujours mais surtout le ratio  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  s'est équilibré (tableau 9).

A 0,1 mol/l, le tableau (26) montre que le C/S global pour les C-S-H est constant jusqu'à 504 heures. Sa valeur est égale à 1 et les C-S-H ne comportent pas d'ions hydroxyles. A 672 heures, une augmentation du C/S à 1,3 est observée due à un important apport de calcium par rapport à la silice précipitée. Cette échéance correspond à la reprise brutale de la consommation de la chaux (figure 41) et marque le début de la présence des ions hydroxyles dans la composition des C-S-H. Au-delà de 672 heures, le ratio C/S se met à décroître pour atteindre une valeur de 0,6. La quantité des  $\text{Ca}^{2+}$  disponibles est constante alors que la quantité de silice qui précipite croît toujours mais surtout le ratio  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  s'est totalement inversé (tableau 10).

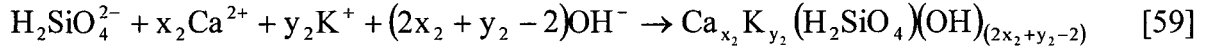
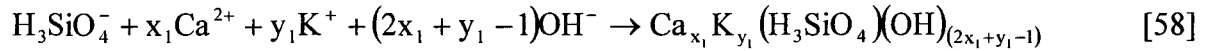
### **Détermination du C/S calculé.**

Les C/S globaux des tableaux (25) et (26) sont déterminés de façon expérimentale sur la base des hypothèses que nous avons posées concernant :

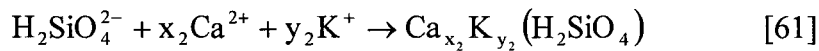
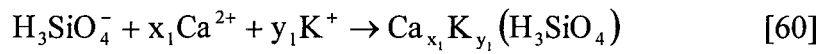
- le respect de la proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,
- l'attribution des ions hydroxyles et des cations en priorité aux sites actifs puis à la précipitation de la silice en solution.

Une autre méthode de calcul basée sur les équations de précipitation permet de définir un C/S dit « calculé ». Cette méthode est établie sur le respect de la neutralité des charges au sein des équations de précipitation. Nous calculons la quantité d'ions calcium nécessaire pour atteindre la neutralité des C-S-H et/ou des C-K-S-H formés. Cette quantité de calcium est ensuite divisée par la quantité de silice qui a précipité pour obtenir le C/S calculé.

Les équations générales de précipitation peuvent s'écrire :



Le respect de l'hypothèse concernant l'attribution prioritaire des ions hydroxyles aux sites actifs (§ 4.5.2.4. : affectation des OH<sup>-</sup> utilisables) peut conduire à l'absence des ions hydroxyles dans la composition des C-S-H et/ou des C-K-S-H. Les équations (58) et (59) peuvent donc être simplifiées :



C'est le cas à 0,79 mol/l avant 42 heures (tableau 25) où les anions siliceux précipitent avec les ions calcium et les ions potassium pour former des C-K-S-H. La détermination du C/S calculé nécessite la prise en compte du potassium. Nous prenons le K/S expérimental comme référence car nous ne pouvons définir un C/S et un K/S calculés en même temps. L'expression suivante permet d'obtenir le C/S calculé global de la réaction de précipitation :

$$\text{C/S calculé} = \frac{1}{2} \times \left( \frac{\text{charges de la silice neutralisées par Ca}^{2+} - \text{celles neutralisées par K}^+}{\text{quantité de silice précipitée}} \right)$$

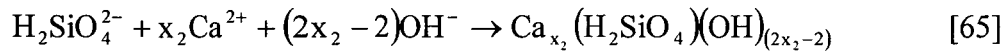
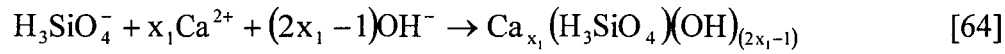
$$\text{C/S calculé} = \frac{1}{2} \times \left( 2 \times \frac{\delta_{2\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} + \frac{\delta_{1\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} - 2 \times \frac{\text{K}}{\text{S}} \right)$$

avec, sur la base des notations du paragraphe (4.4.2.3.) :

$$\frac{\delta_{1\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} = \frac{\frac{\text{K}}{\text{x.A}}}{1 + \frac{\text{K}}{\text{x.A}}} \quad [62]$$

$$\text{et} \quad \frac{\delta_{2\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} = \frac{1}{1 + \frac{\text{K}}{\text{x.A}}} \quad [63]$$

Le respect de l'hypothèse concernant l'attribution prioritaire des ions potassium aux sites actifs (§ 4.5.2.4. : affectation des cations pour la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ ) peut conduire à l'absence de C-K-S-H. Nous précipitons donc des C-S-H qui peuvent comporter des ions hydroxyles. Les équations de précipitation (58) et (59) peuvent s'écrire :

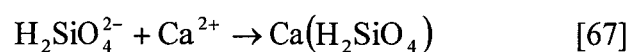
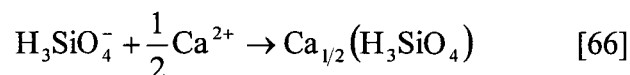


C'est le cas à 0,1 mol/l à partir 672 heures (tableau 26) où les C-S-H qui précipitent sont constitués d'anions siliceux, d'ions hydroxyles et d'ions calcium. Le C/S calculé va dépendre directement de la proportion entre les deux monomères et de la quantité en ions hydroxyles. L'expression suivante permet d'obtenir le C/S calculé global de la réaction de précipitation :

$$\text{C/S calculé} = \frac{1}{2} \times \left( \frac{\text{charges de la silice} + \text{charges OH}^- \text{ neutralisées par le calcium}}{\text{quantité de silice précipitée}} \right)$$

$$\text{C/S calculé} = \frac{1}{2} \times \left( 2 \times \frac{\delta_{2\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} + \frac{\delta_{1\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} + \frac{\text{OH}^- \text{ disponibles}}{\beta_{\text{C-S-H}}} \right)$$

Le respect des deux hypothèses concernant l'attribution prioritaire des ions hydroxyles et des ions potassium aux sites actifs peut conduire à la précipitation de C-S-H ne comportant pas d'ions hydroxyles. Les équations (64) et (65) peuvent être encore simplifiées :



C'est le cas à 0,79 mol/l à partir de 42 heures (tableau 25) et à 0,1 mol/l avant 672 heures (tableau 26) où la précipitation se fait simplement entre le calcium et les anions siliceux pour donner des C-S-H. Les ions hydroxyles et potassium sont négligés car, selon nos hypothèses,



ils sont affectés respectivement à la formation et à la neutralisation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . Les équations de précipitation ci-dessus donnent un  $C/S = 1$  pour le monomère  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et un  $C/S = 0,5$  pour le monomère  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Le  $C/S$  calculé va dépendre directement de la proportion entre ces deux monomères. L'expression suivante permet d'obtenir le  $C/S$  calculé global de la réaction de précipitation :

$$C/S \text{ calculé} = \frac{1}{2} \times \left( \frac{\text{charges de la silice neutralisées par le calcium}}{\text{quantité de silice précipitée}} \right)$$

$$C/S \text{ calculé} = \frac{1}{2} \times \left( 2 \times \frac{\delta_{2\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} + \frac{\delta_{1\text{C-S-H}}}{\delta_{\text{C-S-H}}} \right)$$

### **Comparaison entre le C/S global et calculé.**

Les deux méthodes de détermination du  $C/S$  donnent des valeurs identiques ou très proches (tableaux 25 et 26) dans le cas des deux milieux réactionnels sauf à 6 heures à 0,79 mol/l.

A cette échéance  $t = 6$  heures, le  $C/S$  calculé est affecté suite à un déséquilibre dans le bilan des charges. Nous avons un déficit de charges positives dans le bilan des phases solides (§ 4.5.2.6.). Cette différence de charge est retrouvée dans le bilan de la phase liquide avec cette fois un excès de charges positives. Si nous calculons la quantité d'ions potassium dans la phase liquide afin que celle-ci respecte l'électroneutralité, nous obtenons une quantité d'ions potassium en excès à placer dans les phases solides. Le  $K/S$  est alors de 0,4. Sur la base de cette nouvelle donnée, le  $C/S$  calculé est égal à 0,5. Nous retrouvons la valeur expérimentale. Ce résultat montre que l'écart obtenu dans le tableau (25) est lié aux erreurs de mesures expérimentales. De même, les écarts mineurs entre les  $C/S$  des tableaux (25) et (26) correspondent à un déséquilibre dans les bilans des charges ayant pour origine les mesures expérimentales.

Les deux hypothèses, attribuant de façon prioritaire les ions hydroxyles à la formation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et les ions potassium à la neutralisation de ces sites, conduisent à négliger la

présence de C-K-S-H principalement pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin mais aussi pour le milieu riche en alcalin après 42 heures de dégradation. Des travaux menés par Hong et Glasser [Hong et Glasser, 1999] déterminent des ratios K/S à partir de C-S-H avec différents C/S en présence de potasse à différentes concentrations. Leur étude s'arrête à 0,3 mol/l de potasse correspondant à nos points au-delà de 42 heures à 0,79 mol/l et à tous nos points à 0,1 mol/l. L'interpolation de ces résultats à nos C/S donne des valeurs de K/S seulement de l'ordre de quelques pour-cent pour le milieu réactionnel riche en alcalin et de l'ordre du pour-cent pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin. Le fait de négliger les C-K-S-H, pour simplifier notre étude, semble donc justifié.

#### **4.5.2.6. Bilan des charges présentes dans les phases solides.**

En plus de l'importance de la répartition des anions et des cations dans les phases solides, il faut s'assurer de l'électroneutralité de ces phases. La quantité de charges négatives et positives, donnée dans les tableaux (27) et (28), est calculée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{moles charges } (-) = & \text{ moles OH}^- \text{ utilisables} \\ & + \text{ moles silice précipitée} \times \left( \text{fraction H}_3\text{SiO}_4^- + 2 \times \text{fraction H}_2\text{SiO}_4^{2-} \right) \end{aligned}$$

$$\text{moles charges } (+) = \text{ moles K}^+ \text{ dans les phases solides} + 2 \times \text{ moles Ca}^{2+} \text{ libérés par la chaux}$$

Les charges négatives sont représentées par les OH<sup>-</sup> utilisables et les anions siliceux H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> qui précipitent. Les OH<sup>-</sup> utilisables vont donner les sites SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup> dans le granulat et participer à la précipitation des anions siliceux sous la forme de C-S-H.

Les charges positives sont représentées par les ions potassium et calcium des phases solides. Ces cations sont affectés à la neutralisation des sites SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup> et à la précipitation des C-S-H et des C-K-S-H.

La comparaison de ces données montre que dans l'ensemble l'électroneutralité dans les phases solides est respectée pour les deux milieux réactionnels. Ce résultat valide le bilan matière tel que nous l'avons décrit avec ses hypothèses. Quelques cas ont toutefois un bilan déséquilibré avec un écart de charge sur la charge totale qui n'est pas négligeable. Trois échéances pour le milieu réactionnel riche en alcalin (tableau 27) sont concernées : 6, 24 et 42

heures et perturbent les résultats. L'origine de ces écarts est expérimentale. Il faut rappeler que ces données sont issues de mesures utilisant différentes techniques.

Tableau 27 : Bilan des charges négatives et positives présentes dans les phases solides pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	Charges - en mmol	Charges + en mmol
6	0,7	0,5
14	2,2	2,2
24	4,0	4,5
30	4,2	4,0
42	6,4	5,9
48	8,0	8,2
72	10,9	11,0
96	12,9	12,7
120	14,2	13,6

Tableau 28 : Bilan des charges négatives et positives présentes dans les phases solides pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	Charges - en mmol	Charges + en mmol
168	1,7	1,7
336	3,3	3,5
504	4,1	4,3
672	7,9	8,0
840	10,3	10,1
1008	9,3	9,3

#### **4.5.3. Proposition d'un scénario sur l'évolution de la RAS à 0,79 mol/l et à 0,1 mol/l à partir du bilan matière.**

Le bilan matière montre principalement deux régimes :

- l'un avant 24 heures et l'autre après 24 heures de dégradation à 0,79 mol/l.
- l'un avant 336 heures et l'autre après 336 heures de dégradation à 0,1 mol/l.

Dans le premier régime (avant 24 heures à 0,79 mol/l et avant 336 heures à 0,1 mol/l), le mécanisme réactionnel prépondérant est la dissolution des tétraèdres de silice entraînant une ouverture du granulat et une augmentation de la surface réactionnelle. Ceci a pour conséquence l'apparition des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  obtenus surtout par l'ionisation d'une partie des silanols initiaux, ceux devenus accessibles aux ions hydroxydes.

A 0,79 mol/l, ces sites sont neutralisés par les ions potassium pour donner des sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ . La quantité de silice dissoute qui précipite croît et donne principalement des C-K-S-H et des C-S-H. Le rapport C/S global augmente de 0,5 à 1.

A 0,1 mol/l, les sites sont essentiellement neutralisés par les ions calcium pour donner les sites  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . En effet, la très faible quantité d'ions potassium donnée par la solution ne permet de neutraliser qu'une infime fraction de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  en sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  et empêche la précipitation de C-K-S-H. La quantité de silice dissoute qui précipite croît et donne des C-S-H avec le reste des ions calcium libérés par la chaux. Le rapport C/S est proche de 1 car la quasi-totalité des anions siliceux qui précipitent a deux charges négatives par silicium ( $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ).

Les C-S-H et/ou C-K-S-H formés en fonction du milieu ne sont pas chargés en ions hydroxydes car ceux-ci sont totalement mobilisés pour la formation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ .

Dans le second régime (après 24 heures à 0,79 mol/l et après 336 heures à 0,1 mol/l), la concentration en ions hydroxydes chute et ce d'autant plus durant la période où la chaux n'est pas consommée. Cette chute a des conséquences sur le processus de découpage de la silice puisque nous avons une augmentation du nombre de sites actifs créés par tétraèdre de silice dissous  $dn/d\alpha$  (figures 44 et 45). Nous obtenons alors un accroissement spectaculaire de la fraction molaire en sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  dans le granulat. Ces sites sont créés :

- par le processus de découpage des tétraèdres de silice,
- par l'ionisation de silanols initiaux rendus accessibles grâce à la dissolution.

A 0,79 mol/l, cette chute brutale de la concentration en ions hydroxydes provoque la transformation progressive des C-K-S-H en C-S-H. Nous observons alors une augmentation de la concentration en potassium dans la solution durant un court intervalle. La quantité de silice dissoute qui précipite continue de croître. La valeur du C/S de la silice précipitée

marque une légère diminution lors de l'arrêt de la consommation de la chaux par un manque d'apport en calcium. En fin de réaction, le rapport C/S des C-S-H diminue progressivement de 1 vers une valeur proche de 0,7. Il s'agit d'une conséquence de la réduction de l'alcalinité du milieu qui entraîne l'évolution des anions siliceux partant d'une majorité de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  vers une parité avec  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Les sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  sont neutralisés par les ions potassium pour donner  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ . Le potassium est fourni par la solution marquant une nouvelle diminution de sa concentration. Toutefois, l'apport des ions potassium n'est pas suffisant pour neutraliser la totalité des sites. Ce sont donc les ions calcium libérés par la chaux qui vont assurer, avec une part croissante, le reste de la neutralisation des sites pour former  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ .

A 0,1 mol/l, les sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  sont toujours essentiellement neutralisés par les ions calcium sous la forme  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . Seule une petite fraction de ces sites est neutralisée par les ions potassium sous la forme  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  étant donnée la très faible quantité de potassium fournie par la solution. Ces ions potassium ne peuvent donc pas former de C-K-S-H. La quantité de silice dissoute qui précipite sous la forme de C-S-H continue de croître. La valeur du C/S passe de 1 à 1,3 à 672 heures. Cet enrichissement des C-S-H en calcium intervient avec la reprise de la consommation de la chaux. La grande quantité d'ions hydroxydes libérée par la chaux permet d'assurer la formation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ , la dissolution des tétraèdres de silice mais aussi d'entrer dans la composition des C-S-H. En fin de réaction, le rapport C/S va chuter vers une valeur proche de 0,6. Il s'agit d'une conséquence de la réduction de l'alcalinité du milieu qui entraîne une inversion du ratio des anions siliceux passant d'une majorité de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  à une majorité de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . La quasi-totalité des anions siliceux qui précipitent n'a plus qu'une seule charge négative par silice.

Il est à noter qu'entre 24 et 30 heures à 0,79 mol/l et qu'entre 336 et 504 heures à 0,1 mol/l, lorsque la chaux marque un palier tout se passe comme si le système était isolé de la source des ions hydroxydes. Les sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  semblent être dissous alors que les sites actifs créés restent sous la forme silanol  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$ . Des travaux complémentaires devront être faits pour étudier cette zone. Une voie possible serait d'élaborer une méthode de mesure directe de la quantité de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés afin de vérifier la validité de nos hypothèses d'attribution notamment des ions hydroxydes dans cette zone.

#### **4.6. Etablissement de relations entre les taux d'avancement et les ions hydroxydes consommés pour le milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin.**

Le bilan matière nous a permis de différencier parmi l'ensemble des ions hydroxydes qui ont réagi ceux qui ont servi à former les produits de la dissolution de ceux qui ont servi à la formation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  dans le granulat.

Nous tentons maintenant d'établir plus précisément les relations expérimentales qui relient les taux d'avancement ( $\alpha$  et  $n$ ) et les ions hydroxydes consommés par la réaction. Nous travaillerons dans cette partie directement en fraction molaire à savoir que l'ensemble des variables est rapporté à la quantité de silice initiale qui est de 1/60 mol.

##### **4.6.1. Relation entre les taux d'avancement et les ions hydroxydes issus de la solution.**

La figure (48), établie à partir des données du bilan matière pour le milieu réactionnel riche en alcalin, montre que le taux de silice en solution  $\alpha_{\text{K-S-H}}$  est directement proportionnel aux ions hydroxydes fournis par la solution. Nous obtenons, en effet, une droite avec un très bon coefficient de corrélation. Toutefois, trois points en début de réaction sortent de la relation puisqu'ils témoignent d'une petite consommation des ions hydroxydes alors que nous n'avons pas de silice en solution  $\alpha_{\text{K-S-H}} = 0$ . Ces ions hydroxydes peuvent être affectés :

- à l'ionisation de silanols en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ ,
- à la dissolution de la silice qui précipite.

Une loi expérimentale tirée de la corrélation de la figure (48) permet de définir la quantité calculée d'ions hydroxydes issue de la solution et consommée par la réaction.

$$\text{OH}^- \text{ calculés donnés par la solution} = \frac{1}{0,45} (\alpha_{\text{K-S-H}} + 0,007)$$

A 0,1 mol/l, le mécanisme réactionnel est différent. La silice en solution est inexistante ou en très faible quantité en fin de réaction. De plus, le manque de points de mesure empêche l'établissement d'une relation entre les taux d'avancement et les ions hydroxyles issus de la solution. Néanmoins, pour tenir compte de leur rôle dans la réaction, les ions hydroxyles donnés par la solution sont établis suivant le même mode de calcul que celui appliqué lors du bilan matière.

$$\text{OH}^- \text{ donnés par la solution} = \text{OH}^- \text{ initiaux de la solution} - \text{OH}^- \text{ restants dans la solution}$$

La quantité d'ions hydroxyles nécessaire à la formation de la silice en solution  $\alpha_{\text{K-S-H}}$  pour les deux milieux réactionnels doit respecter la stœchiométrie des équations (53) et (54) de coupure des ponts siloxanes et la proportion des monomères  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  de la phase liquide (§ 4.4.2.3.).

$$\text{OH}^- \text{ nécessaire pour } \alpha_{\text{K-S-H}} = \text{fraction molaire de } \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2 \times \text{fraction molaire de } \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$$

Il est à noter qu'à 0,1 mol/l, cette relation n'est utilisée que pour des échéances au-delà de 672 heures puisque auparavant la silice en solution est inexistante ( $\alpha_{\text{K-S-H}} = 0$ ).

A 0,79 mol/l, le tableau (29) montre qu'une très grande majorité des ions hydroxyles est affectée à la formation des produits de la dissolution mais qu'il existe une fraction excédentaire appelée  $\text{OH}^-$  utilisables :

$$\text{OH}^- \text{ utilisables} = \text{OH}^- \text{ calculés donnés par la solution} - \text{OH}^- \text{ nécessaire pour } \alpha_{\text{K-S-H}}$$

En revanche, à 0,1 mol/l, le tableau (30) montre qu'une minorité des ions hydroxyles est affectée à la formation des produits de la dissolution. La fraction excédentaire des ions hydroxyles est appelée  $\text{OH}^-$  utilisables :

$$\text{OH}^- \text{ utilisables} = \text{OH}^- \text{ donnés par la solution} - \text{OH}^- \text{ nécessaire pour } \alpha_{\text{K-S-H}}$$

Ces OH<sup>-</sup> utilisables sont attribués à la formation des sites actifs SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup>. Les sites actifs SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup> formés doivent avoir comme contre ions les ions potassium puisque nous sommes dans le cas où ce sont les ions hydroxyles de la solution, c'est-à-dire de la potasse, qui régissent cette partie de la réaction.

A 0,79 mol/l, jusqu'à 24 heures, nous avons un excès d'ions potassium face au nombre de sites SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup>. Cet excès est affecté à la formation de C-K-S-H. Au-delà de 24 heures, nous avons une relative égalité entre les ions potassium et les sites SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup>.

A 0,1 mol/l, nous obtenons une relative égalité entre les ions potassium et les sites SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup>.

Nous notons n<sub>K</sub> la quantité de sites SiO<sub>5/2</sub>K.

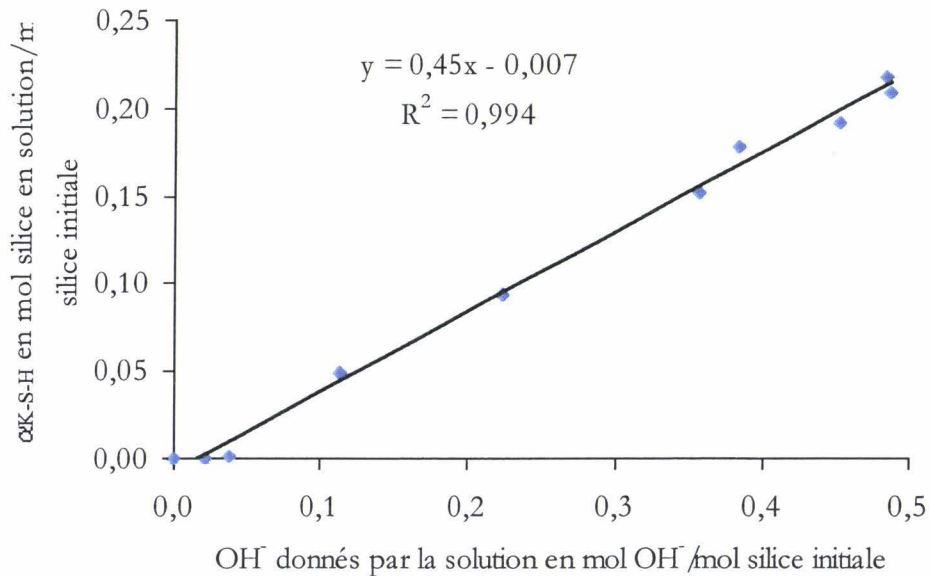


Figure 48 : Taux de silice en solution  $\alpha_{K-S-H}$  en fonction des ions hydroxyles fournis par la solution pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.



Tableau 29 : Quantité calculée d'ions hydroxydes mise en jeu et de sites actifs négatifs créée lors de la formation de la silice en solution établie sur la base de la relation de la figure (48).

Milieu réactionnel riche en alcalin. Valeurs exprimées en fraction molaire.

Temps en h	OH <sup>-</sup> calculés donnés par la solution en mol/mol	OH <sup>-</sup> nécessaire pour $\alpha_{K-S-H}$ en mol/mol	OH <sup>-</sup> utilisables en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	K <sup>+</sup> donnés par la solution en mol/mol
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14	0,02	0,00	0,01	0,01	0,04
24	0,12	0,10	0,02	0,02	0,05
30	0,22	0,19	0,03	0,03	0,02
42	0,35	0,30	0,05	0,05	0,03
48	0,41	0,35	0,06	0,06	0,05
72	0,44	0,37	0,07	0,07	0,09
96	0,50	0,36	0,13	0,13	0,11
120	0,47	0,32	0,15	0,15	0,13

Tableau 30 : Quantité d'ions hydroxydes mise en jeu et de sites actifs négatifs créée lors de la formation de silice en solution établie sur la base du bilan matière.

Milieu réactionnel pauvre en alcalin. Valeurs exprimées en fraction molaire.

Temps en h	OH <sup>-</sup> donnés par la solution en mol/mol	OH <sup>-</sup> nécessaire pour $\alpha_{K-S-H}$ en mol/mol	OH <sup>-</sup> utilisables en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	K <sup>+</sup> donnés par la solution en mol/mol
72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
504	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
672	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02
840	0,06	0,01	0,05	0,05	0,04
1008	0,06	0,01	0,05	0,05	0,05

### Etablissement de la relation entre $n_K$ et $\alpha_{KSH}$ .

La schématisation des résultats précédents pour le milieu réactionnel riche en alcalin nous permet d'établir une relation entre les taux d'avancement de la réaction.

Nous notons  $d_{OH}$  la quantité calculée d'ions hydroxyles fournie par la base alcaline et consommée par la réaction. En partant de la corrélation de la figure (48) et en négligeant l'ordonnée à l'origine qui est très faible, nous avons :

$$d_{OH} = \frac{1}{0,45} \alpha_{K-S-H} \approx 2,22 \alpha_{K-S-H} \quad [68]$$

Nous notons  $d_{OH}'$  la quantité d'ions hydroxyles fournie par la base alcaline réellement nécessaire à la formation des entités  $H_2SiO_4^{2-}$  et  $H_3SiO_4^-$  en solution. Nous avons la relation (69) :

$$d_{OH}' = \alpha_{1K-S-H} + 2\alpha_{2K-S-H} \quad [69]$$

$$\text{avec } \alpha_{1K-S-H} = \frac{\frac{K \cdot \alpha_{K-S-H}}{[OH^-] \cdot A}}{1 + \frac{K}{[OH^-] \cdot A}} \quad [70]$$

$$\alpha_{2K-S-H} = \frac{\alpha_{K-S-H}}{1 + \frac{K}{[OH^-] \cdot A}} \quad [71]$$

Ces notations reprennent celles exprimées lors du paragraphe (4.4.2.3.) où :

K : constante d'équilibre

A : rapport des coefficients d'activité

D'après le bilan matière, les sites  $SiO_{5/2}^-$  formés sont neutralisés par le potassium. La quantité  $n_K$  de sites  $SiO_{5/2}^- K$  est égale à :

$$n_K = d_{OH} - d_{OH}' \quad [72]$$

Si nous développons cette relation, nous obtenons :

$$n_K = 2,22\alpha_{K-S-H} - (\alpha_{1_{K-S-H}} + 2\alpha_{2_{K-S-H}})$$

$$n_K = \alpha_{K-S-H} \left[ \frac{0,22 \cdot [\text{OH}^-] \cdot A + 1,22 \cdot K}{[\text{OH}^-] \cdot A + K} \right] \quad [73]$$

Nous établissons ainsi une relation expérimentale (73) entre les deux taux de la réaction alcali-silice que sont  $n_K$  le nombre de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  créés et neutralisés par des ions potassium et  $\alpha_{K-S-H}$  le taux de silice dissoute en solution pour le milieu réactionnel riche en alcalin. Cette relation montre que le ratio  $\frac{n_K}{\alpha_{K-S-H}}$  augmente quand la concentration des ions hydroxydes diminue.

#### **4.6.2. Relation entre les taux d'avancement et les ions hydroxydes issus de la chaux.**

La figure (49), établie à partir des données du bilan matière pour le milieu réactionnel riche en alcalin, montre que le taux de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  est directement proportionnel aux ions hydroxydes fournis par la chaux. Nous obtenons, en effet, une droite avec un bon coefficient de corrélation malgré quelques difficultés dans l'estimation de la chaux consommée. La quantité d'ions hydroxydes fournis par la chaux est suffisante sauf en tout début de réaction. Le complément en ions hydroxydes peut être apporté par des ions hydroxydes issus de la base alcaline.

Sur la base de la corrélation présentée figure (49), nous définissons la quantité calculée d'ions hydroxydes libérée par la chaux et consommée par la réaction.

$$\text{OH}^- \text{ calculés libérés par la chaux} = \frac{1}{0,42} (\alpha_{C-S-H} - 0,016)$$

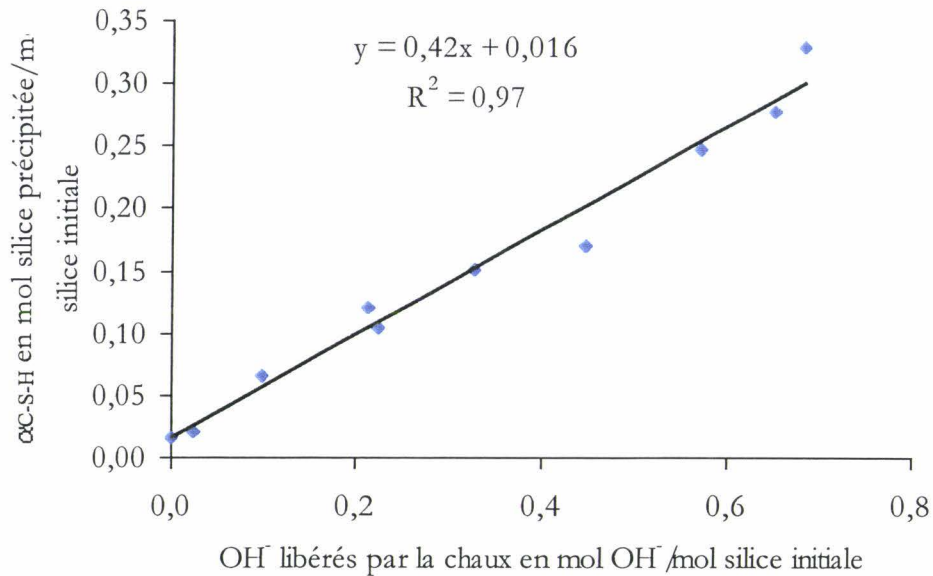


Figure 49 : Taux de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  en fonction des ions hydroxydes libérés par la chaux pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

Pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin, l'établissement de la relation entre la silice précipitée en C-S-H et les ions hydroxydes issus de la chaux doit être ajusté. En effet, le bilan matière a révélé que des ions hydroxydes provenant de la chaux en fin de réaction étaient en excès et se retrouvaient dans la composition des C-S-H. Or, la relation ne doit tenir compte que des ions hydroxydes servant à la réaction et non ceux venant enrichir ces C-S-H. La relation est donc établie en soustrayant les ions hydroxydes ne servant pas à la coupure des ponts siloxanes à ceux libérés par la chaux. Cette opération est renouvelée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions hydroxydes excédentaires entrant dans les C-S-H.

La figure (50), établie à partir des données du bilan matière ajustées, montre que le taux de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  peut être considéré comme proportionnel aux ions hydroxydes ne servant qu'à la coupure des ponts siloxanes fournis par la chaux. Nous obtenons, en effet, une droite avec un coefficient de corrélation correct. Cette corrélation présente quasiment la même pente qu'à 0,79 mol/l (figure 49) mais celle-ci est moins bien définie ; nous pouvons l'attribuer à un nombre de points de mesure moins important et à quelques difficultés dans l'estimation de la chaux consommée. La quantité d'ions hydroxydes fournie par la chaux est suffisante sauf en tout début de réaction où nous observons un léger déficit.

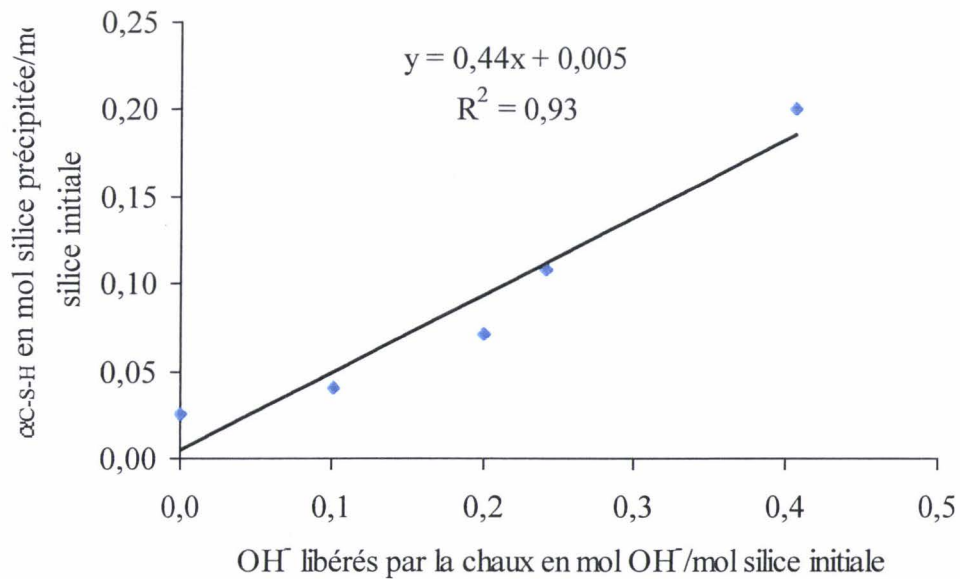


Figure 50 : Taux de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  en fonction des ions hydroxydes libérés par la chaux ne servant qu'à la coupure des ponts siloxanes, pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.

Sur la base de la corrélation présentée figure (50), nous définissons la quantité calculée d'ions hydroxydes libérée par la chaux et consommée par la réaction.

$$\text{OH}^- \text{ calculés libérés par la chaux} = \frac{1}{0,44} (\alpha_{C-S-H} - 0,005)$$

La quantité d'ions hydroxydes nécessaire à la formation de la silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  pour les deux milieux réactionnels doit respecter la stœchiométrie des équations (53) et (54) de coupure des ponts siloxanes et la proportion des monomères  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  de la phase liquide car la précipitation se fait suivant les mêmes proportions qu'en solution (§ 4.4.2.3.).

$$\text{OH}^- \text{ nécessaire pour } \alpha_{C-S-H} = \text{fraction molaire de } \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2 \times \text{fraction molaire de } \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$$

Tableau 31 : Quantité calculée d'ions hydroxydes mise en jeu et de sites actifs négatifs créée lors de la formation de la silice précipitée établie sur la base de la relation de la figure (49).

Milieu réactionnel riche en alcalin. Valeurs exprimées en fraction molaire.

Temps en h	OH <sup>-</sup> calculés libérés par la chaux en mol/mol	OH <sup>-</sup> nécessaire pour $\alpha_{C-S-H}$ en mol/mol	OH <sup>-</sup> utilisables en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol	Ca <sup>2+</sup> libérés par la chaux en mol/mol
1	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
6	0,01	0,04	0,00	0,00	0,01
14	0,11	0,13	0,00	0,00	0,05
24	0,21	0,21	0,00	0,00	0,11
30	0,24	0,24	0,01	0,01	0,11
42	0,32	0,30	0,02	0,02	0,16
48	0,37	0,34	0,03	0,03	0,22
72	0,55	0,48	0,08	0,08	0,29
96	0,62	0,46	0,16	0,16	0,32
120	0,75	0,51	0,24	0,24	0,34

Tableau 32 : Quantité d'ions hydroxydes mise en jeu et de sites actifs négatifs créée lors de la formation de silice précipitée établie sur la base de la relation de la figure (50).

Milieu réactionnel pauvre en alcalin. Valeurs exprimées en fraction molaire.

Temps en h	OH <sup>-</sup> calculés libérés par la chaux en mol/mol	OH <sup>-</sup> nécessaire pour $\alpha_{C-S-H}$ en mol/mol	OH <sup>-</sup> utilisables en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol	Ca <sup>2+</sup> libérés par la chaux en mol/mol
72	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00
168	0,08	0,08	0,00	0,00	0,05
336	0,15	0,13	0,02	0,02	0,10
504	0,23	0,20	0,03	0,03	0,12
672	0,29	0,24	0,05	0,05	0,23
840	0,44	0,22	0,22	0,22	0,28
1008	0,48	0,23	0,25	0,25	0,26

Les tableaux (31) et (32), respectivement pour le milieu à 0,79 mol/l et 0,1 mol/l, montrent que nous pouvons avoir un excès d'ions hydroxyles, entre la valeur calculée et celle réellement nécessaire à la formation des précipités (C-S-H et/ou C-K-S-H), que nous appelons les OH<sup>-</sup> utilisables :

$$\text{OH}^- \text{ utilisables} = \text{OH}^- \text{ calculés donnés par la chaux} - \text{OH}^- \text{ nécessaire pour } \alpha_{\text{C-S-H}}$$

Ces OH<sup>-</sup> utilisables sont attribués à la formation des sites actifs SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup>. Les sites actifs SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup> formés doivent avoir comme contre ions les ions calcium puisque nous sommes dans le cas où ce sont les ions hydroxyles de la chaux qui régissent cette partie de la réaction. Nous notons n<sub>Ca</sub> la quantité de sites (SiO<sub>5/2</sub>)<sub>2</sub>Ca. Nous constatons que la quantité d'ions calcium libérée par la chaux est supérieure à celle nécessaire à la neutralisation. Les ions calcium excédentaires servent à la précipitation des C-S-H et/ou des C-K-S-H.

### Etablissement de la relation entre n<sub>Ca</sub> et α<sub>C-S-H</sub>.

La schématisation des résultats précédents nous permet d'établir une relation entre les taux d'avancement de la réaction.

Nous notons d<sub>CH</sub> la quantité calculée d'ions hydroxyles libérée par la chaux et consommée par la réaction. En partant de la corrélation de la figure (49) à 0,79 mol/l et de la figure (50) à 0,1 mol/l et en négligeant l'ordonnée à l'origine qui est très faible, nous avons :

- pour le milieu réactionnel riche en alcalin :

$$d_{\text{CH}} = \frac{1}{0,42} \alpha_{\text{C-S-H}} \approx 2,38 \alpha_{\text{C-S-H}} \quad [74]$$

- pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin :

$$d_{\text{CH}} = \frac{1}{0,44} \alpha_{\text{C-S-H}} \approx 2,27 \alpha_{\text{C-S-H}} \quad [75]$$

Nous notons  $d_{CH}'$  la quantité d'ions hydroxyles libérée par la chaux réellement nécessaire à la formation des entités  $H_2SiO_4^{2-}$  et  $H_3SiO_4^-$  qui précipitent. Nous avons la relation (76):

$$d_{CH}' = \alpha_{1_{C-S-H}} + 2\alpha_{2_{C-S-H}} \quad [76]$$

$$\text{avec } \alpha_{1_{C-S-H}} = \frac{\frac{K \cdot \alpha_{C-S-H}}{[OH^-] \cdot A}}{1 + \frac{K}{[OH^-] \cdot A}} \quad [77]$$

$$\alpha_{2_{C-S-H}} = \frac{\alpha_{C-S-H}}{1 + \frac{K}{[OH^-] \cdot A}} \quad [78]$$

Ces notations reprennent celles exprimées lors du paragraphe (4.4.2.3.) où :

K : constante d'équilibre

A : rapport des coefficients d'activité

D'après le bilan matière, les sites  $SiO_{5/2}^-$  formés sont neutralisés par le calcium. La quantité  $n_{Ca}$  de sites  $(SiO_{5/2})_2 Ca$  est égale à :

$$n_{Ca} = d_{CH} - d_{CH}' \quad [79]$$

Si nous développons cette relation, nous obtenons :

- pour le milieu réactionnel riche en alcalin :

$$n_{Ca} = 2,38\alpha_{C-S-H} - (\alpha_{1_{C-S-H}} + 2\alpha_{2_{C-S-H}})$$

$$n_{Ca} = \alpha_{C-S-H} \left[ \frac{0,38 \cdot [OH^-] \cdot A + 1,38 \cdot K}{[OH^-] \cdot A + K} \right] \quad [80]$$



- pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin :

$$n_{Ca} = 2,27\alpha_{C-S-H} - (\alpha_{1_{C-S-H}} + 2\alpha_{2_{C-S-H}})$$

$$n_{Ca} = \alpha_{C-S-H} \left[ \frac{0,27.[OH^-].A + 1,27.K}{[OH^-].A + K} \right] \quad [81]$$

Nous établissons ainsi une relation expérimentale pour chacun des milieux réactionnels (80 et 81) entre les deux taux de la réaction alcali-silice que sont  $n_{Ca}$  le nombre de sites actifs  $SiO_{5/2}^-$  créés et neutralisés par des ions calcium et le taux de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$ . Ces relations montrent que le ratio  $\frac{n_{Ca}}{\alpha_{C-S-H}}$  augmente quand la concentration des ions hydroxydes diminue. Toutefois, comparé à 0,79 mol/l, la relation à 0,1 mol/l présente une moins bonne définition due à un coefficient de corrélation inférieur (figures 49 et 50).

#### **4.6.3. Généralisation des relations entre les taux d'avancement et les ions hydroxydes.**

Sur la base des relations établies suivant l'origine des ions hydroxydes et le type de produit formé, nous étudions la relation générale entre la silice dissoute  $\alpha$ , le nombre de sites actifs  $n^-$  et les ions hydroxydes.

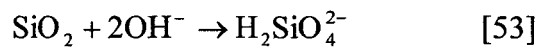
Le mécanisme réactionnel à 0,1 mol/l est régi essentiellement par les ions hydroxydes et calcium libérés par la chaux. Le ratio  $\frac{n_{Ca}}{\alpha_{C-S-H}}$  (équation 81) peut être assimilable, en première approximation, au ratio  $\frac{n^-}{\alpha}$  car les sites actifs  $SiO_{5/2}^-$  formés sont essentiellement neutralisés par les ions calcium et presque l'intégralité des produits de la dissolution précipite pour former des C-S-H. Nous obtenons donc la relation suivante :

$$n^- = \alpha \left[ \frac{0,27.[OH^-].A + 1,27.K}{[OH^-].A + K} \right] \quad [82]$$

A 0,79 mol/l, la figure (51) montre que le taux de silice dissoute  $\alpha$  ( $\alpha = \alpha_{K-S-H} + \alpha_{C-S-H}$ ) est directement proportionnel à la quantité d'ions hydroxyles  $d_B$  ( $d_B = d_{OH} + d_{CH}$ ) issue de la chaux et de la solution et consommée par la réaction. L'ordonnée à l'origine étant pratiquement nulle, nous établissons donc la relation suivante entre la quantité d'ions hydroxyles  $d_B$  consommée par la réaction et le taux de dissolution  $\alpha$ .

$$d_B = \frac{1}{0,43} \alpha \approx 2,33\alpha \quad [83]$$

La droite obtenue (figure 51) a un très bon coefficient de corrélation et présente une pente de 0,43. Cette valeur est proche de 0,5 qui correspond à la stœchiométrie de la réaction (53) :



Comme précédemment, nous pouvons calculer la quantité d'ions hydroxyles réellement nécessaire à la formation des produits de la dissolution. Nous notons  $d_B'$  cette quantité :

$$d_B' = \alpha_1 + 2\alpha_2 \quad [84]$$

$$\text{avec } \alpha_1 = \frac{\frac{K \cdot \alpha}{[\text{OH}^-] \cdot A}}{1 + \frac{K}{[\text{OH}^-] \cdot A}} \quad [85]$$

$$\alpha_2 = \frac{\alpha}{1 + \frac{K}{[\text{OH}^-] \cdot A}} \quad [86]$$

Ces notations reprennent celles exprimées lors du paragraphe (4.4.2.3.) où :

K : constante d'équilibre

A : rapport des coefficients d'activité

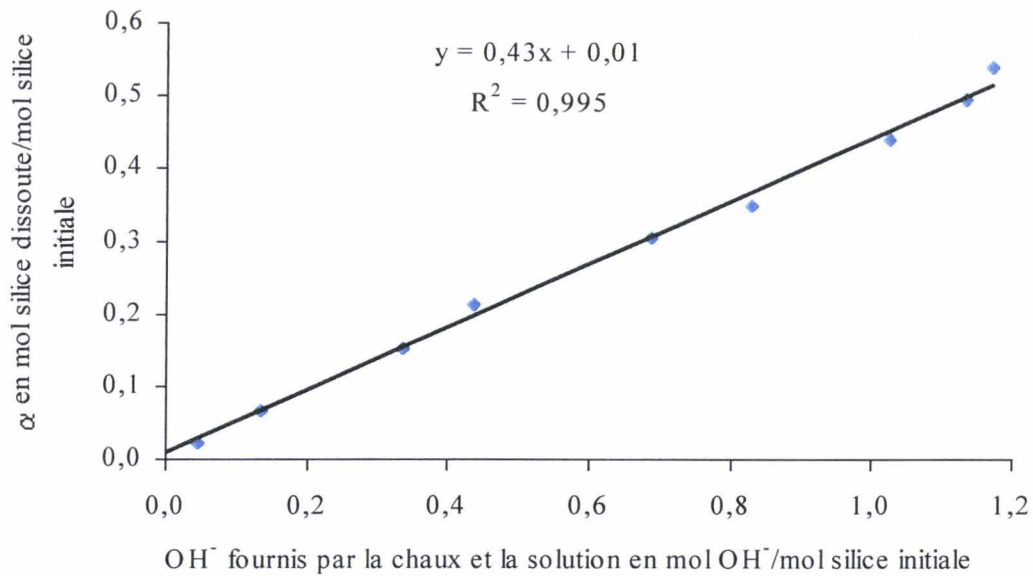


Figure 51 : Taux de silice dissoute  $\alpha$  en fonction des ions hydroxydes fournis par la chaux et la solution pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

La quantité  $n^-$  de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés est donc égale à :

$$n^- = d_B - d_B' \quad [87]$$

Si nous développons cette relation, nous obtenons :

$$n^- = 2,33\alpha - (\alpha_1 + 2\alpha_2)$$

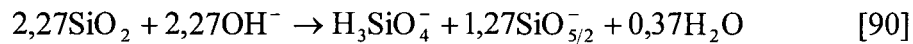
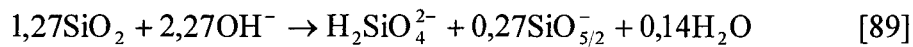
$$n^- = \alpha \left[ \frac{0,33 \cdot [\text{OH}^-] \cdot A + 1,33 \cdot K}{[\text{OH}^-] \cdot A + K} \right] \quad [88]$$

Nous établissons ainsi une relation expérimentale pour chacun des deux milieux réactionnels (82 et 88) entre les deux taux de la réaction alcali-silice que sont  $n^-$  le nombre de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  créés et  $\alpha$  le taux de silice dissoute. Ces sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  vont être neutralisés par les ions potassium  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  et les ions calcium  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$  à 0,79 mol/l et essentiellement par les ions calcium  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$  à 0,1 mol/l. Ces relations montrent que le

ratio  $\frac{n^-}{\alpha}$  augmente quand la concentration des ions hydroxyles diminue. Nous retrouvons ainsi les résultats présentés lors du paragraphe (4.4.2.6.) qui ont montré que la réaction de formation des sites actifs prévalait sur la réaction de dissolution de ces sites lorsque la concentration en ions hydroxyles diminuait.

#### **4.6.4. Discussion des résultats.**

La relation (75) obtenue à partir de la droite de corrélation de la figure (50) donne un facteur de 2,27 que nous pouvons traduire dans les équations chimiques de la façon suivante :



A partir de ces équations (89 et 90), nous pouvons établir un rapport  $dn/d\alpha$  sur la base des ratios  $\frac{\text{SiO}_{5/2}^-}{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}$  et  $\frac{\text{SiO}_{5/2}^-}{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$ . D'après les équations (89 et 90), nous pouvons donc obtenir en fonction de la proportion du type de monomères formés un rapport dans la fourchette suivante :  $0,27 \leq dn/d\alpha \leq 1,27$ . En fin de réaction le monomère formé est  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  d'où un  $dn/d\alpha = 1,27$ . Or, aux mêmes échéances, les rapports  $dn/d\alpha$  peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 2 (figure 45). Ces écarts en fin de réaction montrent probablement la limite de certaines de nos hypothèses sur le mécanisme réactionnel. La part de l'équilibre entre  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  selon l'équation (91) ou le rôle de l'eau suivant l'équation (92) n'est peut être plus négligeable au niveau du pH obtenu (pH # 11).



Ce constat est assez bien mis en évidence dans le milieu pauvre en alcalin. Toutefois, en réexaminant le milieu riche en alcalin, nous observons également un écart mais d'une amplitude beaucoup plus faible. En effet, à 0,79 mol/l, nous avons  $0,33 \leq dn/d\alpha \leq 1,33$  sur la base de la relation (83) obtenue à partir de la droite de corrélation de la figure (51) donnant un facteur de 2,33. En fin de réaction le rapport  $dn/d\alpha$  est de l'ordre de 1,3 (figure 44). Mais, à cette échéance, nous formons autant de  $H_2SiO_4^{2-}$  que de  $H_3SiO_4^-$  d'où un rapport  $dn/d\alpha$  moyen de 0,8. Dans ce cas, cet écart est plus vraisemblablement dû au rôle de l'eau avec le découpage des ponts siloxanes (équation 92) que celui de l'équilibre (91). Vu le niveau de pH obtenu (pH # 11,8), l'espèce  $H_4SiO_4$  doit être négligeable.

#### **4.6.5. Répartition des différentes formes de sites actifs.**

L'établissement de la relation expérimentale entre les taux d'avancement et les ions hydroxyles fournis par la chaux a permis de déterminer la quantité  $n_{Ca}$  de sites  $(SiO_{5/2})_2Ca$ . La quantité  $n_K$  de sites  $SiO_{5/2}K$  est définie à partir des ions hydroxyles issus de la solution selon le bilan matière. L'obtention de la quantité calculée  $n^-$  de sites actifs  $SiO_{5/2}^-$  formés correspond à la somme des sites neutralisés par les ions potassium et calcium, comme le montre le tableau (33) et la figure (52) pour le milieu réactionnel riche en alcalin et le tableau (34) et la figure (53) pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

$$n^- = n_K + n_{Ca}$$

Tableau 33 : Récapitulatif des différentes formes de sites actifs, définies sur la base des corrélations expérimentales, et du taux de silice dissoute exprimés en fraction molaire pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	$\alpha$ en mol/mol	$n$ en mol/mol	$n^-$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol
1	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00
6	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00
14	0,07	0,08	0,01	0,01	0,00
24	0,15	0,08	0,02	0,02	0,00
30	0,21	0,09	0,04	0,03	0,01
42	0,30	0,12	0,07	0,05	0,02
48	0,35	0,15	0,09	0,06	0,03
72	0,44	0,25	0,14	0,07	0,08
96	0,50	0,31	0,30	0,13	0,16
120	0,54	0,35	0,39	0,15	0,24

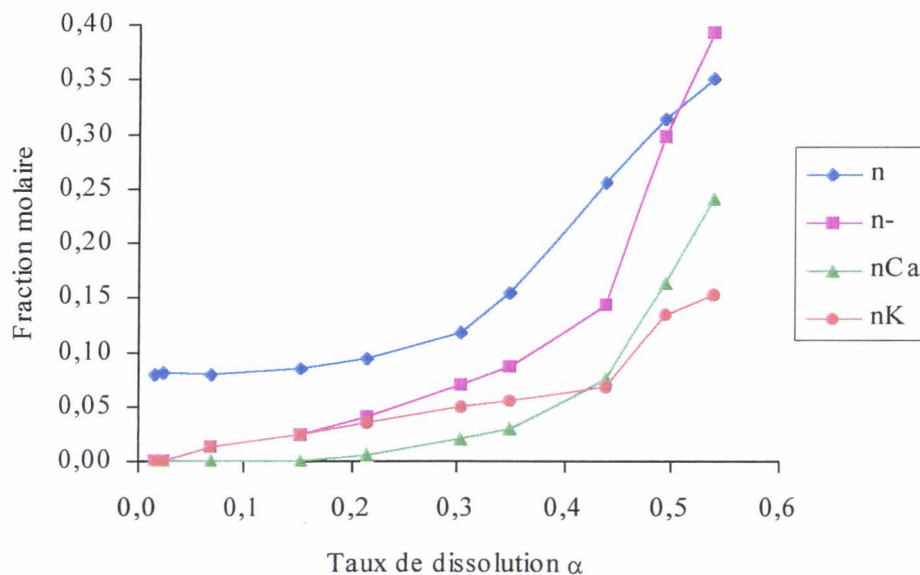


Figure 52 : Répartition des différentes formes de sites actifs, définies sur la base des corrélations expérimentales, en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Tableau 34 : Récapitulatif des différentes formes de sites actifs, définies pour partie sur la base de la corrélation expérimentale, et du taux de silice dissoute exprimés en fraction molaire pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	$\alpha$ en mol/mol	$n$ en mol/mol	$n^-$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol
72	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00
168	0,04	0,08	0,00	0,00	0,00
336	0,07	0,09	0,02	0,00	0,02
504	0,11	0,13	0,04	0,00	0,03
672	0,13	0,14	0,06	0,01	0,05
840	0,21	0,26	0,27	0,05	0,22
1008	0,23	0,29	0,30	0,05	0,25

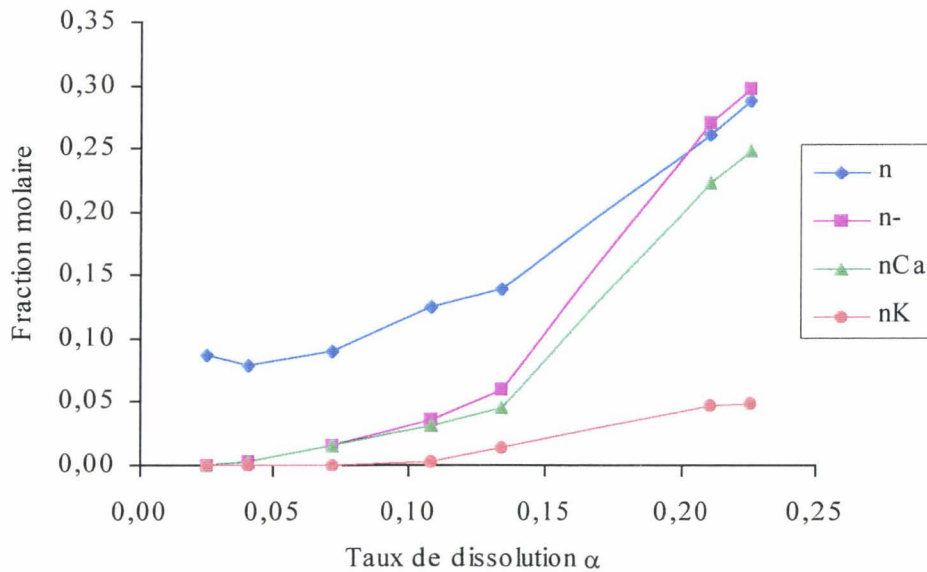


Figure 53 : Répartition des différentes formes de sites actifs, définies pour partie sur la base de la corrélation expérimentale, en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

A 0,79 mol/l, contrairement à l'évolution observée lors du bilan matière (figure 46), l'application des corrélations expérimentales établies précédemment nous donne une évolution croissante des sites actifs  $SiO_{3/2}^-$  formés ainsi que ceux neutralisés par le potassium (figure 52).

A 0,1 mol/l, les ions hydroxyles et calcium fournis par la chaux régissent l'essentiel de la réaction comme le montre le bilan matière. Mais contrairement au bilan matière (figure 47), l'application de la relation expérimentale établie à partir des ions libérés par la chaux donne une évolution croissante des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés ainsi que des sites neutralisés par le calcium (figure 53).

D'après les figures (52) et (53), nous constatons que jusque  $\alpha = 0,15$  et  $\alpha = 0,07$  respectivement pour 0,79 mol/l et 0,1 mol/l, l'apparition des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  est due essentiellement à l'ionisation de silanols initiaux  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  par attaque des ions hydroxyles. La dissolution des tétraèdres de silice, qui est le mécanisme prépondérant en début de réaction, conduit à une ouverture du granulat et à une augmentation de la surface réactionnelle rendant les silanols internes accessibles aux ions hydroxyles.

Pour des taux de dissolution compris entre 0,15 et 0,22 à 0,79 mol/l et 0,07 et 0,11 à 0,1 mol/l, la croissance du nombre de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  se poursuit contrairement au phénomène observé lors du bilan matière (figures 46 et 47). Les corrélations expérimentales établies semblent lisser la courbe. La poursuite des investigations dans cet intervalle nous paraît nécessaire. L'élaboration d'une méthode de mesure directe de la quantité de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés permettrait d'explicitier cette zone.

Au-delà de  $\alpha = 0,15$  à 0,79 mol/l et  $\alpha = 0,07$  à 0,1 mol/l, les sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  qui apparaissent proviennent essentiellement de sites créés et d'une fraction des silanols initiaux accessibles aux ions hydroxyles. Durant cette période, nous assistons à une augmentation importante du nombre de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  coïncidant avec la réduction de la concentration des ions hydroxyles comme le montre la relation expérimentale donnant le ratio  $\frac{n^-}{\alpha}$  pour chacun des milieux réactionnels (équations 88 et 82). Les derniers silanols internes ne sont ionisés qu'à la fin de la réaction avec l'égalité des variables  $n$  et  $n^-$ , ce qui constitue une différence supplémentaire avec le bilan matière à 0,1 mol/l (figure 47).



Pour le milieu réactionnel riche en alcalin, jusque  $\alpha = 0,15$ , les ions potassium sont en quantité suffisante pour neutraliser la totalité des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés en sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ . Au-delà de  $\alpha = 0,15$ , l'ensemble des sites actifs créés et initiaux tend à être ionisé en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . Les ions potassium ne suffisent plus à neutraliser ces sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ , les ions calcium participent alors, avec une part croissante, à la neutralisation pour donner des sites  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . Ces ions calcium interviennent sur les sites créés les plus accessibles libérant ainsi des ions potassium par échange d'ions. Ces ions potassium, ayant une meilleure diffusivité, sont de nouveau disponibles pour atteindre les silanols les moins accessibles.

Pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin, l'essentiel des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  est neutralisé par les ions calcium pour former les sites  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . Pour  $0 < \alpha < 0,11$ , les ions calcium neutralisent la totalité des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés. Au-delà de  $\alpha = 0,11$ , l'ensemble des sites actifs créés et initiaux tend à être ionisé en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . Une faible quantité d'ions potassium apparaît permettant de neutraliser une petite fraction des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  en sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ . Grâce à leur meilleure diffusivité, face à celle des ions calcium, les ions potassium vont pouvoir atteindre les silanols les moins accessibles. La quasi-totalité de la neutralisation des sites est toujours assurée par les ions calcium.

## **4.7. Conclusion.**

La méthodologie définie dans le chapitre 3 appliquée au milieu réactionnel modèle à 0,79 mol/l et 0,1 mol/l en alcalin permet une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel respectivement dans un milieu riche et pauvre en alcalin. Nous pouvons également faire un certain nombre de comparaisons entre ces deux milieux réactionnels.

Nous avons déterminé les taux d'avancement de la réaction. Le taux de silice dissoute  $\alpha$  atteint est élevé avec  $\alpha = 0,55$  à 0,79 mol/l alors qu'à 0,1 mol/l celui-ci est relativement faible avec  $\alpha = 0,22$ . En ce qui concerne la fraction molaire de sites actifs présents dans la silice restante, celle-ci a augmenté puisqu'elle a été multipliée par cinq à 0,1 mol/l mais toutefois en deçà de la multiplication par dix obtenue à 0,79 mol/l. Nous avons constaté que la réaction de formation des sites actifs prévalait sur la réaction de dissolution avec l'avancement de la réaction pour les deux milieux réactionnels. Toutefois, à taux de dissolution égal, la fraction molaire de sites actifs formés dans le granulat à 0,1 mol/l est supérieure à celle obtenue à 0,79 mol/l.

A 0,1 mol/l, la quasi-totalité de la silice dissoute précipite. En revanche, à 0,79 mol/l, nous avons observé qu'une fraction de la silice dissoute précipitée et que l'autre restée en solution. La caractérisation de cette silice en solution montre que celle-ci se présente principalement sous forme de monomères incluant une part croissante de dimères et de petits polymères cycliques au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Au sein des phases solides, nous avons caractérisé les sites actifs dans le granulat. Il s'agit de sites  $Q_3$ .

Nous avons suivi l'évolution des réactifs. La chaux est consommée à près de 80 % par la réaction dans les deux milieux réactionnels. La courbe de consommation de la chaux présente un palier marquant un arrêt momentané de sa consommation. La détermination de la concentration des ions hydroxydes montre que celle-ci est divisée par cent durant la réaction pour chacun des milieux réactionnels. La réaction alcali-silice est très consommatrice d'ions hydroxydes. Pour les deux milieux réactionnels, nous avons pu mettre en évidence avec le ratio  $dn/d\alpha$  que cette baisse de la concentration en ions hydroxydes favorisait la réaction de formation des sites actifs au détriment de la réaction de dissolution de ces sites.

La quantification de toutes les espèces : les ions calcium, potassium et hydroxydes, les anions et polyanions siliceux, les C-S-H et C-K-S-H et les sites actifs, mises en jeu dans le milieu réactionnel a permis l'établissement d'un bilan matière. L'électroneutralité de la phase liquide et des phases solides du milieu réactionnel est respectée. Il s'agit d'un bon résultat à quelques écarts près et ce d'autant plus qu'il a nécessité l'emploi de différentes techniques expérimentales. L'élaboration de ce bilan matière a nécessité la prise d'un certain nombre d'hypothèses dont voici la teneur :

- les ions hydroxydes utilisables servent en priorité à la formation des sites actifs et à l'ionisation des silanols  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  en sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . En l'absence de mesure directe des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ , cette hypothèse nous conduit à calculer une quantité de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés maximum.
- la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  se fait en priorité par les ions potassium puis par les ions calcium.
- la silice précipite avec les cations disponibles qui n'ont pas servi à la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  suivant le ratio de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  établi en fonction de la molarité de la solution. La précipitation peut inclure des ions hydroxydes disponibles.

Dans le bilan matière, à partir de ces hypothèses d'attribution, nous sommes parvenus à décomposer la quantité de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  en fonction des contre ions qui les neutralisent. Nous avons ainsi défini la proportion de sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  et  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . A 0,1 mol/l, ce sont les ions calcium qui assurent l'essentiel de la neutralisation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  alors qu'à 0,79 mol/l les ions potassium et calcium prennent tous les deux une part importante dans la neutralisation. Toutefois, nous observons un comportement particulier dans l'évolution de la quantité de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  pour un taux de dissolution  $\alpha$  entre 0,15 et 0,22 à 0,79 mol/l et entre 0,07 et 0,11 à 0,1 mol/l. Notre hypothèse d'attribution des ions hydroxydes n'est peut être pas valide dans cette zone. Rappelons que cette hypothèse nous place dans le cas d'une

formation maximale de sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$ . La détermination d'une méthode de mesure directe des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  apporterait l'explication.

Lors du bilan matière nous avons également suivi l'évolution de la silice précipitée. A 0,79 mol/l, celle-ci se trouve sous forme de C-S-H et de C-K-S-H en début de réaction. Puis avec la baisse de la concentration des ions hydroxyles les C-K-S-H disparaissent au profit des C-S-H. A 0,1 mol/l, la silice précipitée se trouve sous forme simplement de C-S-H. Contrairement à 0,79 mol/l, nous ne formons pas de C-K-S-H. En revanche, à 0,1 mol/l, les C-S-H peuvent contenir des ions hydroxyles dans leur composition. Les rapports C/S et K/S globaux ont été définis.

A partir de ce bilan matière, nous avons proposé un scénario sur l'évolution de la réaction alcali-silice pour chacun des deux milieux réactionnels modèles (§ 4.5.3.).

L'établissement de corrélations entre différents paramètres de la réaction nous a permis de déterminer des premières lois expérimentales régissant le mécanisme réactionnel à 0,79 mol/l. Ces lois expriment :

- soit la relation générale entre la fraction de silice dissoute  $\alpha$ , la fraction molaire de sites actifs  $n^-$  et la concentration en ions hydroxyles,
- soit la relation de chacune des deux composantes de la réaction :
  - ♦ la fraction de silice en solution  $\alpha_{\text{K-S-H}}$ , la fraction de sites actifs neutralisée par les ions potassium  $n_{\text{K}}$  et la concentration en ions hydroxyles,
  - ♦ la fraction de silice précipitée  $\alpha_{\text{C-S-H}}$ , la fraction de sites actifs neutralisée par les ions calcium  $n_{\text{Ca}}$  et la concentration en ions hydroxyles.

L'ensemble de ces lois rend bien compte du fait expérimental observé à savoir qu'au fur et à mesure que la réaction alcali-silice progresse, la concentration en ions hydroxyles diminue et le ratio  $\frac{n^-}{\alpha}$  du nombre de sites actifs par tétraèdres de silice dissous augmente.

L'étude du milieu réactionnel à 0,1 mol/l montre que nous avons une corrélation entre différents paramètres de la réaction. Nous avons pu établir une première relation expérimentale entre la fraction de silice précipitée  $\alpha_{\text{C-S-H}}$ , la fraction de sites actifs neutralisée

par les ions calcium  $n_{Ca}$  et la concentration en ions hydroxyles. Toutefois, comparé à 0,79 mol/l, celle-ci présente un moins bon coefficient de corrélation. Le mécanisme réactionnel à 0,1 mol/l est régi essentiellement par les ions hydroxyles et calcium libérés par la chaux. Comme nous l'indiquions précédemment, les sites actifs  $SiO_{5/2}^-$  formés sont essentiellement neutralisés par les ions calcium et presque l'intégralité des produits de la dissolution précipite pour former des C-S-H. La loi expérimentale trouvée établissant le ratio  $\frac{n_{Ca}}{\alpha_{C-S-H}}$  assimilable, en première approximation, au ratio  $\frac{n^-}{\alpha}$  montre comme à 0,79 mol/l que le nombre de sites actifs par tétraèdres de silice dissous augmente lorsque la concentration des ions hydroxyles diminue au fur et à mesure que la réaction alcali-silice progresse.

Contrairement à l'évolution observée lors du bilan matière pour les deux milieux réactionnels (figures 46 et 47), l'application des corrélations expérimentales établies (§ 4.6.) donne une allure plus régulière aux courbes (figures 52 et 53) représentant les sites actifs et ses différentes composantes  $SiO_{5/2}^-$ ,  $SiO_{5/2}K$  et  $(SiO_{5/2})_2Ca$ .

L'établissement de lois expérimentales comparé au rapport  $dn/d\alpha$  a mis en évidence des écarts en fin de réaction montrant probablement la limite de certaines de nos hypothèses sur le mécanisme réactionnel. D'autres mécanismes peuvent intervenir tels que l'équilibre entre  $H_3SiO_4^-$  et  $H_4SiO_4$  selon l'équation (91) ou le rôle de l'eau avec le découpage des ponts siloxanes suivant l'équation (92) lorsque le niveau du pH diminue. Ce constat est principalement fait à 0,1 mol/l et dans une moindre mesure à 0,79 mol/l. Le fait que ces écarts apparaissent à 0,79 mol/l pour un niveau de pH encore élevé en fin de réaction (pH # 11,8) rend plus probable le mécanisme faisant intervenir l'eau.

La comparaison de ces deux bilans matières, à 0,1 et 0,79 mol/l, montre que l'évolution de la réaction alcali-silice est fortement dépendante de la molarité du milieu réactionnel. Nous reviendrons sur ce constat dans le chapitre 6.



# **CHAPITRE 5**

## **Etude cinétique de la réaction alcali-silice**

## **5.1. Introduction.**

Après l'établissement des bilans matières détaillés pour les milieux réactionnels modèles à 0,79 et 0,1 mol/l de potasse, nous tentons de définir une loi cinétique de la réaction.

La vitesse de réaction est fonction de la concentration en ions hydroxyles, de la surface réactionnelle et de la température. Nous étudierons donc l'influence de chacun de ces paramètres.

Disposant d'une relation entre  $n$  et  $\alpha$  qui fait intervenir une constante thermodynamique (constante d'Iler (25)), nous nous intéresserons dans ce chapitre à la cinétique de la variable  $\alpha$ . En théorie, connaissant la cinétique de la variable  $\alpha$  et en utilisant la relation  $n = f(\alpha)$ , nous devrions être en mesure de connaître la cinétique de la variable  $n$ .



## **5.2. Etude cinétique de la dissolution.**

L'étude est réalisée sur les courbes  $\alpha(t)$  des milieux réactionnels modèles à 0,79 et 0,1 mol/l de potasse avec une granulométrie du granulat de 0,16/0,63 mm et une température d'essai de 80°C.

A partir de la loi  $\alpha = f(t)$ , nous devons établir la relation  $d\alpha/dt = f([\text{OH}^-])$ . La détermination de la vitesse de dissolution  $d\alpha/dt$  nécessite l'interpolation de la courbe du taux de dissolution de la silice  $\alpha$  en fonction du temps (figures 25 et 26).

### **5.2.1. Interpolation de la relation $\alpha = f(t)$ .**

La relation du taux de dissolution de la silice  $\alpha$  en fonction du temps peut être assimilée à un profil de courbe en « S ». Pour interpoler cette courbe, nous avons choisi de travailler sur la base de l'équation (93) donnée par Larive [Larive, 1997].

$$\alpha = \alpha_{\infty} \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{carac}}}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{(t - \tau_{\text{latence}})}{\tau_{\text{carac}}}\right)} \quad [93]$$

avec :  $\alpha$  le taux de silice dissoute,

$\alpha_{\infty}$  le taux de silice dissoute à l'asymptote,

$\tau_{\text{latence}}$  le temps de latence,

$\tau_{\text{carac}}$  le temps caractéristique.

Ces paramètres décrivant l'évolution de la dissolution de la silice trouvent leur signification physique sur la figure (54).

Le coefficient b corrèle trois paramètres de l'équation (93).

$$b = \frac{\alpha_{\infty}}{\exp\left(\frac{\tau_{\text{latence}}}{\tau_{\text{carac}}}\right)} \quad [94]$$

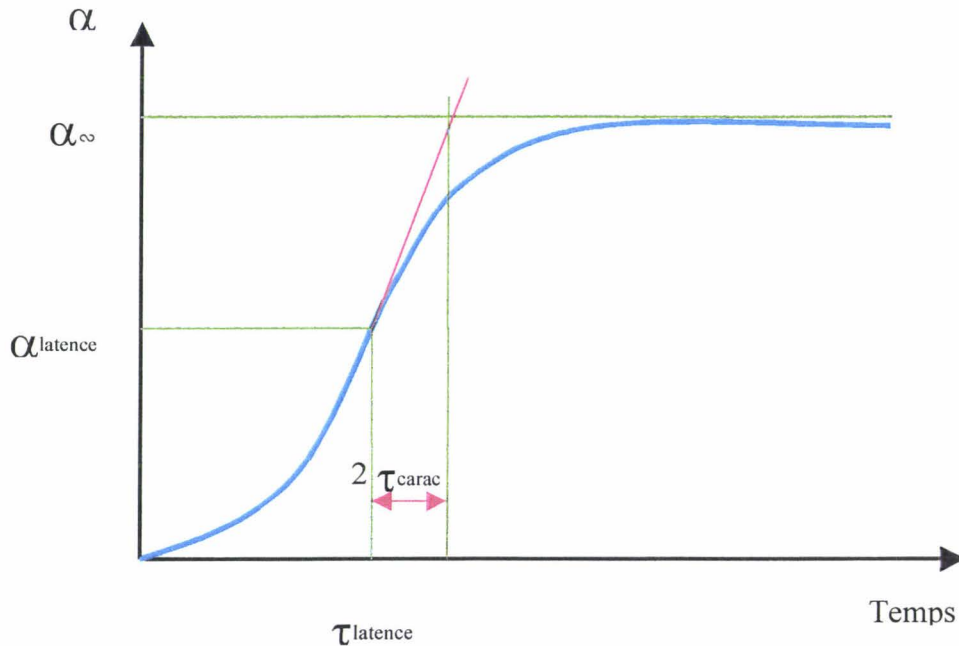


Figure 54 : Signification physique des paramètres décrivant l'évolution de la dissolution de la silice d'un granulat subissant la réaction alcali-silice.

La détermination graphique des paramètres  $\alpha_{\infty}$ ,  $\tau_{\text{latence}}$  et  $\tau_{\text{carac}}$  et leur ajustement afin d'être le plus proche possible de la courbe expérimentale permet l'établissement de l'équation modèle :

- pour 0,79 mol/l, l'équation modèle (93) a les paramètres suivants :

$$\alpha_{\infty} = 0,53$$

$$\tau_{\text{latence}} = 30 \text{ h}$$

$$\tau_{\text{carac}} = 21 \text{ h}$$

$$b = 0,127$$

La figure (55) montre que la courbe du taux de dissolution théorique de la silice, calculée avec l'équation modèle, est confondue avec celle des valeurs expérimentales. L'équation (93) modélise donc très bien la relation  $\alpha = f(t)$ .

- pour 0,1 mol/l, l'équation modèle (93) a les paramètres suivants :

$$\alpha_{\infty} = 0,22$$

$$\tau_{\text{latence}} = 400 \text{ h}$$

$$\tau_{\text{carac}} = 200 \text{ h}$$

$$b = 0,030$$

Sur le même principe, nous calculons l'équation modèle mais la figure (56) montre des écarts entre la courbe théorique et la courbe expérimentale qui présente une allure plus irrégulière. D'ailleurs, l'évolution de la courbe expérimentale ne semble pas suivre une sigmoïde. L'interpolation par une courbe en « S » de la loi  $\alpha(t)$  à 0,1 mol/l n'est pas très bonne.

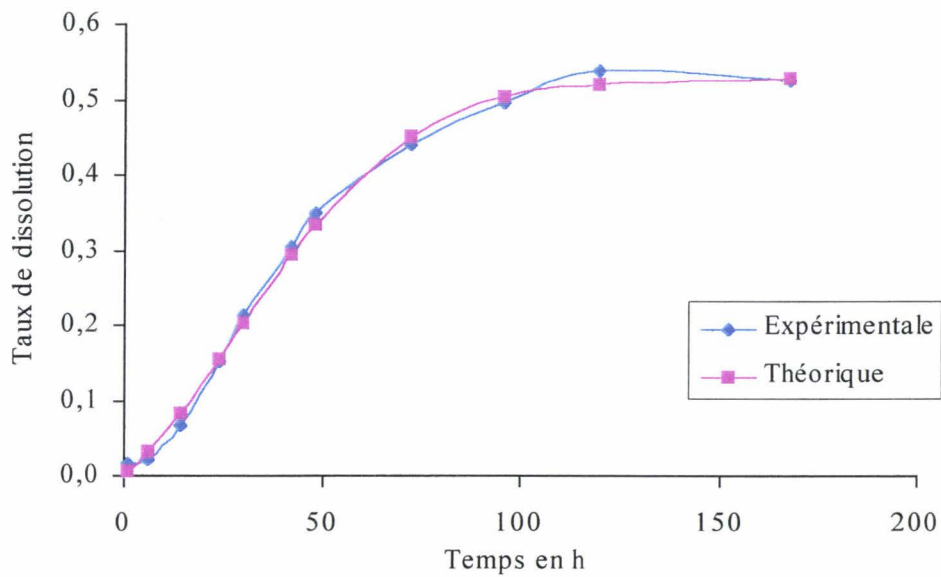


Figure 55 : Interpolation de la courbe du taux de dissolution de la silice  $\alpha$  en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

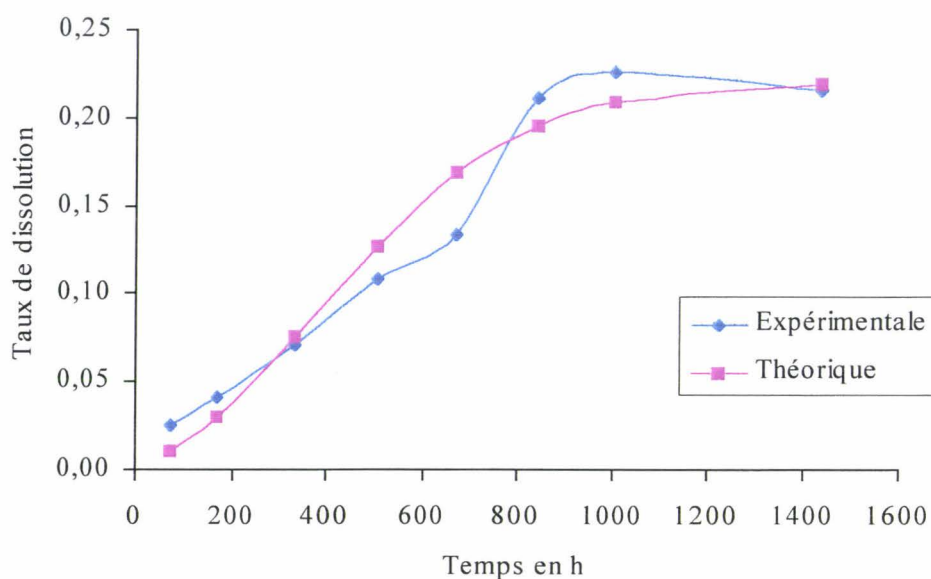


Figure 56 : Interpolation de la courbe du taux de dissolution de la silice  $\alpha$  en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

### 5.2.2. Influence de la concentration en ions hydroxyles sur la loi de vitesse $d\alpha/dt$ .

L'interpolation de la relation : taux de dissolution  $\alpha$  en fonction du temps donne une équation (93) que nous dérivons afin d'obtenir la vitesse de dissolution  $d\alpha/dt$  :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha_\infty \frac{\frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{carac}}}\right)}{\tau_{\text{carac}}} \left[1 + \frac{\alpha_\infty}{b}\right]}{\left[1 + \frac{\alpha_\infty}{b} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{carac}}}\right)\right]^2} \quad [95]$$

Pour les deux molarités 0,79 et 0,1 mol/l, la vitesse de dissolution  $d\alpha/dt$  est obtenue selon leurs paramètres  $\alpha_\infty$ ,  $\tau_{\text{latence}}$ ,  $\tau_{\text{carac}}$  et  $b$  respectifs. La vitesse  $d\alpha/dt$  est tracée en fonction de la concentration en ions hydroxyles. Nous avons vu précédemment que la concentration en ions hydroxyles diminuait avec l'avancement de la réaction.

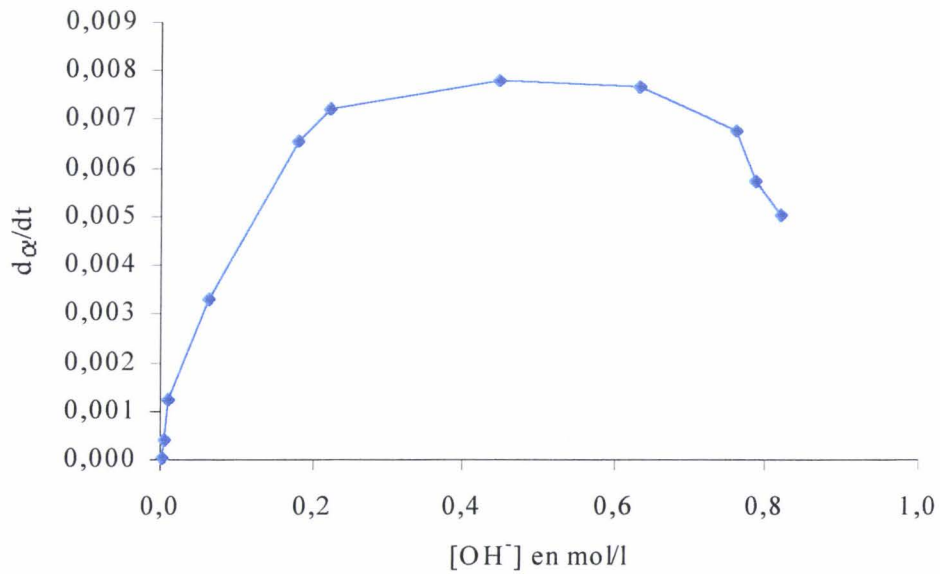


Figure 57 : Vitesse de dissolution de la silice  $d\alpha/dt$  en fonction de la molarité de la phase liquide pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

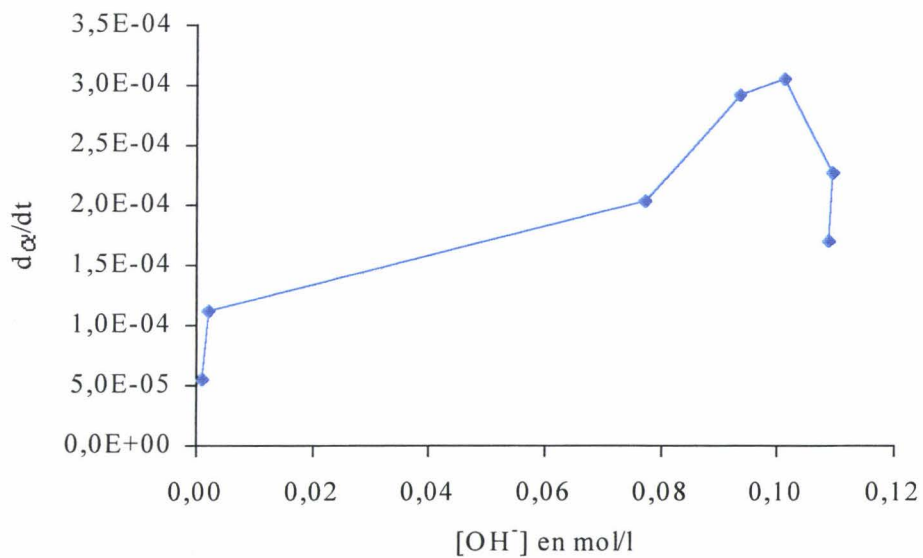


Figure 58 : Vitesse de dissolution de la silice  $d\alpha/dt$  en fonction de la molarité de la phase liquide pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

Les figures (57) et (58), respectivement pour 0,79 et 0,1 mol/l, montrent que la vitesse de dissolution varie avec la concentration en ions hydroxydes de la phase liquide. Mais, le profil des courbes obtenues indique que la loi cinétique est complexe.

A 0,79 mol/l (figure 57), nous constatons, tout d'abord, un accroissement de la vitesse  $d\alpha/dt$  alors que la concentration en ions hydroxyles diminue. L'évolution contraire de la vitesse de réaction à celle des ions hydroxyles implique que d'autres paramètres interviennent. Sachant que la température d'essai est constante (80°C), il semble que la surface réactionnelle influe sur la vitesse. Un accroissement de l'interface de réaction symbolisé par la surface réactionnelle peut être à l'origine de l'augmentation de  $d\alpha/dt$ . Ensuite, nous avons une stabilisation de la vitesse  $d\alpha/dt$  marquant probablement un équilibre entre les effets liés aux ions hydroxyles et à la surface réactionnelle. Finalement, la vitesse  $d\alpha/dt$  diminue presque de façon linéaire avec la concentration en ions hydroxyles.

A 0,1 mol/l (figure 58), nous avons une allure approchée de la courbe  $d\alpha/dt$  car son tracé est issu de la dérivée de la relation  $\alpha(t)$  qui présente des imperfections. Néanmoins, des constatations peuvent être faites rejoignant d'ailleurs celles obtenues à 0,79 mol/l. En début de réaction, nous avons un accroissement de la vitesse  $d\alpha/dt$  pour une concentration en ions hydroxyles stable ou légèrement décroissante. Cette évolution est probablement due, là encore, à la variation de la surface réactionnelle d'autant que la température d'essai est toujours constante (80°C). Puis, nous observons une diminution de la vitesse  $d\alpha/dt$  avec la baisse de concentration des ions hydroxyles.

A température d'essai constante, l'allure complexe de la courbe de vitesse en fonction de la concentration en ions hydroxyles montre qu'un autre paramètre influe sur la cinétique. Celui-ci est probablement la surface réactionnelle. Son étude nous apparaît importante pour déterminer une loi cinétique.

### **5.3. Influence de la surface réactionnelle.**

Nous avons vu que la cinétique de la réaction de dissolution de la silice à partir de la relation  $\alpha(t)$  dépendait de la concentration en ions hydroxyles mais probablement aussi de la surface réactionnelle. Nous réalisons différentes coupes granulométriques du granulat : 0,16/0,63 mm, 0,4/1 mm et 1/2,5 mm, afin de faire varier la surface réactionnelle, tout au moins externe (annexe 2). Des essais sur le milieu réactionnel modèle sont réalisés avec les différentes coupes granulométriques afin de suivre l'évolution des avancements de la réaction. Les essais sont effectués à 80°C avec une concentration initiale de potasse  $M_0$  de 0,79 mol/l.

#### **5.3.1. Evolution de la fraction molaire $n^*$ .**

La fraction molaire  $n^*$ , représentée figure (59), montre que l'accroissement du nombre de sites actifs dans la silice restante au cours de l'avancement de la réaction alcali-silice, symbolisé par l'un de ces taux :  $\alpha$  la silice dissoute, est très proche quelle que soit la granulométrie utilisée. Cette évolution croissante de  $n^*$  marque le fait que l'étape 1 de formation des sites actifs (équation 12) l'emporte sur l'étape 2 de dissolution de ces sites (équations 14 et 15).

Le mécanisme réactionnel de formation des sites actifs en compétition avec la réaction de dissolution semble peu influencé par les différences de surface induites par les différentes fractions granulométriques.

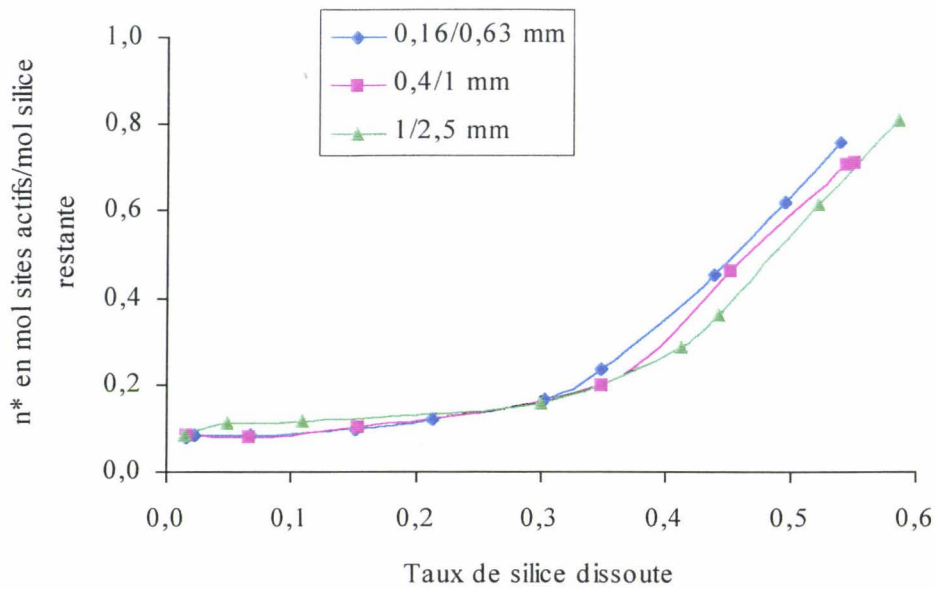


Figure 59 : Fraction molaire  $n^*$  en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  pour différentes granulométries du granulat, à 0,79 mol/l de potasse et 80°C.

### 5.3.2. Evolution du taux de silice dissoute $\alpha$ .

Les courbes de la figure (60) représentant la quantité de silice dissoute  $\alpha$  au cours du temps sont très proches quelle que soit la granulométrie. L'évolution en trois phases, déjà observée pour le granulat 0,16/0,63 mm, est retrouvée avec une première phase assez courte présentant un plateau, une seconde où  $\alpha$  est croissant pour finir par une valeur asymptotique.

La réaction de dissolution de la silice semble peu influencée par les différences de surface induites par les différentes fractions granulométriques.

Toutefois, nous notons un léger écart pour la coupe 1/2,5 mm. Il semble que la dimension des grains au-delà de 1 mm ait une influence. Ce constat est peut être à relier à un problème de diffusivité des ions hydroxyles et de leurs contre ions au travers de la nanoporosité du granulat.



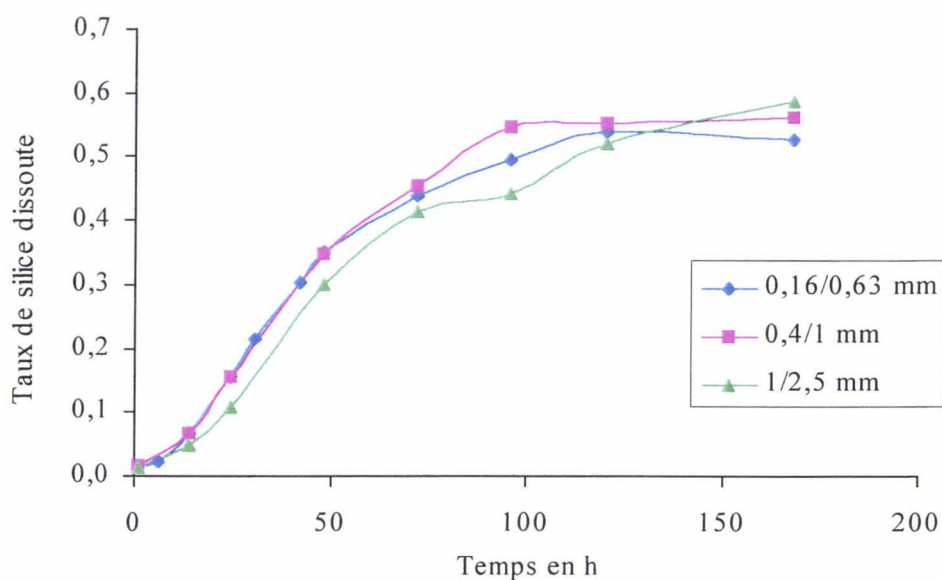


Figure 60 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps pour différentes granulométries du granulat, à 0,79 mol/l de potasse et 80°C.

### **5.3.3. Interprétations des résultats.**

Les résultats des deux taux d'avancement de la réaction  $\alpha$  et  $n^*$  pour différentes granulométries peuvent être considérés comme identiques, malgré un léger écart pour le taux de dissolution  $\alpha$  à la fraction 1/2,5 mm. La simple observation de ces résultats conduirait à conclure à une indépendance de la réaction alcali-silice vis-à-vis de la surface réactionnelle. Or des mesures de surfaces spécifiques obtenues par adsorption-désorption d'azote et la méthode BET réalisées sur les différentes coupes granulométriques donnent des valeurs du même ordre de grandeur et équivalentes à 1 m<sup>2</sup>/g (tableau 6 rappelé à la fin du paragraphe). La surface « externe » dépendant de la taille des grains est négligeable face à la surface totale. La surface réactionnelle est donc constituée principalement par la surface « interne » des grains. De plus, des mesures par la méthode BJH montrent que le granulat est nanoporeux avec un diamètre de pores principal de 3,5 nm (figure 18). Les caractéristiques du granulat impliquent une surface réactionnelle initiale similaire quelle que soit la granulométrie employée ce qui explique les résultats équivalents obtenus pour les taux d'avancement de la réaction.

En revanche, cette surface réactionnelle doit varier au cours de la réaction avec l'altération du granulat et donc influencer la cinétique de la réaction. Malheureusement, la très faible quantité d'échantillon nous a empêché d'effectuer des mesures fiables.

L'obtention de ces résultats montre que l'interface réactionnelle entre la silice et les ions hydroxyles et leurs contre ions est interne au granulat. Pour que la réaction ait lieu, il faut que les réactifs puissent pénétrer dans les grains. L'accès à cette surface réactionnelle interne est possible grâce à la nanoporosité du granulat. Le léger écart du taux de silice dissoute observé pour la fraction 1/2,5 mm met peut-être en évidence un problème de diffusivité des ions hydroxyles et de leurs contre ions à l'intérieur du granulat pour des grains supérieurs à 1 mm.

La détermination de la surface réactionnelle du granulat au cours de la réaction est un axe de recherche pertinent si nous voulons définir une loi cinétique de la réaction. Il sera donc important d'être capable de mesurer l'évolution de la surface interne du granulat pendant la réaction. Des essais dans ce sens sont en cours de réalisation dans le cadre de la thèse de J. Riche [Riche]. Il sera également très intéressant de corréler cette évolution de surface interne à la fraction molaire  $n^*$  de sites actifs dans le granulat.

Table 6 : Surface réactionnelle et distribution poreuse du granulat en fonction de sa granulométrie (§ 2.2.4.).

Granulométrie en mm	0/0,315	0,16/0,63	0,4/1	1/2,5
Surface BET en $m^2/g$	0,97	0,97	1,15	1,13
Surface « externe » en $m^2/g$	0,025	0,008	0,004	0,001
Diamètre de pore en Å	35	35	35	35

## **5.4. Influence de la température.**

La température est un des paramètres de la cinétique de réaction dont nous allons étudier l'influence. Grâce à cette étude, nous tenterons également de déterminer une énergie d'activation globale.

### **5.4.1. Précautions opératoires : rôle des fines de silice.**

Cette étude a été réalisée lors de nos travaux préliminaires sur une fraction granulométrique 0/0,315 mm pour le granulat et une molarité initiale de 0,79 mol/l de potasse. Cette granulométrie comporte évidemment des fines comme le montre la photo (9) prise à la loupe binoculaire. Les fines s'agglomèrent sur les grains les plus gros. Dès les premières échéances, l'attaque hydroxylique de la silice entraîne une dissolution de ces fines. Les plus gros grains de la coupe apparaissent nettement sur la photo (10). Nous constatons que les fines ont disparu.

Une dissolution immédiate de la fraction la plus fine du granulat entraîne un taux de dissolution initial  $\alpha_0$  de 0,11 (figure 66). Cette dissolution des fines de silice s'apparente à une réaction pouzzolanique.

Afin de se soustraire du problème posé par la dissolution immédiate des fines de silice, nous présentons les résultats en éliminant l'influence de ces fines. Pour cela, nous recalculons les données sur la base d'un milieu réactionnel modifié faisant abstraction des fines. Le calcul s'effectue sur la base de 0,89 g de granulat dans le milieu réactionnel supprimant ainsi l'effet des fines avec leur taux de dissolution  $\alpha_0 = 0,11$ .

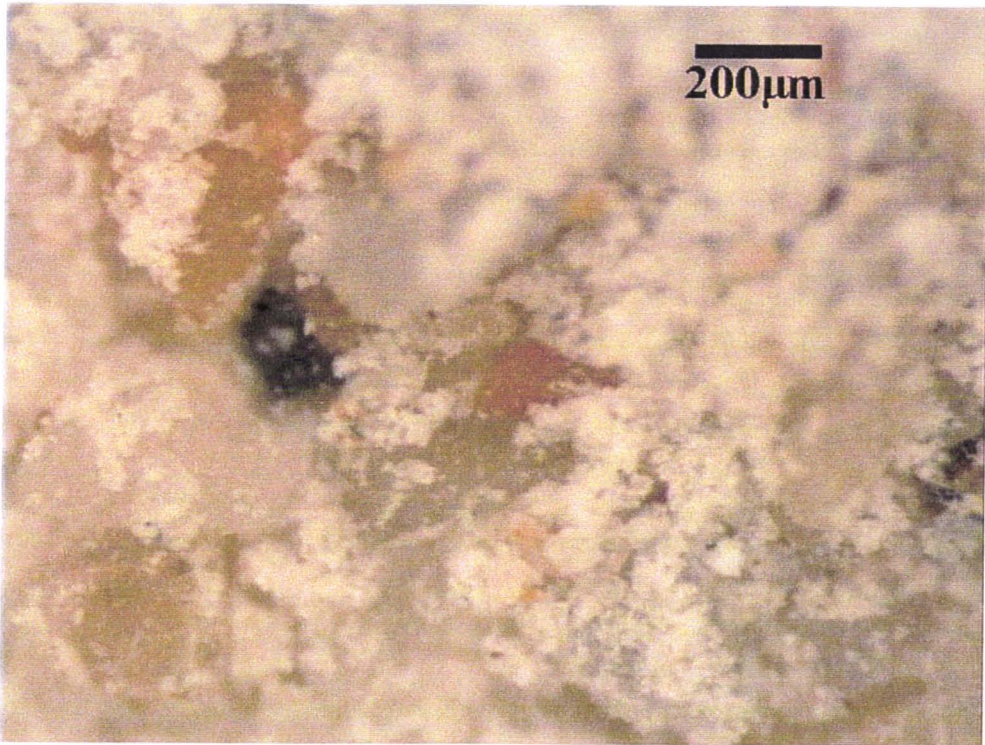


Photo 9 : Granulat 0/0,315 mm non altéré observé à la loupe binoculaire.

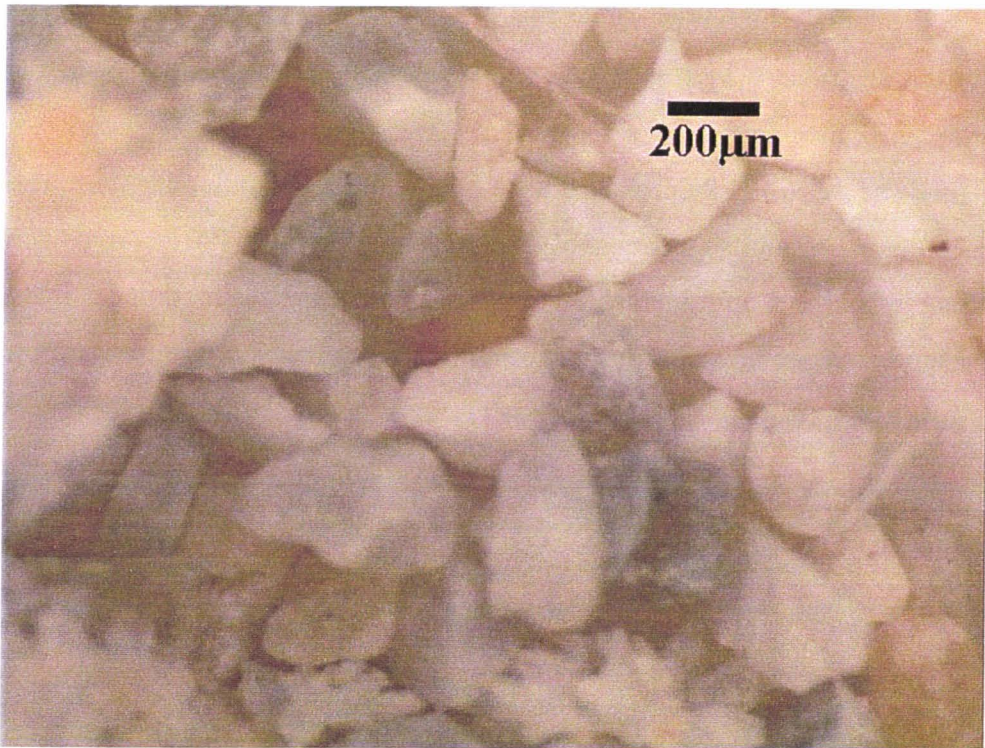


Photo 10 : Granulat 0/0,315 mm altéré après une courte attaque hydroxylique observé à la loupe binoculaire.

## **5.4.2. Impact sur les taux d'avancement de la réaction.**

### **5.4.2.1. Evolution du taux de silice dissoute $\alpha$ .**

Le tracé des courbes exprimant le taux de dissolution de la silice  $\alpha$  en fonction du temps (figure 61) évolue, là encore, suivant trois phases :

- la phase 1 est un plateau dont le temps augmente avec la réduction de la température. Le plateau dure à peine 1 heure à 100°C puis 6 heures à 80°C pour finir à plus de 18 heures à 60°C.
  
- la phase 2 montre l'accroissement de la dissolution de la silice au cours du temps. Les différentes pentes, représentées figure (64), indiquent que la cinétique de la réaction est d'autant plus importante que la température est élevée.
  
- la phase 3 donne la valeur asymptotique de dissolution de la silice. Celle-ci est similaire, proche de 0,5, quelle que soit la température. Cette phase met également en évidence l'accroissement de la cinétique de la réaction avec l'augmentation de la température. L'asymptote est atteinte seulement en 24 heures à 100°C alors qu'il faut 168 heures à 80°C et près de 600 heures à 60°C.

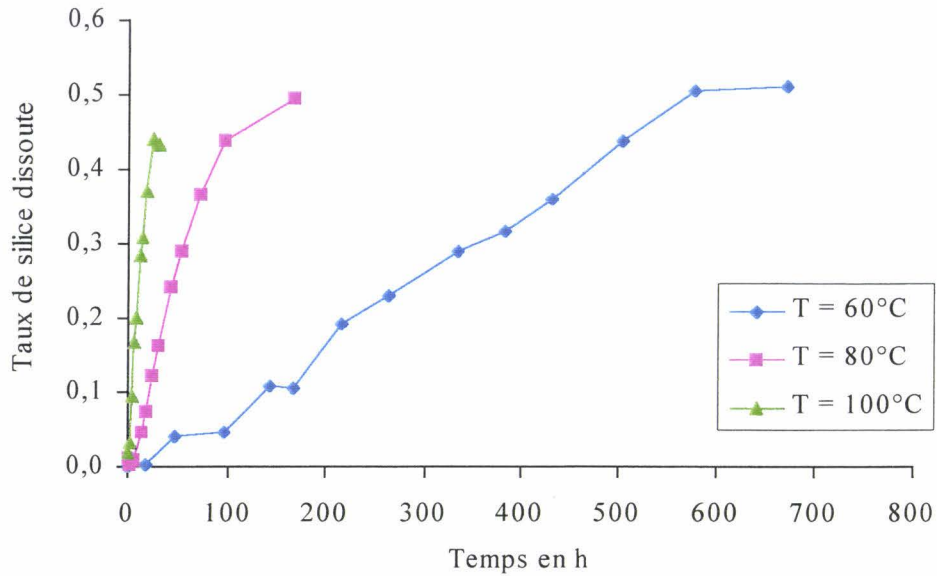


Figure 61 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79$  mol/l KOH (milieu réactionnel modifié).

#### **5.4.2.2. Evolution de la fraction molaire $n$ .**

La figure (62), représentant la fraction molaire  $n$  au cours du temps, montre une évolution croissante du nombre de sites actifs quelle que soit la température. La modification de la température ne change pas le comportement de la réaction de dégradation qui privilégie l'étape de formation des sites actifs au détriment de l'étape de consommation de ces sites. En revanche, leur vitesse de formation diminue avec la réduction de la température.

Contrairement à la variable de dissolution  $\alpha$  pour laquelle la température ne semble influencer que la cinétique de réaction, la variation de température semble avoir de l'influence pour la variable  $n$ , non seulement sur la vitesse de réaction mais aussi sur l'état final. La valeur finale de sites obtenue, alors que nous sommes sur l'asymptote de dissolution, est différente selon la température d'essai. En effet, le nombre de sites maximum diminue avec la température car  $n_{\max}$  vaut 0,47, 0,42 et 0,29 respectivement pour 100, 80 et 60°C. Les bilans matières (§ 4.6.3. équations 82 et 88) nous ont permis de mettre en évidence des relations expérimentales entre  $\bar{n}$  et  $\alpha$  faisant intervenir la constante d'Iler  $K$ . C'est probablement par le biais de cette constante thermodynamique que la température modifie l'état final de la variable  $n$ .

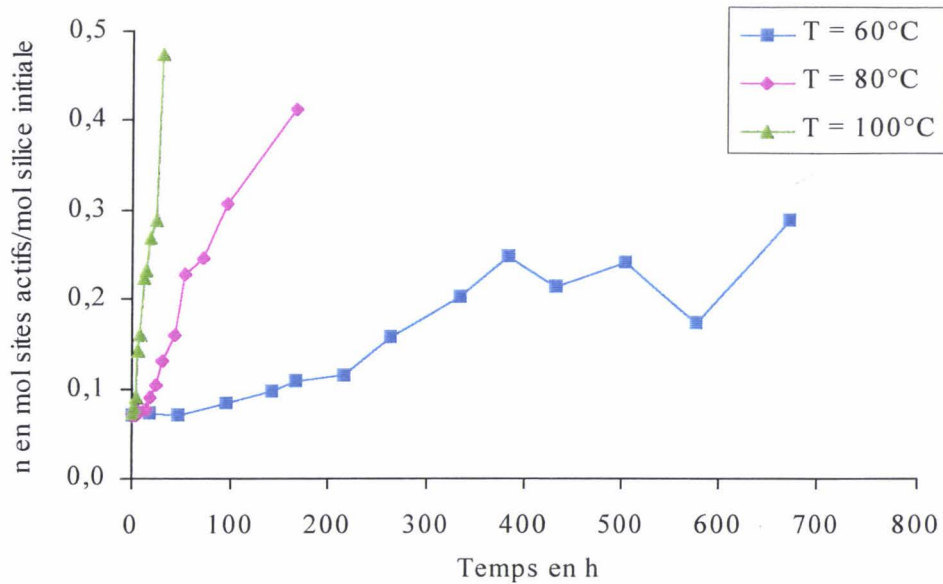


Figure 62 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction du temps à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79$  mol/l KOH (milieu réactionnel modifié).

### 5.4.2.3. Evolution de la fraction molaire $n^*$ .

La figure (63) montre un accroissement du nombre de sites actifs  $n^*$  présents dans le granulat dégradé avec l'avancement de la réaction symbolisé l'un de ces taux :  $\alpha$  la silice dissoute, à différentes températures. Cette représentation est faite avant que le taux de dissolution  $\alpha$  de la silice n'atteigne son asymptote. Durant cette phase, les courbes présentent une allure semblable malgré un petit décrochement à 60°C. Ce résultat tend à montrer que la température influe peu sur le mécanisme réactionnel tant que le taux de silice dissoute est croissant. Au-delà, comme cela a été vu précédemment, les valeurs différentes de  $n_{\max}$  de la figure (62) montrent que la température peut avoir un rôle dans le mécanisme de formation de sites actifs.

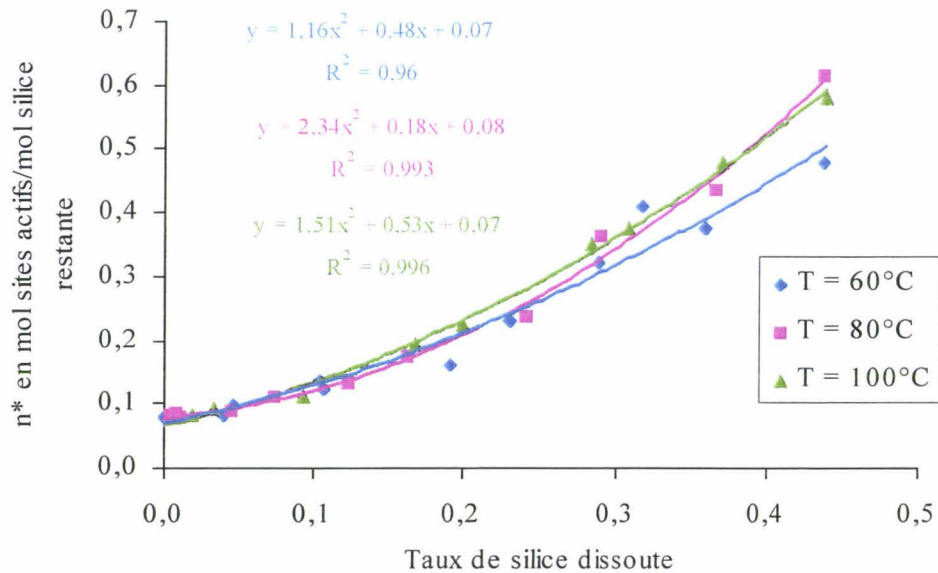


Figure 63 : Fraction molaire  $n^*$  de sites actifs par rapport à la silice restante en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79 \text{ mol/l KOH}$  (milieu réactionnel modifié).

### 5.4.3. Détermination de l'énergie d'activation.

La détermination de l'énergie d'activation est effectuée seulement sur la relation  $\alpha(t)$  et non sur  $n(t)$  car pour cette variable l'influence de la température ne semble pas modifier que la cinétique de réaction.

L'étude cinétique du taux de dissolution de la silice  $\alpha(t)$  a montré que nous avons une loi cinétique complexe (§ 5.2.2.). L'accroissement du taux de silice dissoute  $\alpha$  dépend de la concentration en ions hydroxyles et probablement de la surface réactionnelle. Malgré ce constat, nous établissons une première estimation de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de la silice  $\alpha$  en prenant l'hypothèse suivante :

- Nous prenons les courbes  $\alpha = (t)$  (figure 61) que nous schématisons en deux plateaux : phases 1 et 3, et une droite dans la phase 2 définissant une vitesse moyenne de croissance de  $\alpha$ .



La figure (64) représente la phase 2 des courbes de la figure (61) décrivant le taux de dissolution de la silice en fonction du temps. Lors de cette phase, la croissance de  $\alpha$  est relativement linéaire. Les droites de régression tracées donnent de bons coefficients de corrélation. Nous considérons, en première approximation, que la pente de chacune de ces droites définit la vitesse de dissolution moyenne  $d\alpha/dt$  pour chaque température.

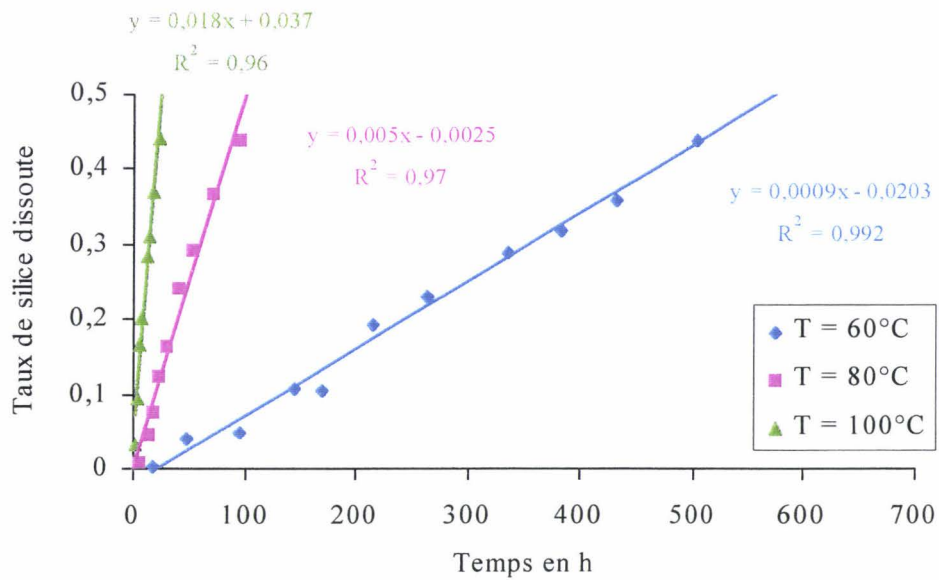


Figure 64 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps dans la phase 2 à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79$  mol/l KOH (milieu réactionnel modifié).

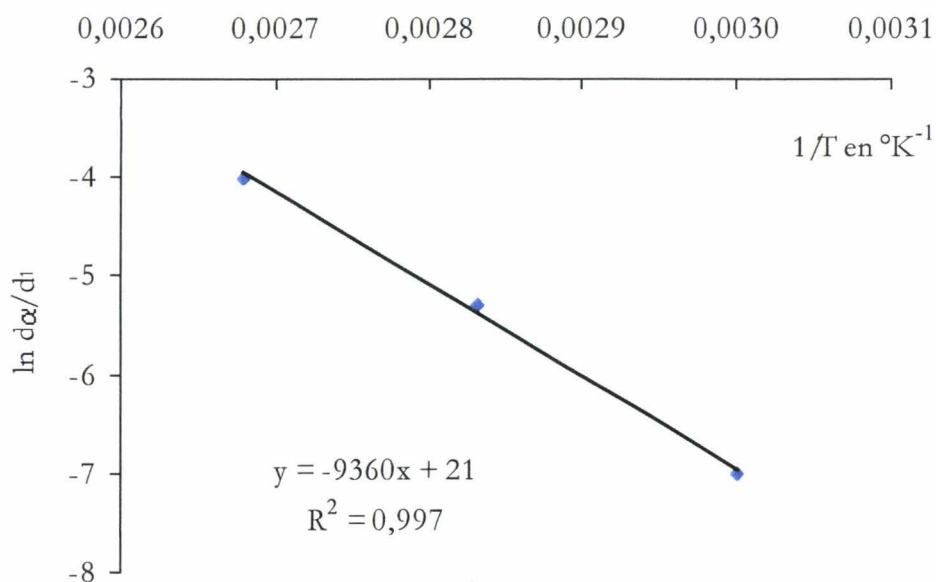


Figure 65 :  $\ln d\alpha/dt$  en fonction de  $1/T$ .

A partir de la loi d'Arrhenius exprimée suivant la relation (96), nous traçons  $\ln d\alpha/dt = f(1/T)$  comme le montre la figure (65). La pente de cette droite  $-E_a/RT$  permet de déterminer l'énergie d'activation globale de la réaction de dissolution de la silice qui est de l'ordre de 78 KJ/mol.

L'énergie d'activation de la réaction de dissolution de la silice définie, en première approximation, est du même ordre de grandeur que celle de la coupure des ponts siloxanes Si-O-Si à l'origine de la dissolution de la silice. La coupure des ponts siloxanes pourrait être l'étape limitante du processus de dissolution.

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad [96]$$

$$-\frac{E_a}{R} = -9360 \text{ K} \quad \text{avec } R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$E_a = 77782 \text{ J/mol.}$$

#### **5.4.4. Synthèse des résultats.**

La température ne semble pas modifier le mécanisme réactionnel de dissolution. En revanche, la cinétique de la réaction de dissolution de la silice augmente avec l'élévation de la température.

Par contre, la température semble modifier le mécanisme de formation des sites actifs illustrant ainsi l'intervention de la constante d'Iler dans la relation  $n = f(\alpha)$ .

En première approximation, l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de la silice a été évaluée à 78 KJ/mol. Celle-ci est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de la coupure des ponts siloxanes Si-O-Si à l'origine de la dissolution de la silice. La coupure des ponts siloxanes serait alors l'étape limitante de la réaction.

## **5.5. Conclusion.**

Les bilans matières à 0,79 et 0,1 mol/l ont permis d'établir des relations expérimentales entre les taux de création de sites actifs  $n$  et de dissolution  $\alpha$  faisant intervenir des grandeurs thermodynamiques comme la constante d'Iler  $K$ . Aussi, une première approche cinétique consiste à essayer de déterminer la loi de vitesse de la variable de dissolution  $\alpha$  et, en utilisant les relations des bilans matières, d'en déduire la loi de vitesse de la variable de création de sites actifs  $n$ .

L'étude expérimentale de la loi de vitesse de la variable de dissolution  $\alpha$  a permis de mettre en évidence que cette loi, à une température donnée, était une fonction de la concentration en ions hydroxyles et de la surface interne du granulat qui représente la quasi-totalité de la surface réactionnelle. Les vitesses instantanées ont été obtenues grâce à une interpolation par une sigmoïde conformément à la méthodologie décrite par Larive [Larive, 1997]. Si cette forme de sigmoïde décrit bien la variable d'avancement de dissolution pour le milieu très alcalin, l'interpolation est nettement moins bonne pour le milieu faiblement alcalin. Pour ce milieu faiblement alcalin la courbe expérimentale ne semble pas traduire une sigmoïde. Nous savons traduire désormais l'évolution de la concentration en ions hydroxyles en fonction des taux d'avancement  $n$  et  $\alpha$ . Par contre, il reste à déterminer l'évolution de la surface interne du granulat en fonction de ces variables d'avancement pour pouvoir tenter une première modélisation cinétique.

L'étude de l'influence de la température nous a montré que l'augmentation de celle-ci accélèrait la vitesse de dissolution de la silice sans modifier son mécanisme réactionnel. Bien que nous ne disposions pas de la forme complète de la loi de vitesse instantanée, nous avons pu sur la base d'études en vitesse moyenne déterminer l'énergie d'activation globale du processus de dissolution. Cette énergie d'activation est de l'ordre de 80 KJ/mol ce qui correspond à l'énergie d'activation de la coupure des ponts siloxanes Si-O-Si. Ce résultat nous amène à penser que c'est la coupure des ponts siloxanes qui serait l'étape limitante du processus de dissolution. De la même façon, nous avons observé que l'augmentation de la température accélèrait la vitesse de création de sites actifs mais, cette fois, le mécanisme réactionnel semble être modifié. Ce résultat traduit probablement l'influence de la constante d'équilibre d'Iler qui intervient dans les relations entre la variable de dissolution  $\alpha$  et la variable de formation des sites ionisés  $n^+$ .



## **CHAPITRE 6**

### **Influence du ratio $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ sur la réaction**

## **6.1. Introduction.**

Lors de travaux préliminaires sur l'élaboration du milieu réactionnel modèle, nous avons étudié différents ratios  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  : 1, 1,7, 2,1 et 2,6 en utilisant respectivement des solutions de potasse à la molarité : 1,7 mol/l, 1 mol/l (pH14), 0,79 mol/l (pH13,9) et 0,63 mol/l (pH13,8). Pour ces premiers essais, nous avons utilisé le granulats suivant la fraction granulométrique 0/0,315 mm comme le préconise la norme AFNOR NF P 18-589 sur laquelle est basé le milieu réactionnel modèle. Cette coupe granulométrique 0/0,315 mm comporte évidemment des fines comme le montre la photo (9). Les taux de dissolution  $\alpha_0$  de 0,11 observés figure (66) correspondent donc à une dissolution immédiate de la fraction la plus fine du granulats (§ 5.4.1.). Cette dissolution initiale modifie le milieu réactionnel. En effet, nous n'avons plus la même quantité de granulats et la même molarité car des ions hydroxydes ont été consommés. C'est sur la base de ces tests que nous avons choisi la molarité de la solution de potasse à 0,79 mol/l pour étudier un milieu réactionnel dopé en alcalin et la granulométrie 0,16/0,63 mm afin d'éviter le problème de fines de silice (§ 5.4.1.). Les essais ont été réalisés à 80°C.

Les résultats des bilans matières et des études cinétiques effectuées sur les milieux réactionnels 0,1 et 0,79 mol/l vont nous permettre d'étudier de façon au moins qualitative l'influence du ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  sur un certain nombre de caractéristiques de la réaction alcali-silice comme :

- le taux de silice dissoute  $\alpha$ ,
- l'évolution et caractérisation de la silice en solution,
- l'évolution de la silice précipitée,
- les fractions molaires  $n$  et  $n^*$ ,

Cette approche ne peut être que qualitative car sur ces milieux réactionnels préliminaires nous n'avons pas mis en œuvre toute la méthodologie expérimentale telle que nous l'avons décrite dans le paragraphe (3.6.). De plus, des problèmes de prélèvement de la phase liquide en début de réaction ont empêché la détermination de la basicité du milieu et la quantité de silice en solution. Quant à la mesure de chaux consommée, celle-ci n'était pas encore au point lors de la réalisation de ces essais.

## **6.2. Evolution du taux de dissolution $\alpha$ de la silice.**

### **6.2.1. Courbe $\alpha = f(t)$ .**

La quantité de silice dissoute  $\alpha$  est le résultat des équations (14) et (15) traduisant le passage de sites actifs de la silice vers la solution par coupure des ponts siloxanes. Ces sites actifs sont soit naturellement présents dans le granulat, soit formés par l'étape 1 suivant l'équation (12).

L'évolution du taux de dissolution  $\alpha$  au cours du temps, présentée figure (67) pour différentes molarités initiales  $M_0$  de potasse, décrit trois phases :

- la phase 1 est un plateau traduisant un temps d'amorçage de la réaction. La durée augmente avec la diminution de la molarité initiale de potasse  $M_0$  passant de 2 à 10 heures (tableau 35). Toutes les courbes font apparaître un taux de dissolution  $\alpha_0$  en début de plateau à 0,11. Cette valeur traduit une dissolution immédiate d'une fraction du granulat.
- la phase 2 correspond à une phase de dissolution de la silice d'où l'accroissement de  $\alpha$ . La pente dans cette phase, traduisant la vitesse de la dissolution moyenne  $d\alpha/dt$ , est d'autant plus élevée que la concentration en potasse est forte.
- la phase 3 est asymptotique marquant la fin de la réaction de dissolution. L'asymptote est atteinte vers 168 heures sauf pour la molarité 1,7 mol/l qui est atteinte dès 72 heures. Les valeurs maximales de dissolution  $\alpha_{\max}$  atteintes décroissent avec la molarité initiale de la potasse passant de 0,73 à 0,46 (tableau 35).

Il est à noter que nous avons arrêté les expérimentations lorsque la réaction de dissolution de la silice a atteint son asymptote.

Tableau 35 : Evolution des paramètres de la courbe  $\alpha = f(t)$  (figure 67) en fonction de la molarité initiale  $M_0$  de la potasse.

$M_0$ en mol/l	1,7	1	0,79	0,63
Temps d'amorçage en h	2	4	6	10
Temps asymptotique en h	72	168	168	168
$\alpha_{\max}$	0,73	0,62	0,55	0,46

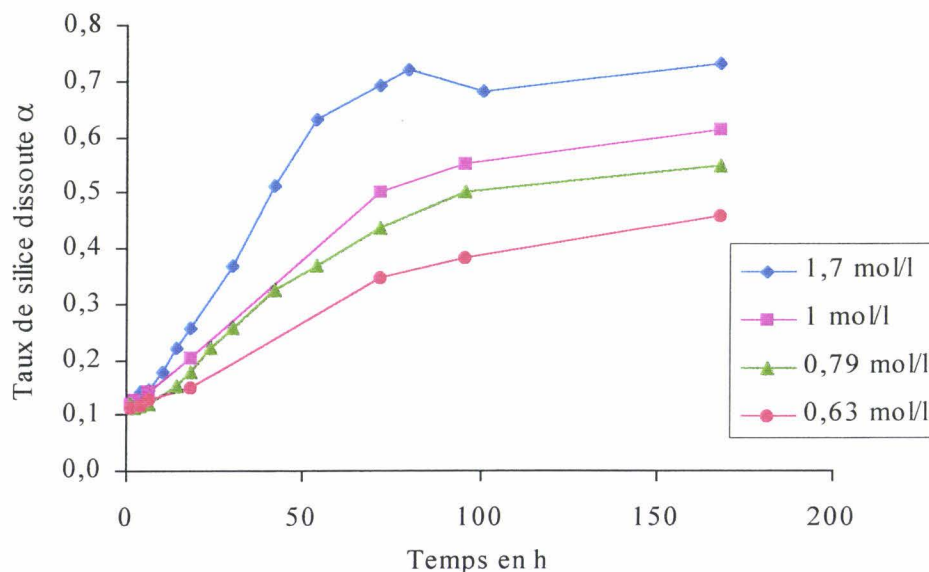


Figure 66 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

## 6.2.2. Evolution de la silice dissoute.

### 6.2.2.1. Silice dissoute restant en solution.

La détermination de la silice dissoute présente en solution  $\alpha_{K-S-H}$  se fait par une mesure du silicium en ICP à partir des solutions surnageantes prélevées dans les milieux réactionnels et filtrées à 0,45  $\mu\text{m}$  par filtre seringue Millipore. Il est à noter qu'un problème de prélèvement sur les tous premiers points de la réaction ont empêché la mesure de la silice en solution.



La figure (67) montre qu'en début de réaction la silice n'est peu ou pas présente en solution. Puis, avec l'avancement de la réaction, la silice dissoute restant en solution apparaît et augmente d'autant plus vite que la molarité initiale  $M_0$  de potasse est élevée. Finalement, la quantité de silice en solution atteint une valeur asymptotique dépendante de la molarité  $M_0$  (tableau 36). En effet, la valeur maximale de silice en solution décroît avec la baisse de concentration initiale en potasse  $M_0$ . La quantité de silice en solution peut être même quasiment nulle comme nous le montre l'étude à 0,1 mol/l (§ 4.2.1.1.). Les solutions obtenues en fin de réaction sont des solutions saturées par rapport à la silice.

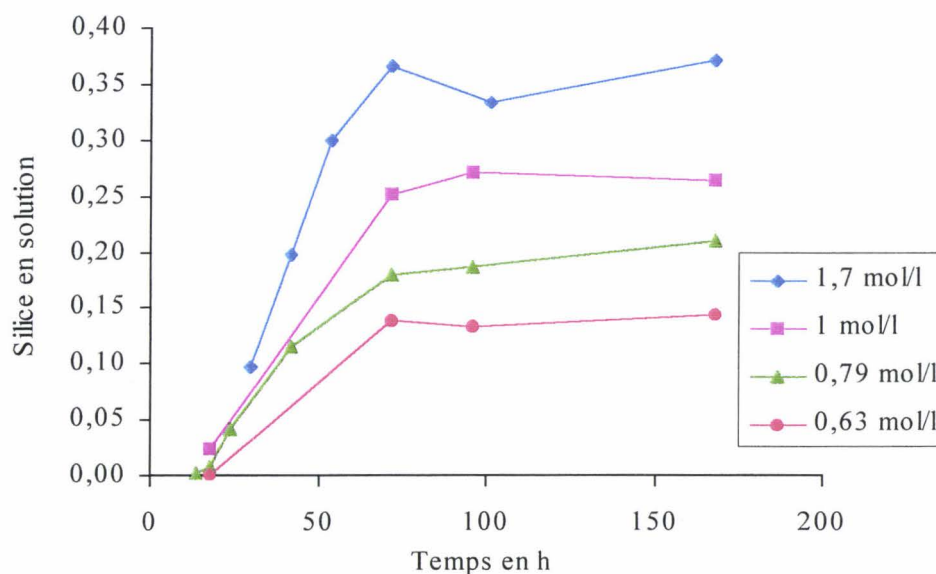


Figure 67 : Silice en solution  $\alpha_{K-S-H}$  en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

Tableau 36 : Evolution des paramètres de la courbe  $\alpha_{K-S-H} = f(t)$  (figure 67) pour différentes molarités initiales  $M_0$  de potasse.

$M_0$ en mol/l	1,7	1	0,79	0,63
Taux de silice en solution maximum	0,37	0,26	0,21	0,14

### 6.2.2.2. Silice dissoute précipitant sous forme de C-S-H et/ou C-K-S-H.

La détermination de la quantité de silice sous forme de C-S-H et/ou C-K-S-H suivant les équations (16) et (17) est obtenue par différence entre la quantité de silice dissoute  $\alpha$  et la quantité de silice présente en solution  $\alpha_{K-S-H}$ .

La figure (68) montre que la silice dissoute, en début de réaction, précipite en C-S-H et/ou C-K-S-H puisque la part de la silice restant en solution est nulle ou très faible (figure 67). Puis, l'évolution de la silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  est ralentie au profit de la silice en solution. Finalement, la quantité de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  atteint une asymptote avec la fin de la réaction de dissolution de la silice.

La valeur asymptotique de C-S-H et/ou C-K-S-H formés est proche du taux de 0,3 et, à l'inverse de la silice en solution, elle est peu influencée par la concentration initiale en potasse, tout au moins dans la gamme de molarité étudiée. Il semblerait par contre que c'est le manque de chaux en fin de réaction qui limiterait cette précipitation. En revanche, pour une molarité initiale bien inférieure comme 0,1 mol/l, la quantité de C-S-H et/ou C-K-S-H formés est plus faible à 0,2 (figure 28) et la quantité de silice restante en solution est quasi nulle (§ 4.2.1.1.). La réaction est limitée par la concentration en ions hydroxyles.

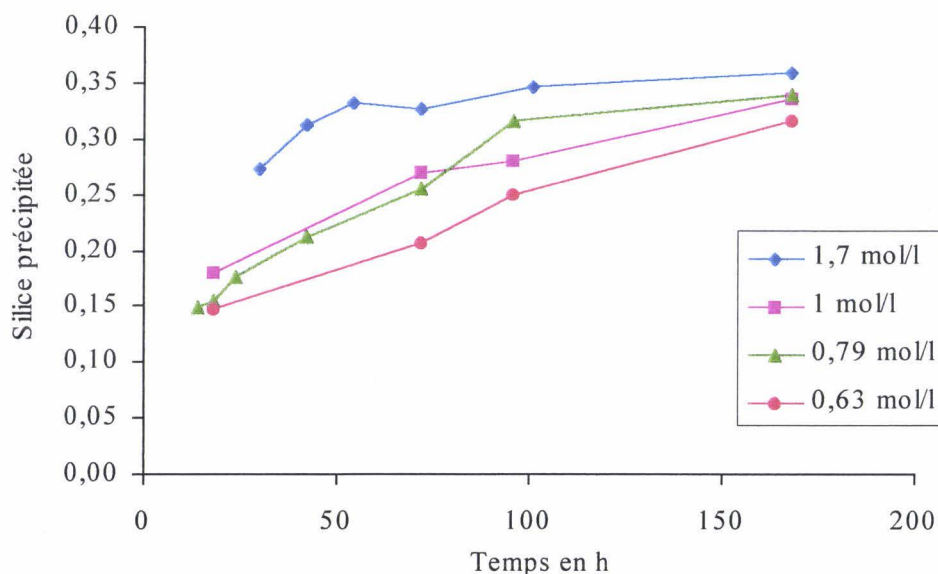


Figure 68 : Silice précipitée sous forme de C-S-H et/ou C-K-S-H en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

### 6.2.2.3. Caractérisation de la silice en solution.

La mesure du silicium par ICP des solutions surnageantes prélevées dans le milieu réactionnel (§ 3.5.1.) a mis en évidence et quantifié la silice en solution. Des analyses de ces solutions par spectrométrie RMN liquide du  $^{29}\text{Si}$  permettent de déterminer la nature de la silice en solution et d'en définir la proportion. Ces analyses ont été menées en collaboration avec H. ZANNI de l'ESPCI.

Tableau 37 : Nature de la silice en solution présente dans le milieu réactionnel à différentes molarités et temps de réaction pour un granulat 0/0,315 mm et à 80°C.

(résultats quantitatifs massiques à 10% près)

Concentration initiale en potasse (mol/l)	Temps de réaction (h)	Q <sub>0</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2c</sub>	Q <sub>2</sub>
1,7	10	0	0	0	0
1,7	42	0,55	0,30	0,15	0,04
1,7	54	0,57	0,29	0,14	0,06
1,7	80	0,44	0,34	0,22	0,13
1,7	120	0,47	0,33	0,20	0,09
1,0	42	0,63	0,25	0,13	0
0,79	2	0	0	0	0
0,79	18	1	0	0	0
0,79	54	0,60	0,25	0,15	0
0,63	54	0,60	0,27	0,13	0

Les résultats, donnés tableau (37) à différents temps de réaction et pour différentes concentrations initiales de potasse, montrent que la nature principale de la silice de ces solutions alcalines est de type monomère Q<sub>0</sub> représentant 45 à 60% du silicium sous forme  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Ce résultat justifie l'écriture des équations (14) et (15). Les autres espèces sont constituées de dimères Q<sub>1</sub> de 25 à 35 % et de petits polymères cycliques Q<sub>2c</sub> de 15 à 20 % principalement des tétramères cycliques selon Iler [Iler, 1979].

En début de réaction, la quantité de silice en solution est trop faible pour être détectée, comme nous avons pu l'observer lors des analyses par ICP. La silice en solution apparaît, dans un premier temps, sous la forme monomère  $Q_0$  comme le montre l'exemple à 0,79 mol/l KOH. Les dimères  $Q_1$ , les petits polymères cycliques  $Q_{2c}$  et les espèces linéaires  $Q_2$  sont formés dans un second temps. Ces oligomères sont probablement produits par polymérisation des monomères en solution et dépendent de la concentration alcaline du milieu comme nous l'indiquons dans le paragraphe (4.2.1.2.).

### **6.3. Situation vis-à-vis du pessimum.**

Sur chacun de ces milieux réactionnels nous tentons de déterminer la concentration en ions hydroxydes. Pour y parvenir, nous utilisons la méthodologie employée pour le milieu réactionnel 0,79 mol/l (§ 4.4.2.3.). La concentration en ions hydroxydes est calculée ainsi suivant l'équation (45) :

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{2.A} \left( - \left( A.(2\delta_{\text{KSH}} - B^-) + K \right) + \sqrt{\Delta} \right) \quad [45]$$

$$\text{avec : } \Delta = \left( A.(2\delta_{\text{KSH}} - B^-) + K \right)^2 + 4.A.K.(B^- - \delta_{\text{KSH}}) \quad [46]$$

où  $K = 10^{-1,55}$  : la constante d'équilibre d'Iler à 80°C (39),

$\delta_{\text{K-S-H}}$  : le taux de silice en solution défini précédemment,

$A$  : le rapport des coefficients d'activité (36). Ces coefficients d'activité dépendant de la force ionique du milieu sont estimés par approximation à partir des travaux de Michaud [*Michaud, 1995*] qui a utilisé le modèle de Pitzer,

$B^-$  : la basicité mesurée par titrage acido-basique.

Tableau 38 : Valeurs de concentration en ions hydroxyles et proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  pour un granulat 0/0,315 mm,  $M_0 = 1,7$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

Temps en h	Silice en solution en mol/l	Basicité en mol/l	Fraction de $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$	Fraction de $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$	$[\text{OH}^-]$ calculée en mol/l
30	0,16	1,56	0,006	0,994	1,240
42	0,33	1,64	0,008	0,992	0,981
54	0,50	1,55	0,013	0,987	0,559
72	0,61	1,56	0,021	0,979	0,353
101	0,56	1,42	0,023	0,977	0,321
168	0,62	1,44	0,033	0,967	0,219

Tableau 39 : Valeurs de concentration en ions hydroxyles et proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  pour un granulat 0/0,315 mm,  $M_0 = 1$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

Temps en h	Silice en solution en mol/l	Basicité en mol/l	Fraction de $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$	Fraction de $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$	$[\text{OH}^-]$ calculée en mol/l
18	0,04	0,98	0,006	0,994	0,897
72	0,42	0,84	0,105	0,895	0,047
96	0,45	0,83	0,206	0,794	0,021
168	0,44	0,72	0,394	0,606	0,008

Tableau 40 : Valeurs de concentration en ions hydroxyles et proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  pour un granulat 0/0,315 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

Temps en h	Silice en solution en mol/l	Basicité en mol/l	Fraction de $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$	Fraction de $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$	$[\text{OH}^-]$ calculée en mol/l
14	0,002	0,80	0,007	0,993	0,794
18	0,013	0,78	0,007	0,993	0,753
24	0,070	0,76	0,008	0,992	0,623
42	0,190	0,77	0,013	0,987	0,393
72	0,300	0,70	0,044	0,956	0,115
96	0,310	0,63	0,109	0,891	0,044
168	0,350	0,55	0,447	0,553	0,007

Tableau 41 : Valeurs de concentration en ions hydroxyles et proportion de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  pour un granulat 0/0,315 mm,  $M_0 = 0,63$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

Temps en h	Silice en solution en mol/l	Basicité en mol/l	Fraction de $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$	Fraction de $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$	$[\text{OH}^-]$ calculée en mol/l
72	0,23	0,55	0,045	0,955	0,104
96	0,22	0,49	0,074	0,926	0,062
168	0,24	0,41	0,347	0,653	0,009

Tableau 42 : Concentration finale des ions hydroxyles en fonction de la molarité initiale  $M_0$  de la potasse.

$M_0$ en mol/l	1,7	1	0,79	0,63
$[\text{OH}^-]$ finale <sup>1</sup> en mol/l	0,22	0,01	0,01	0,01

<sup>1</sup> Données obtenues à partir des tableaux (38), (39), (40), et (41).

Pour les quatre molarités, la concentration en ions hydroxyles évaluée en fin de réaction a chuté (tableau 42). Les valeurs atteintes sont de l'ordre de 0,01 mol/l soit un pH de 12 environ pour trois d'entre elles. Seule la molarité très élevée avec  $M_0 = 1,7$  mol/l conserve une concentration relativement importante avec 0,22 mol/l en fin de réaction. A 0,63 mol/l, la fin de la réaction est observée pour une concentration en ions hydroxyles dix fois supérieures à celle de 0,1 mol/l (§ 4.4.2.3.). Ce résultat montre que la quantité d'ions hydroxyles de 1,7 à 0,63 mol/l semble suffisante pour réaliser la réaction alcali-silice. Le facteur limitant de la réaction est donc la silice. En revanche, à  $M_0 = 0,1$  mol/l, l'arrêt de la réaction, aussi bien pour la dissolution de la silice  $\alpha$  que la formation de sites actifs  $n$ , est due à un manque d'ions hydroxyles.

Rappelons que notre silex est un granulat potentiellement réactif à effet de pessimum (PRP) (§ 2.3.). L'effet de pessimum est défini suivant le ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  ou dans notre cas  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ . De 1,7 à 0,63 mol/l, nous avons un excès d'alcalin, le ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  pour ces molarités est inférieur à 2,6. A 0,1 mol/l, nous avons un excès de silice, le ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  est égal à 16,7. Nous sommes donc pour les essais avec les molarités de 1,7 à 0,63 mol/l à gauche du pessimum et pour l'essai à 0,1 mol/l à droite du pessimum (§ 1.5.).

#### **6.4. Evolution de la fraction molaire n.**

La fraction molaire  $n$  mesure la quantité de sites actifs par rapport à la silice initiale résultant de la compétition entre l'étape 1 de création de sites actifs (équation 12) et l'étape 2 de dissolution de ces sites (équations 14 et 15).

La figure (69) montre l'évolution de la fraction molaire  $n$  au cours du temps pour différentes molarités de la solution de potasse. Ces courbes décrivent différentes phases suivant la molarité utilisée :

- la phase 1 est un plateau où la fraction molaire  $n$  est constante et dont la durée augmente avec la réduction de la molarité (tableau 43). Ce plateau passe de 6 à 18 heures lorsque la molarité de la potasse  $M_0$  baisse de 1,7 à 0,63 mol/l. La valeur initiale  $n_0 = 0,07$  mole sites actifs/mole de silice initiale est commune à l'ensemble des courbes. Elle traduit le nombre de moles de sites actifs présents naturellement dans le granulat. Cette valeur est identique à celle obtenue par l'analyse thermogravimétrique (§ 2.2.3.3.).
- la phase 2 correspond à un accroissement de la fraction molaire  $n$  montrant ainsi que la réaction de création des sites actifs prévaut sur la réaction de dissolution. Toutefois, pour les molarités les plus élevées (1 et 1,7 mol/l), la variable  $n$  semble atteindre une valeur asymptotique. Puis, pour la molarité de 1,7 mol/l, nous assistons à une nouvelle augmentation de la variable  $n$ . De plus, pour ce point, cette augmentation se fait à taux de dissolution  $\alpha$  constant. Ce changement de tendance traduit probablement une modification du mécanisme de formation de sites actifs.

Tableau 43 : Evolution des paramètres de la courbe  $n = f(t)$  (figure 69) en fonction de la molarité initiale  $M_0$  de la potasse.

$M_0$ en mol/l	1,7	1	0,79	0,63
Durée du palier initiale en h	6	10	14	18



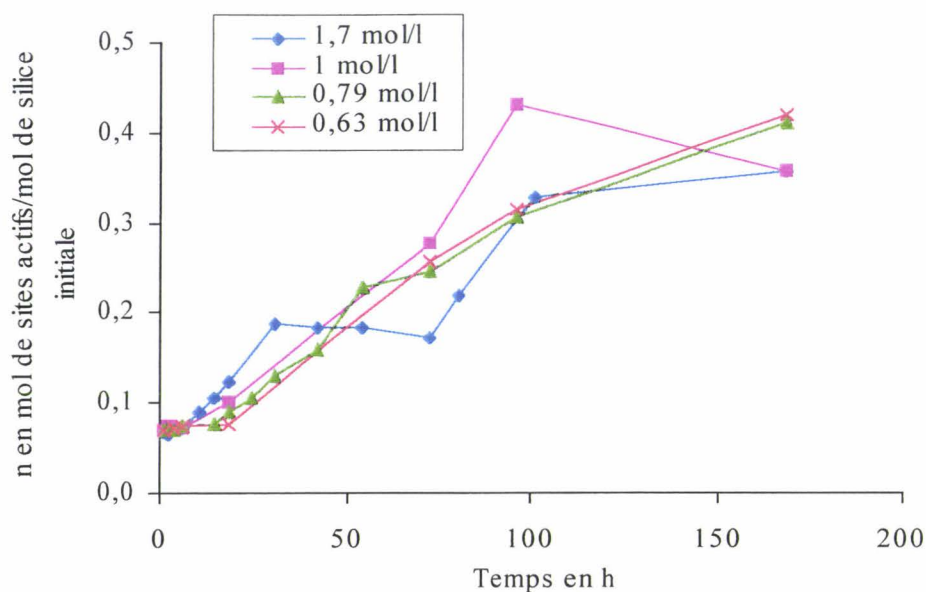


Figure 69 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

Le changement de mécanisme évoqué pour la variable  $n$  semble également être mis en évidence avec l'établissement et le suivi de la somme  $(\alpha + n)$  maximum. En effet, sur la base des résultats obtenus avec  $\alpha = f(t)$  et  $n = f(t)$ , nous avons calculé la somme de la fraction de tétraèdres de silice dissoute et la fraction de sites présents donnant une valeur maximale durant l'essai. Le mécanisme de formation des sites actifs mis en évidence dans le paragraphe (4.3.) donne des sites  $Q_3$ , c'est à dire un site actif par tétraèdre. Cette somme traduit donc la fraction de tétraèdres de silice affectée par la réaction.

Le tableau (44) montre que la somme  $(\alpha + n)$  maximum varie en fonction de la molarité initiale  $M_0$  de la potasse :

- de 0,63 à 1 mol/l, la somme  $(\alpha + n)$  maximum varie de 0,88 à 0,97. Ceci indique que la réaction altère un très grand nombre de tétraèdres de silice mais révèle une très faible fraction qui n'est pas altérée. Cette faible fraction non altérée correspond aux tétraèdres de silice constituant les quartz parfaitement cristallisés contenus dans notre silex dont la mise en évidence sera présentée plus loin lors de l'étude cristallographique (§ 7.3.).



- à 1,7 mol/l, la somme ( $\alpha + n$ ) maximum vaut 1,1. Le fait d'obtenir une valeur supérieure à 1 signifie que nous avons plus d'un site actif par tétraèdre. Ce constat conduit à la formation de sites actifs  $Q_2$  voir  $Q_1$ . D'autant qu'à 1,7 mol/l, la quantité d'ions hydroxyles disponibles en solution est beaucoup plus importante qu'aux autres molarités (tableau 42) et peut probablement permettre la transformation de  $Q_3$  en  $Q_2$  ou  $Q_1$ . Cette modification semble témoigner d'un changement de mécanisme. Celui-ci est illustré par l'évolution de la variable  $n$  après 72 heures de réaction.

Tableau 44 : Evolution de la somme ( $\alpha + n$ ) maximum en fonction de la molarité initiale  $M_0$  de la potasse.

$M_0$ en mol/l	1,7	1	0,79	0,63
( $\alpha + n$ ) maximum	1,1	0,97	0,96	0,88

Le fait que la somme ( $\alpha + n$ ) maximum soit comprise entre 0,9 et 1,1 pour ces quatre molarités alors qu'il n'est que de 0,5 pour la molarité de 0,1 mol/l confirme bien ce que nous avons observé avec la mesure des pH finaux à savoir :

- que pour les molarité de 1,7 à 0,63 mol/l, la réaction semble limitée par une quantité insuffisante de silice,
- que pour 0,1 mol/l, la réaction semble limitée par une quantité insuffisante d'ions hydroxyles.

Nous sommes donc pour les essais avec les molarités de 1,7 à 0,63 mol/l à gauche du pessimum et pour l'essai à 0,1 mol/l à droite du pessimum.

## 6.5. Evolution de la fraction molaire $n^*$ .

La fraction molaire  $n^*$  représente la proportion de sites actifs présents dans la silice restante.

La figure (70) montre une évolution croissante de  $n^*$  en fonction de l'avancement de la réaction de dissolution de la silice  $\alpha$ , avant que celle-ci n'atteigne son asymptote, pour toutes les molarités. Cet enrichissement en sites actifs de la silice restante  $n^*$  a pour origine l'accroissement du nombre de sites actifs  $n$  (figure 69) amplifié par la dissolution de la silice  $\alpha$  (figure 66) tout en respectant une formation de sites actifs égale ou supérieure à leur consommation. L'évolution de la croissance de  $n^*$  est d'autant plus élevée que la molarité initiale du milieu diminue. A taux de dissolution  $\alpha$  identique, plus la molarité initiale est faible plus le nombre de sites actifs créé est important. Ce résultat montre que l'étape 1 de création des sites actifs l'emporte d'autant plus sur l'étape 2 de dissolution de ces sites que la molarité initiale est faible.

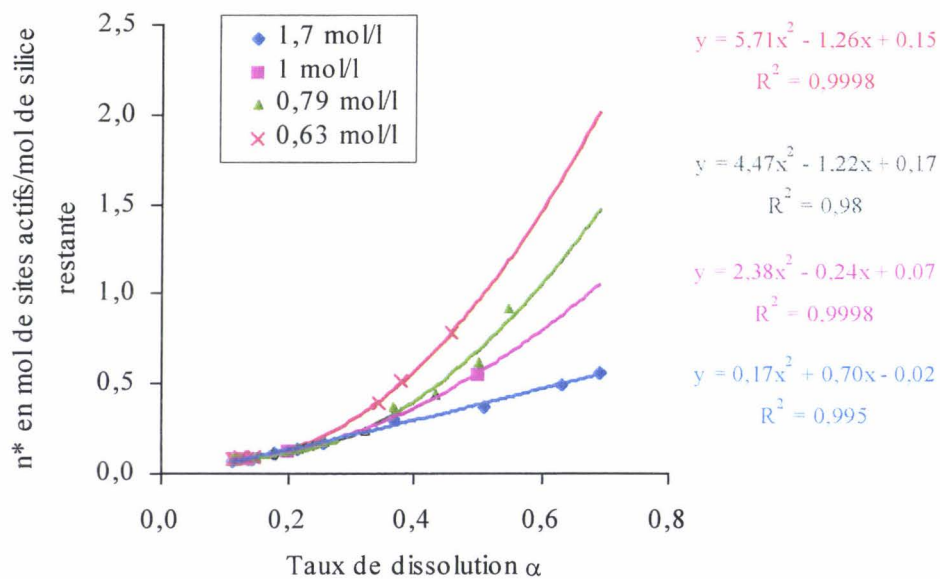


Figure 70 : Fraction molaire  $n^*$  de sites actifs par rapport à la silice restante en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

## **6.6. Conclusion.**

L'étude du milieu réactionnel, pour un granulat à 0/0,315 mm, suivant différentes molarités initiales de potasse  $M_0$  : 1,7 ; 1 ; 0,79 et 0,63 mol/l montre que la molarité de la phase liquide a une grande influence sur le mécanisme réactionnel de la réaction alcali-silice.

Le suivi du taux de silice dissoute  $\alpha$  montre que le temps d'amorçage de la réaction augmente et que la vitesse moyenne de dissolution  $d\alpha/dt$  et la quantité de silice dissoute  $\alpha_{\max}$  diminuent quand la molarité  $M_0$  décroît.

La silice dissoute se présente sous deux formes : soit précipitée en C-S-H et/ou C-K-S-H, soit restant en solution. Dans la gamme de molarité étudiée, la quantité de silice précipitée  $\alpha_{\text{C-S-H}}$  est du même ordre de grandeur et semblerait être limitée par un manque de chaux. En revanche, la teneur de la silice en solution  $\alpha_{\text{K-S-H}}$  est fonction de la molarité et décroît avec celle-ci. En fin de réaction les solutions sont saturées par rapport à la silice. La silice en solution se présente initialement sous forme de monomères  $Q_0$ . La majorité de la silice en solution reste en  $Q_0$  lors de l'avancement de la réaction, tandis que l'autre partie polymérise pour donner des oligomères  $Q_1$ ,  $Q_{2c}$  voire  $Q_2$ .

L'accroissement des fractions molaires de sites actifs  $n$  et  $n^*$  permet de constater que l'étape 1 de formation des sites actifs (équation 12) prévaut sur l'étape 2 de dissolution de ces sites (équations 14 et 15) avec l'avancement de la réaction alcali-silice. Pour la variable  $n^*$ , ce phénomène est d'autant plus marqué que la molarité initiale du milieu est faible.

Des modifications dans l'évolution de la fraction molaire  $n$  sont constatées pour les molarités très élevées : 1 et 1,7 mol/l. Ce résultat témoigne d'un changement de mécanisme réactionnel pour ces molarités. La détermination de la somme  $(\alpha + n)$  maximum traduit la fraction de tétraèdres de silice affecté par la réaction quand les sites actifs formés sont de type  $Q_3$ . Pour les molarités inférieures à 1 mol/l, la somme  $(\alpha + n)$  maximum est proche mais inférieure à 1. Ce résultat montre que la réaction dégrade très fortement la silice mais respecte un mécanisme conduisant à un site actif par tétraèdre de silice. Pour les molarités supérieures à 1 mol/l, la somme  $(\alpha + n)$  maximum est supérieure à 1. Ce résultat indique que nous avons

obligatoirement plus d'un site actif par tétraèdre de silice. Le mécanisme semble donc être modifié lorsque la molarité du milieu est très élevé.

Cette étude des taux d'avancement de la réaction  $\alpha$  et  $n$  en fonction de la molarité  $M_0$  de la potasse jointe aux résultats obtenus pour 0,1 mol/l montre le positionnement des essais de part et d'autre du pessimum de notre granulat. De 1,7 à 0,63 mol/l, le ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  est inférieur à 2,6, nous sommes à gauche du pessimum avec un excès d'alcalin face à la silice. A 0,1 mol/l, le ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  est égal à 16,7, nous sommes à droite du pessimum avec cette fois un excès de silice face aux alcalins.

# **CHAPITRE 7**

## **Evolution des propriétés physiques du granulat**

## **7.1. Introduction.**

L'étude de la réaction alcali-silice, au travers du milieu réactionnel modèle, nous a montré que le granulat subissait des réactions chimiques avec une création de sites actifs et une dissolution des tétraèdres de silice.

L'altération d'origine chimique du granulat n'est pas sans conséquence sur ses propriétés physiques. Nous tenterons de suivre leurs évolutions au travers trois axes :

- une étude pétrographique,
- une étude cristallographique,
- une étude densimétrique.

## **7.2. Etude pétrographique sur le granulat.**

L'étude pétrographique a pour but de déterminer les conséquences des dégradations que le granulat a subies afin de mieux comprendre le mécanisme d'attaque. Elle a été menée en collaboration avec H. Hornain et N. Rafaï du LERM et J. Dürr et L. Khouchaf du laboratoire d'analyse physique de l'Ecole des Mines de Douai.

Cette étude est réalisée sur des granulats extraits du milieu réactionnel à 0,79 mol/l (80°C et une granulométrie de 0,16/0,63 mm) pour différents temps de réaction : 14, 48 et 120 heures.

Dans un premier temps, l'observation est menée sur le granulat dans l'état 2 (§ 3.5.), c'est-à-dire dégagé des réactifs : potasse et chaux, et des produits de précipitation, suite à l'attaque acide. Nous identifions les marques d'altération du granulat par l'emploi de différentes techniques :

↳ nous commençons par une vision externe du granulat :

- examen au microscope électronique à balayage en fracture.

↳ nous poursuivons par une vision interne du granulat :

- examen sur lames minces au microscope optique en lumière transmise.
- examen sur sections polies au microscope optique en lumière réfléchie et au microscope électronique à balayage.

Dans un second temps, nous caractérisons les éléments chimiques présents dans le granulat. Pour ce faire, le granulat doit être à l'état 1 (§ 3.5.), c'est-à-dire non lavé à l'acide. Les mesures sont réalisées par :

- examen sur sections polies au microscope électronique à balayage couplé à un système d'analyse élémentaire.

### **7.2.1. Examen au microscope électronique à balayage en fracture.**

L'observation du granulat à l'état 2 en fracture au microscope électronique à balayage permet d'obtenir une première information sur l'aspect extérieur.

La photo (11) correspond au granulat naturel. Il est constitué de deux types de grains : ceux à aspect lisse, et ceux plus irréguliers. La surface du granulat irrégulier est agrandie en photo (12). Nous pouvons remarquer sur cette photo (12) la présence de quelques fines malgré la fraction granulométrique 0,16/0,63 mm. Ces fines de silice sont responsables du taux de dissolution initial  $\alpha_0$  ( $\alpha_0 = 0,01$  sur la figure 26).

Une observation générale du granulat attaqué durant 14 heures est marquée par l'apparition d'une petite proportion de grains partiellement dégradés. La photo (13) illustre la présence de grains partiellement dégradés avec ceux qui n'ont pas réagi. Le détail d'un granulat attaqué (photo 14) montre un aspect plus irrégulier que dans le cas du granulat naturel.

Après 48 heures de réaction, l'altération s'amplifie avec l'apparition de grains à la surface très perturbée. Un comportement hétérogène du granulat face à la réaction est marqué par la coexistence de grains partiellement ou peu attaqués et des grains très altérés comme le montre la photo (15). Le détail d'un granulat attaqué (photo 16) révèle une surface plus qu'irrégulière, comme rongée, avec l'ouverture d'une microporosité.

La photo (17) montre, à 120 heures de réaction, que l'intégralité du granulat est altérée avec des niveaux de dégradation très avancés. Les grains présentent un aspect rongée. Le détail d'un granulat fortement attaqué (photo 18) révèle une surface complètement délitée.



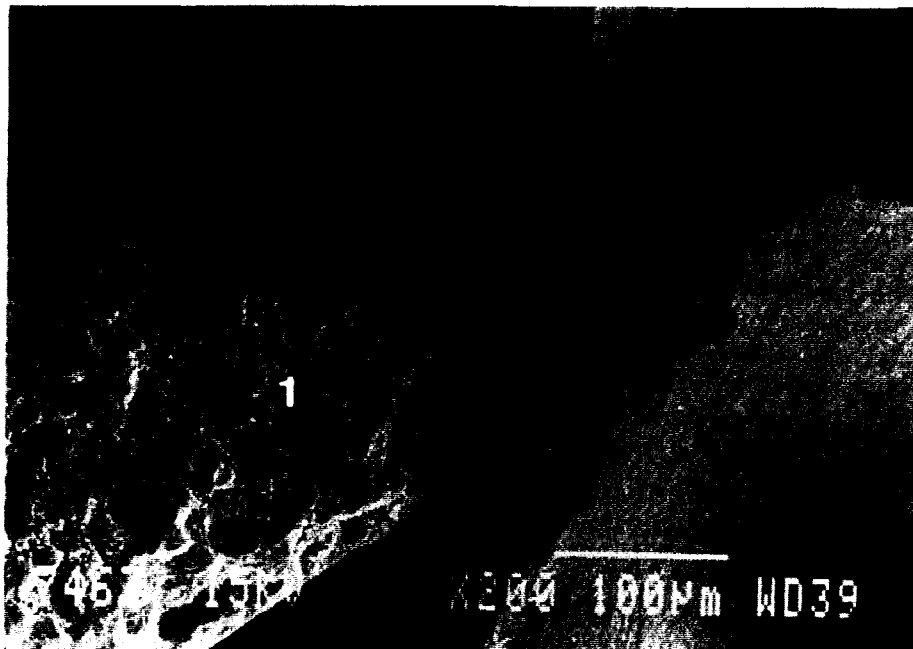


Photo 11 : Granulat naturel examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 100 $\mu$ m).

1 = granulat irrégulier ;

2 = granulat lisse.

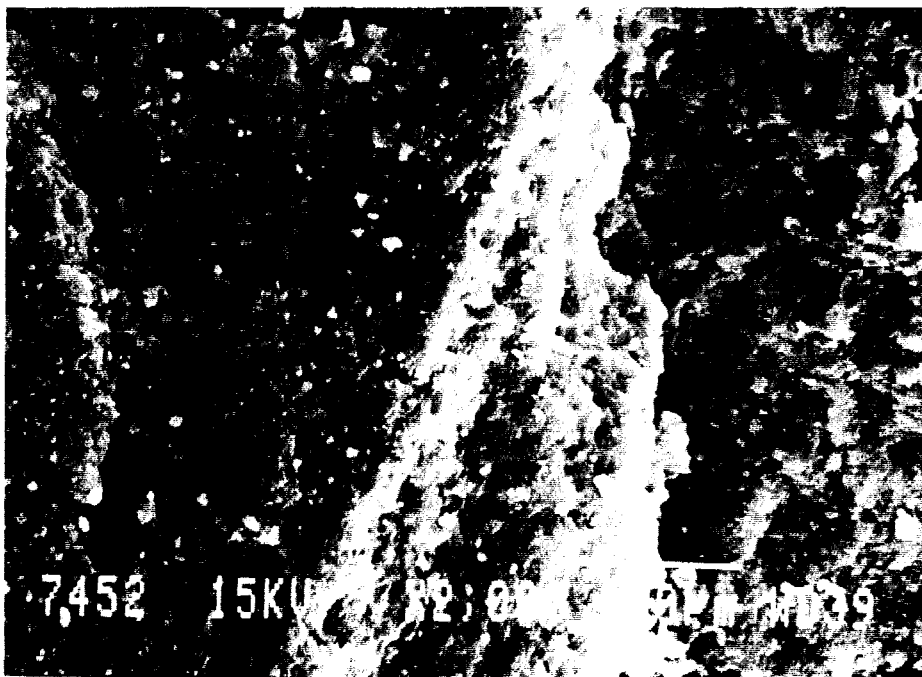


Photo 12 : Détail d'un granulat naturel microporeux examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 10 $\mu$ m).



Photo 13 : Granulat, dégradé durant 14 h, examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 100 $\mu$ m).

1 = granulat partiellement attaqué ;

2 = granulat pas attaqué.

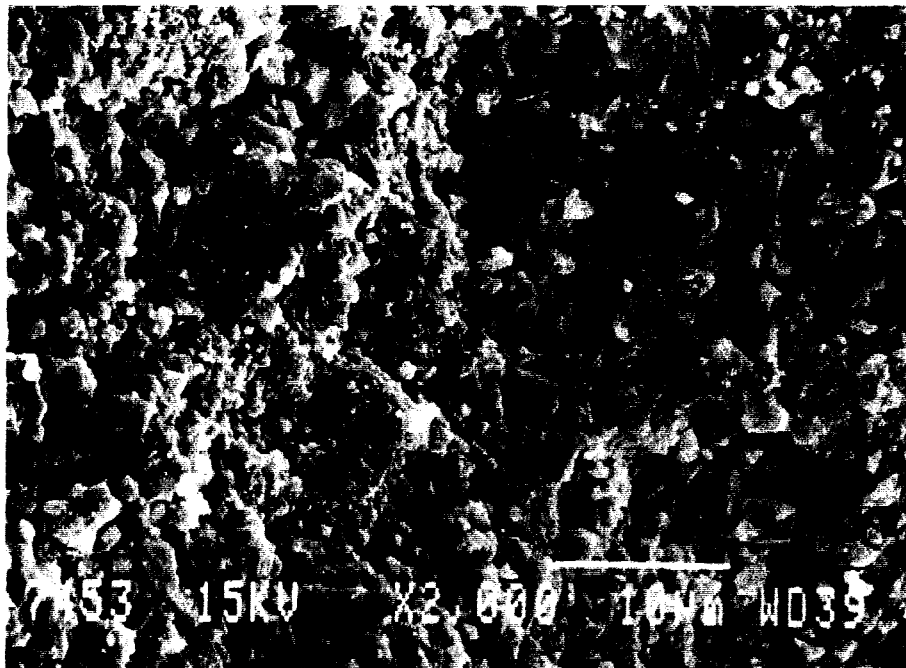


Photo 14 : Détail d'un granulat attaqué à 14 h examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 10 $\mu$ m).

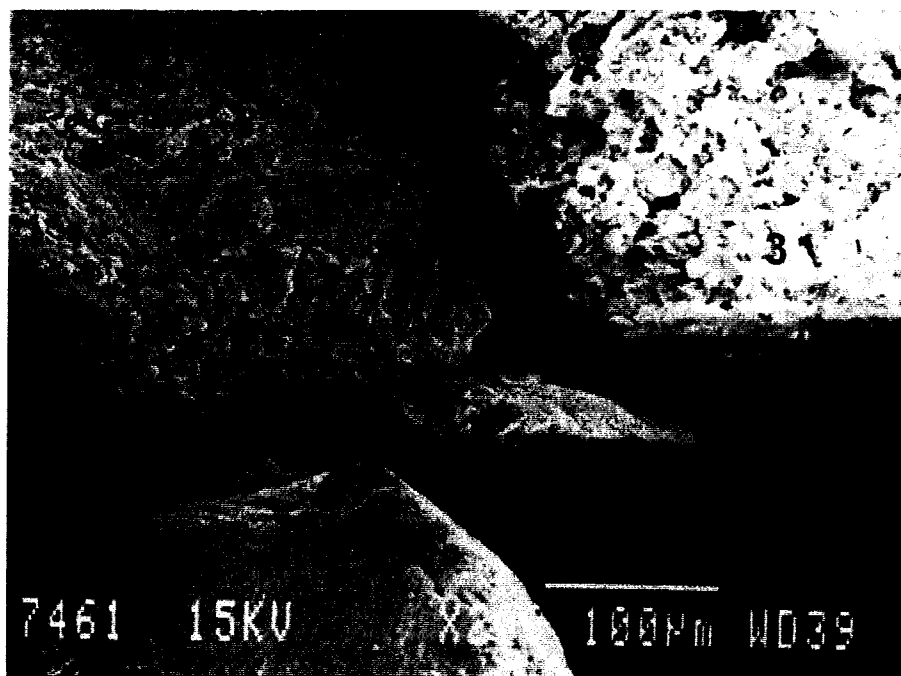


Photo 15 : Granulat, dégradé durant 48 h, examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 100µm).

1 = granulat partiellement attaqué sur sa partie supérieure;

2 = granulat peu attaqué ;

3 = granulat attaqué.

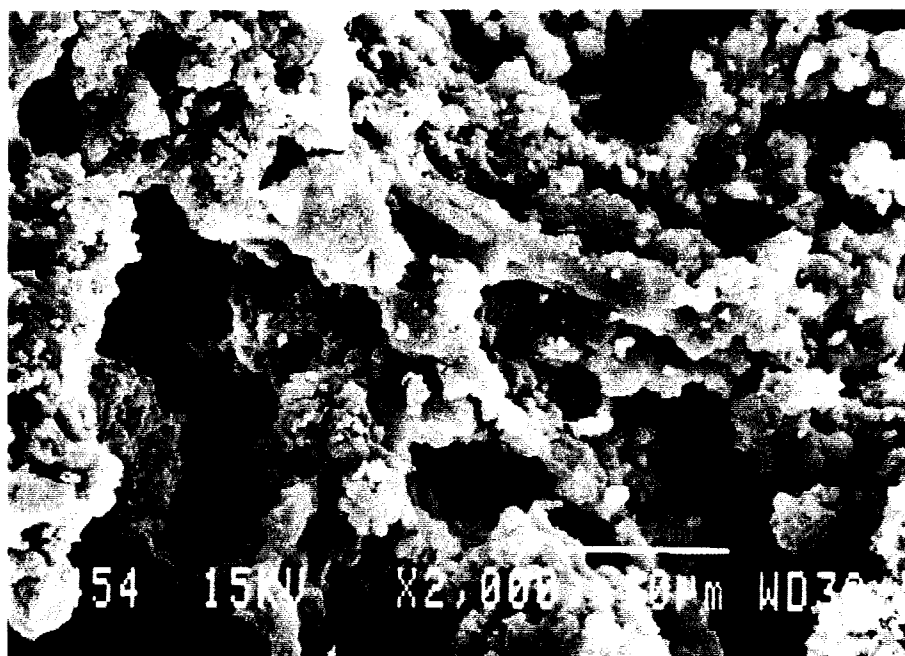


Photo 16 : Détail d'un granulat attaqué à 48 h examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 10µm).

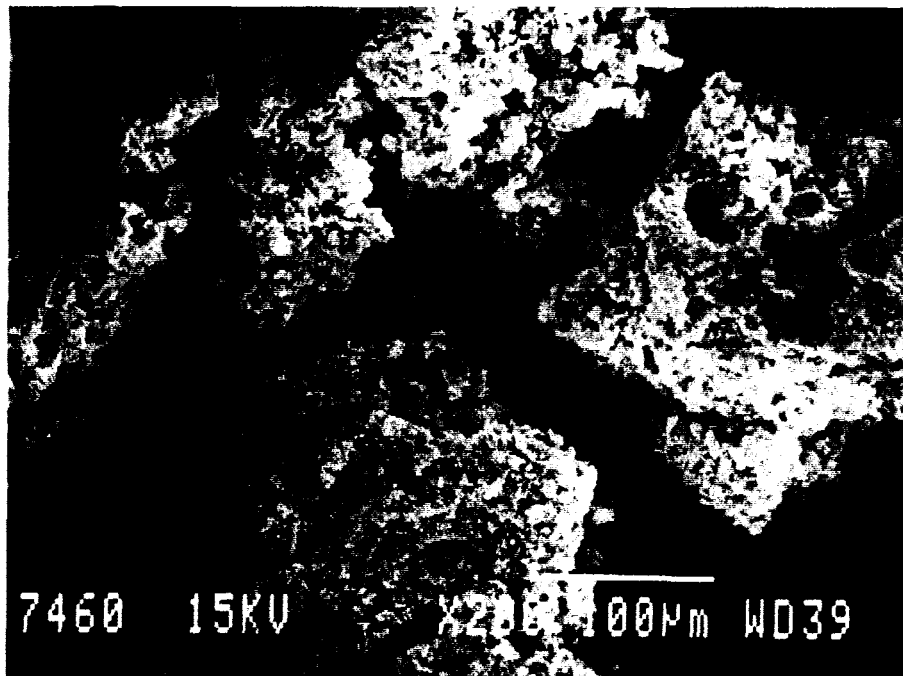


Photo 17 : Granulat, dégradé durant 120 h, examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 100µm).

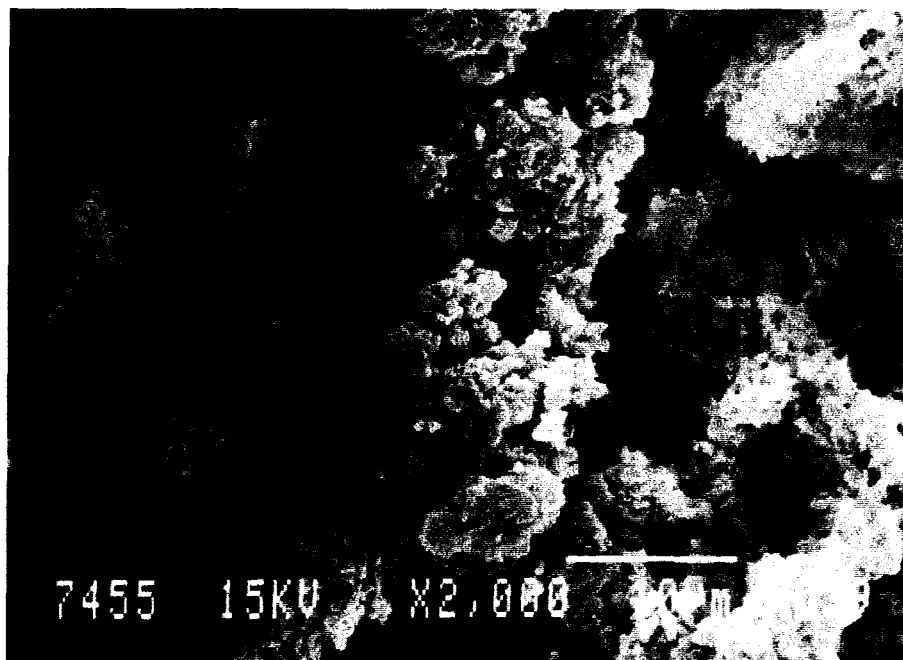


Photo 18 : Détail d'un granulat attaqué à 120 h examiné en fracture au microscope électronique à balayage (échelle 10µm).

L'observation du granulat en fracture au microscope électronique à balayage montre une altération de celui-ci avec l'avancement de la réaction. Cette altération se manifeste par le passage de grains lisses ou irréguliers initialement à des grains avec un faciès de plus en plus perturbé. Puis, ces grains présentent un aspect rongé, avec l'ouverture d'une microporosité, pour finir complètement délités. Une certaine hétérogénéité de comportement du granulat face à la réaction est constatée car tous les grains ne réagissent pas à la même vitesse lors de la dégradation. Ce constat est à rapprocher des observations menées dans le paragraphe (2.2.2.) sur la caractérisation du granulat montrant que celui-ci avait une certaine hétérogénéité de constitution.

Ces premiers résultats, montrant l'altération du granulat vue de l'extérieur, nous conduisent à poursuivre en étudiant cette fois l'intérieur du granulat. La réalisation de sections polies et de lames minces, observées par microscopie optique ou électronique à balayage, devrait nous permettre de déterminer si l'attaque des grains est concentrique ou non.

### **7.2.2. Examen sur lames minces au microscope optique en lumière transmise.**

Des lames minces sont réalisées à partir des granulats dans l'état 2. Elles sont examinées au microscope optique en lumière transmise polarisée et polarisée analysée. Ces observations permettent de suivre l'évolution au cœur des grains des minéraux constitutifs du granulat.

Les photos (19) et (20) montrent le granulat naturel. Les grains présentent des contours réguliers. Ces grains possèdent une constitution minéralogique hétérogène. La caractérisation du granulat effectuée dans le paragraphe (2.2.2.) révèle majoritairement de la silice micro à crypto cristalline (microquartz) et fibroradiaire (calcédoine). La couleur rouille observée dans certains grains de la photo (19) témoigne de la présence d'oxyde de fer.

Après 48 heures de réaction, le granulat est examiné. Des grains présentent des zones de pseudomorphose distinguées par les taches jaunâtres dans les grains sur la photo (21). Ces taches apparaissent sombres sur la photo (22) en lumière polarisée analysée et ce quelle que

soit l'orientation de la platine du microscope. Nous avons un début de transformation minéralogique de phases cristallines du granulats en phases amorphes. Il est important de remarquer que ces taches sont présentes au cœur des grains et non pas seulement en périphérie.

Toutefois, l'observation globale de la lame mince indique que la proportion des grains présentant un faciès altéré est inférieure à celle des grains qui n'ont pas réagi. Ce résultat traduit le comportement hétérogène de notre granulats face à la réaction.

Le contour des grains est bien visible et reste globalement régulier, en revanche, de nombreux grains possèdent une taille inférieure à celle du granulats à l'état initial.

Les photos (23) et (24) présentent le granulats après 120 heures de réaction. Une observation globale de la lame mince à ce stade montre une très large majorité de grains altérés. La pseudomorphose dans les grains se traduisant par des taches jaunâtres dans la photo (21) en lumière polarisée apparaît principalement sous des taches sombres dans la photo (23). De plus, en lumière polarisée analysée sur la photo (24), ces grains restent opaques quelle que soit l'orientation de la platine du microscope. Ces changements de caractéristiques optiques indiquent une « amorphisation » du granulats. L'altération très marquée subie par le granulats transforme la minéralogie de celui-ci. Cette altération se fait au cœur du granulats. A cela s'ajoute une très nette diminution de la taille des grains présentant un contour irrégulier. Là encore, nous pouvons remarquer le comportement hétérogène du granulats face à la réaction car quelques grains partiellement dégradés demeurent.

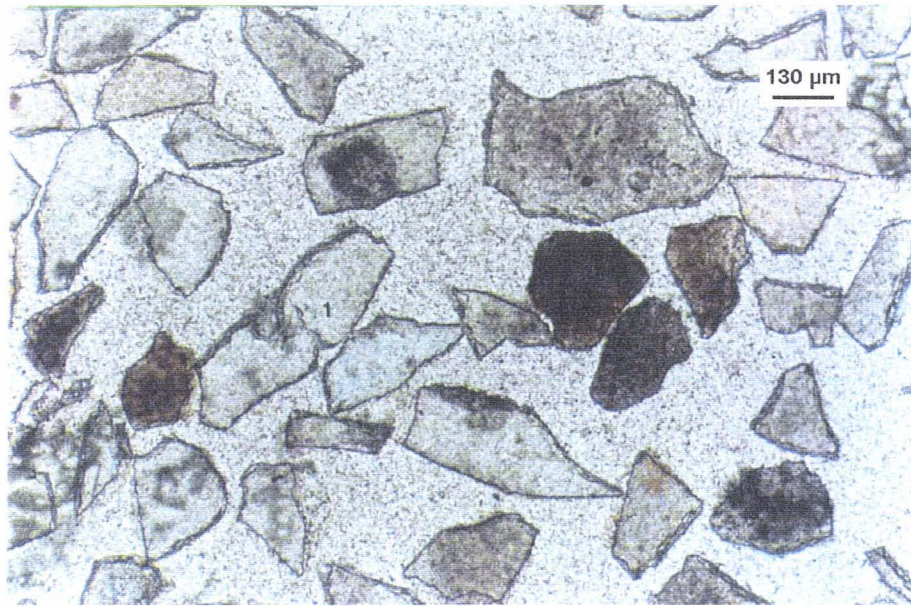


Photo 19 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée.

1 : granulat à l'état initial.

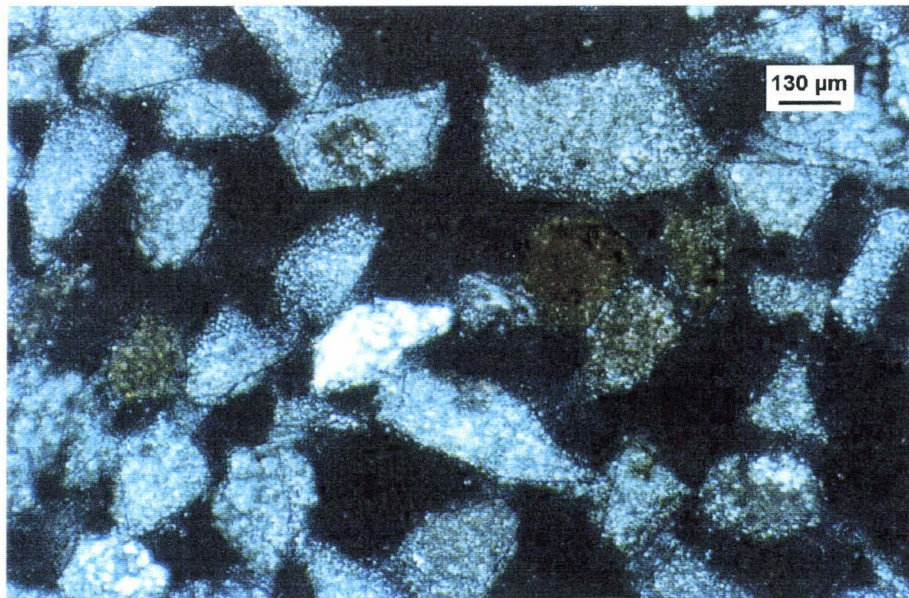


Photo 20 : Lame mince du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée.

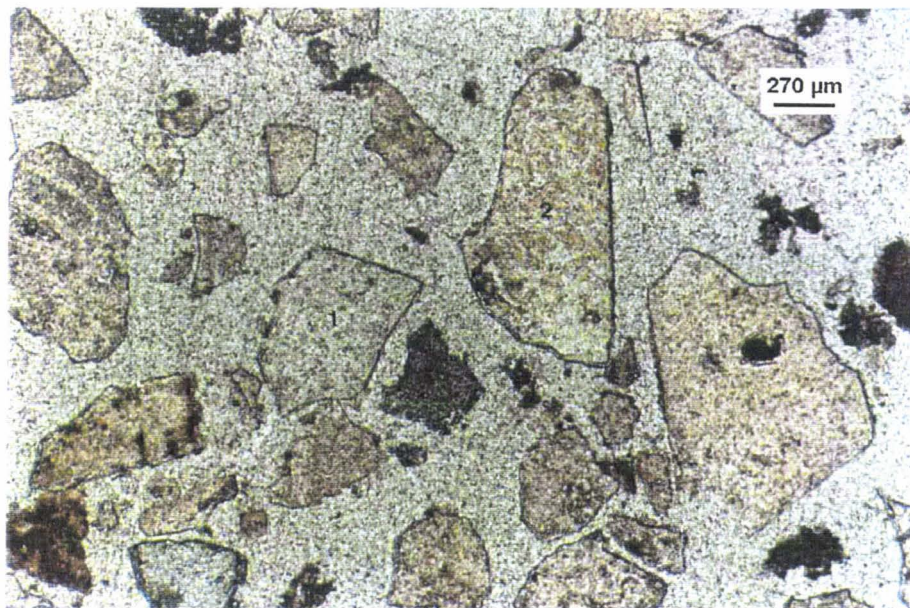


Photo 21 : Lame mince du granulat dégradé durant 48 heures examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée.

1 : granulat n'ayant pas réagi ;

2 : granulat ayant réagi.

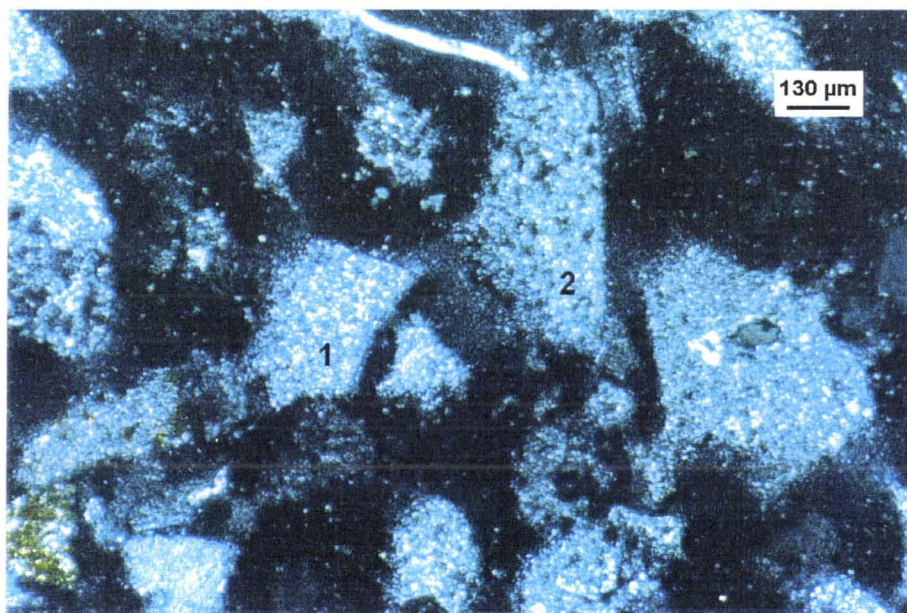


Photo 22 : Lame mince du granulat dégradé durant 48 heures examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée.

1 : granulat n'ayant pas réagi ;

2 : granulat ayant réagi.



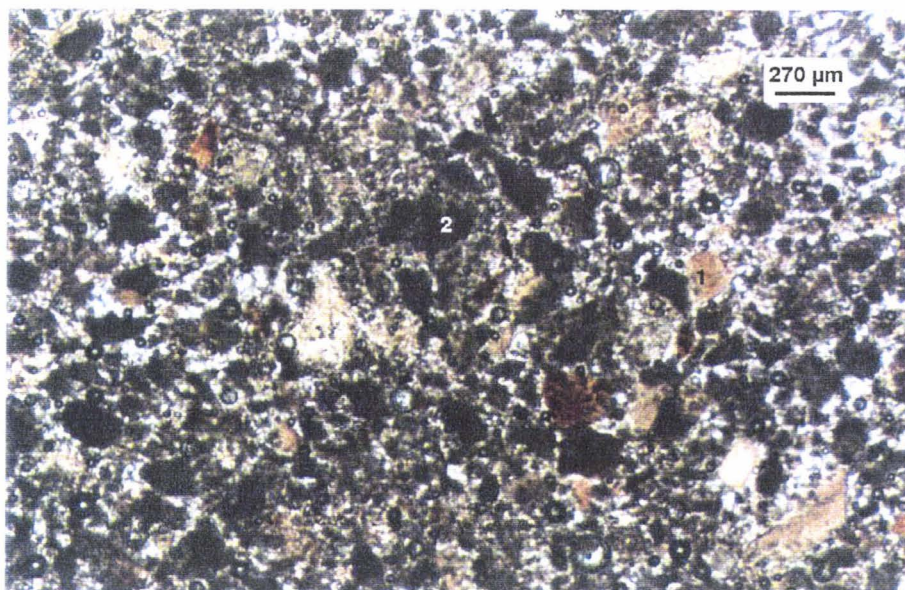


Photo 23 : Lame mince du granulat dégradé durant 120 heures examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée.

- 1 : granulat ayant peu réagi ;
- 2 : granulat ayant fortement réagi.

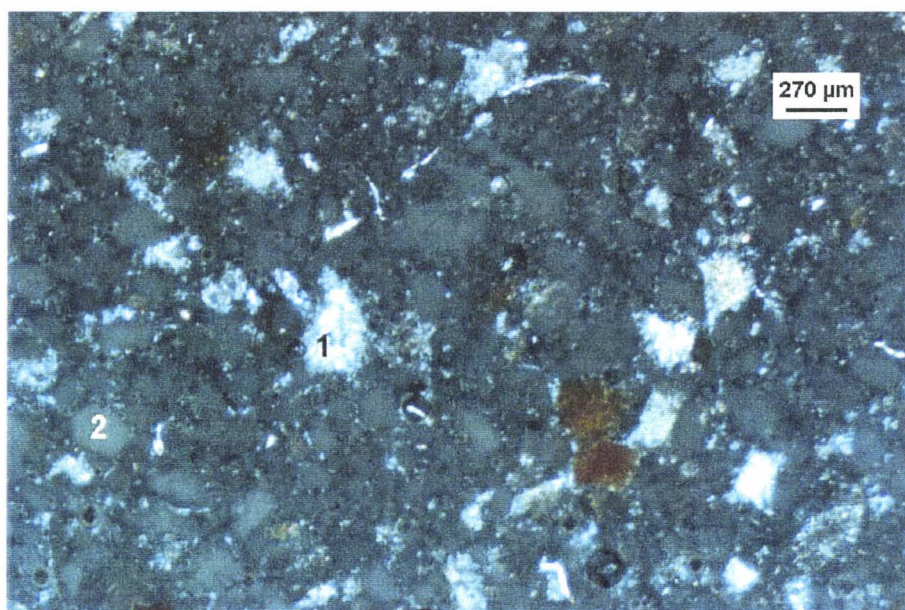


Photo 24 : Lame mince du granulat dégradé durant 120 heures examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée.

- 1 : granulat ayant peu réagi ;
- 2 : granulat ayant fortement réagi.

### **7.2.3. Examen sur sections polies au microscope optique en lumière réfléchie.**

Après l'observation de l'altération au sein du granulat révélée sur les lames minces, des sections polies sont réalisées, toujours sur des granulats à l'état 2. Les sections polies sont examinées au microscope optique en lumière réfléchie.

Le granulat naturel (photo 25) présente globalement des grains aux contours réguliers et d'un aspect lisse. Toutefois, certains ont un aspect légèrement moucheté, d'autres présentent un faïençage ou des fissures qui peuvent être naturels ou liés à la préparation du granulat. En effet, le granulat est broyé afin d'obtenir la coupe granulométrique 0,16/0,63 mm étudiée. Il est à noter que la photo (25) présente des craquelures qui ont pour origine la résine.

La photo (26) montre le granulat après 14 heures de réaction. Les grains conservent leur taille et leur contour régulier comme à l'état initial. En revanche, de nombreux grains présentent un faciès granuleux, plus foncé assimilable à des zones de pseudomorphose. L'agrandissement de l'un de ces grains, illustré photo (27), révèle un aspect « peau d'orange » témoin d'une altération du grain. Cette altération se fait sur tout ou partie du grain. La section polie (photo 26) a subi un léger traitement à l'acide nitrique afin de mieux révéler le phénomène observé.

Le granulat après 48 heures de réaction est présenté par la photo (28). Une observation globale de la section polie révèle que tous les grains ont un faciès granuleux. Un certain nombre de ces grains présente une réduction de leur taille et un contour irrégulier. Ces observations montrent une amplification de l'altération du granulat qui se fait à cœur du grain.

La photo (29) montre le granulat après 120 heures de réaction. Tous les grains observés ont un faciès granuleux qui recouvre l'intégralité du grain. Leurs tailles ont très nettement diminué et leurs contours sont très irréguliers. L'altération atteinte par le granulat est alors très importante. Seuls quelques grains semblent avoir moins réagi et conservent un contour relativement régulier témoignant une nouvelle fois du comportement hétérogène du granulat face à la réaction.



Photo 25 : Section polie du granulat naturel examinée au microscope optique en lumière réfléchie.

- 1 : granulat faïencé ;
- 2 : fissures sub-parallèle à la surface ;
- 3 : granulat légèrement moucheté.

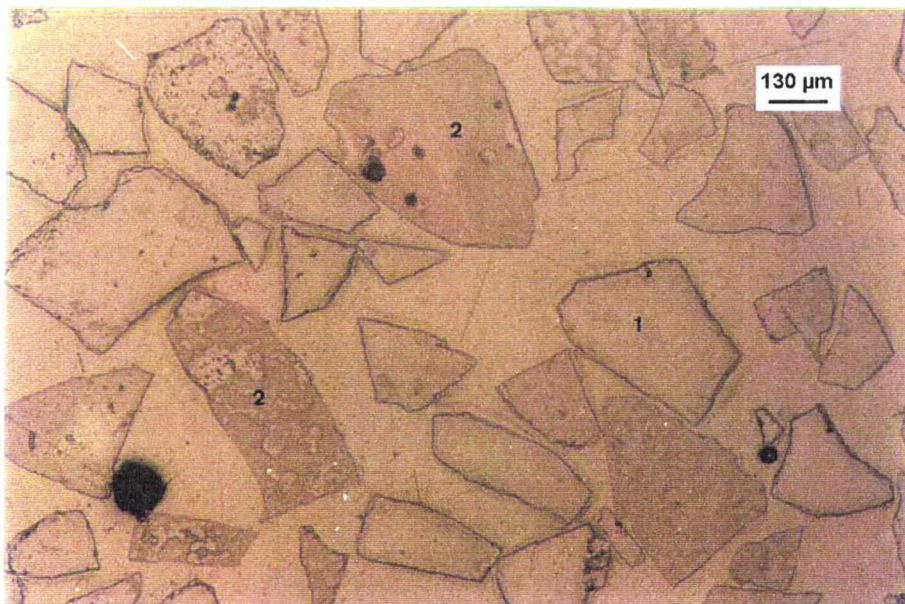


Photo 26 : Section polie du granulat dégradé durant 14 heures examinée au microscope optique en lumière réfléchie.

- 1 : granulat ayant peu réagi ;
- 2 : granulat ayant réagi.

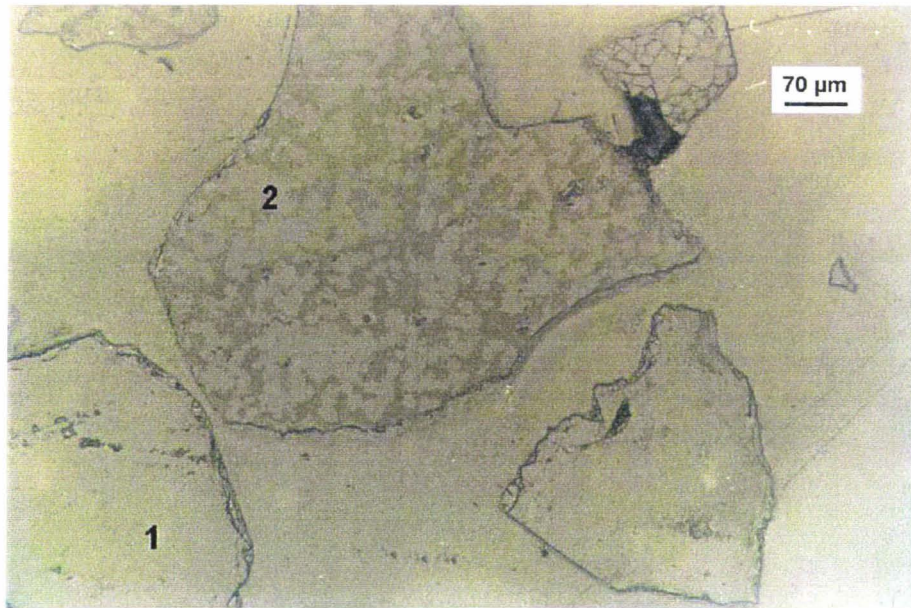


Photo 27 : Agrandissement du granulat dégradé durant 14 heures d'une section polie examinée au microscope optique en lumière réfléchie.

1 : granulat n'ayant pas réagi ;

2 : granulat ayant réagi.

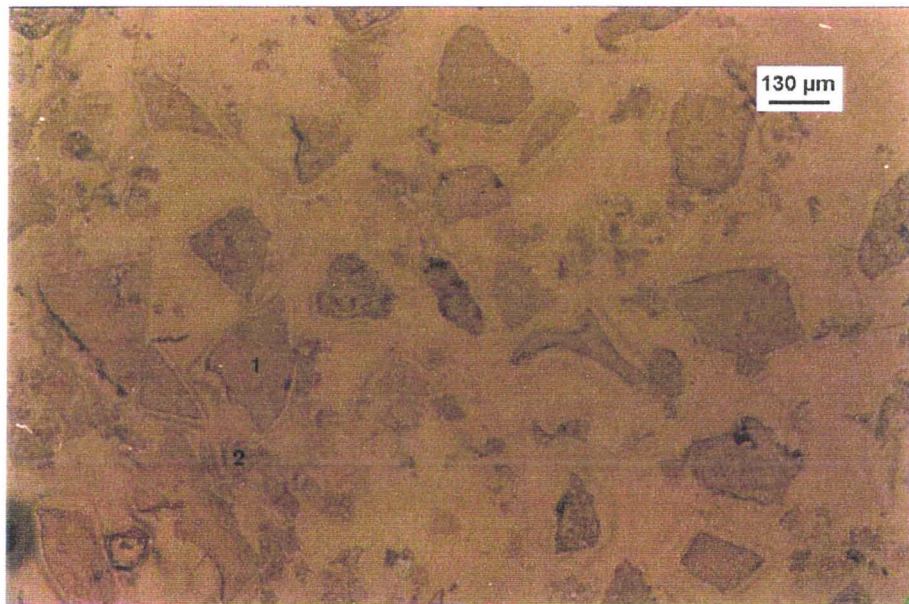


Photo 28 : Section polie du granulat dégradé durant 48 heures examinée au microscope optique en lumière réfléchie.

1 : granulat ayant réagi ;

2 : granulat ayant fortement réagi.

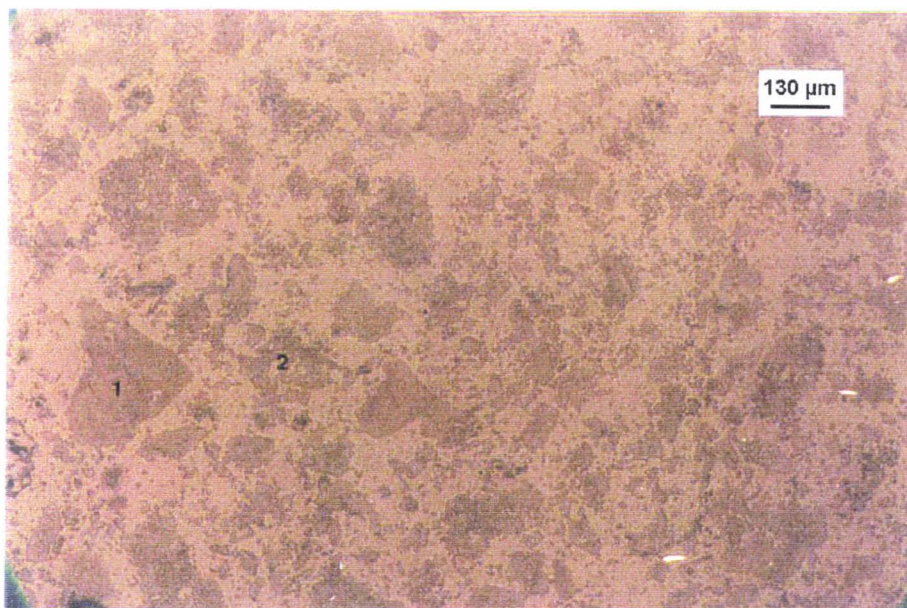


Photo 29 : Section polie du granulat dégradé durant 120 heures examinée au microscope optique en lumière réfléchi.

1 : granulat ayant réagi ;

2 : granulat ayant fortement réagi.

#### **7.2.4. Examen sur sections polies au microscope électronique à balayage.**

Les sections polies peuvent être observées par une autre technique : le microscope électronique à balayage. Nous reprenons les grains représentatifs des différents stades de dégradation afin d'affiner l'observation de leur faciès caractéristique.

La photo (30) reprend un granulat naturel. Il présente un aspect lisse et homogène avec un contour régulier. Certains grains comportent des fissures pouvant être naturelles ou liées à la préparation du granulat.

Après 14 heures de réaction, une observation globale de la section polie montre la coexistence de grains d'aspects différents comme l'illustre la photo (31). Les uns ont un aspect uniforme comme le granulat naturel. Les autres ont un faciès granuleux qui apparaît en plus foncé recouvrant l'intégralité du grain. Ces zones de pseudomorphose peuvent aussi ne recouvrir que partiellement le grain à cette échéance, comme le révèle la photo (32). Ces observations confirment le comportement hétérogène du granulat face à la réaction.

Le granulat, après 48 heures de réaction, présente une figure d'attaque sur tous ses grains. L'observation de la photo (33) montre un grain avec un faciès granuleux du type « peau d'orange » témoignant qu'il a réagi et un second avec un aspect beaucoup plus rongé qui a fortement réagi. L'altération se fait à cœur du grain et non pas seulement à la périphérie.

L'observation globale de la section polie, après 120 heures de réaction, montre des grains délités avec des contours totalement irréguliers à quelques exceptions près (photo 34). La réduction de la taille des granulats est très importante. Et dans bon nombre de cas, nous ne pouvons plus parler de granulat mais de squelette résiduel comme l'illustre la photo (35). Le niveau d'altération atteint est très élevé.

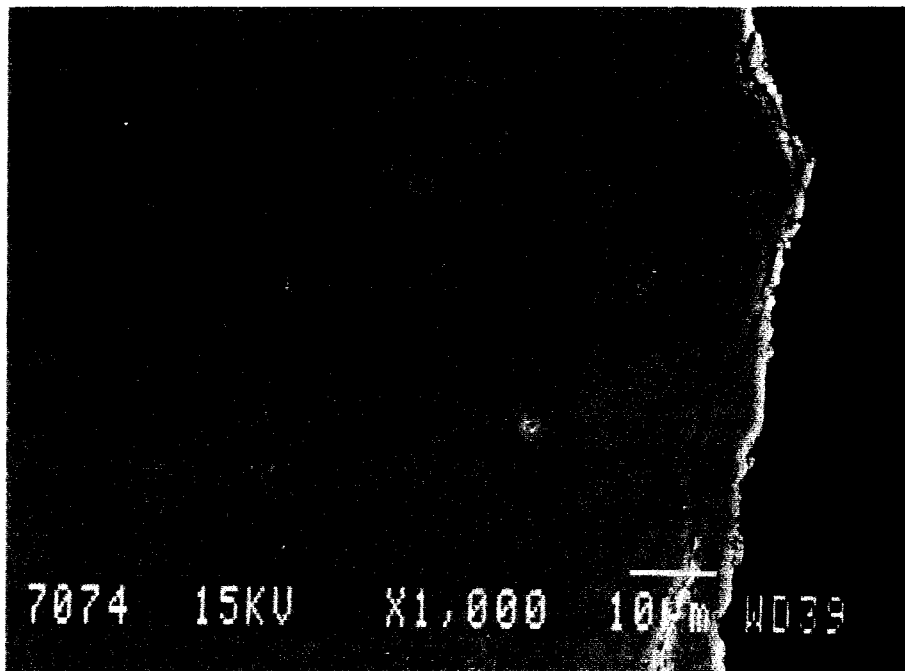


Photo 30 : Détail d'un granulat naturel examiné sur section polie au microscope électronique à balayage (échelle 10 $\mu$ m).

- 1 : fissures sub-parallèle à la surface ;
- 2 : granulat n'ayant pas réagi.

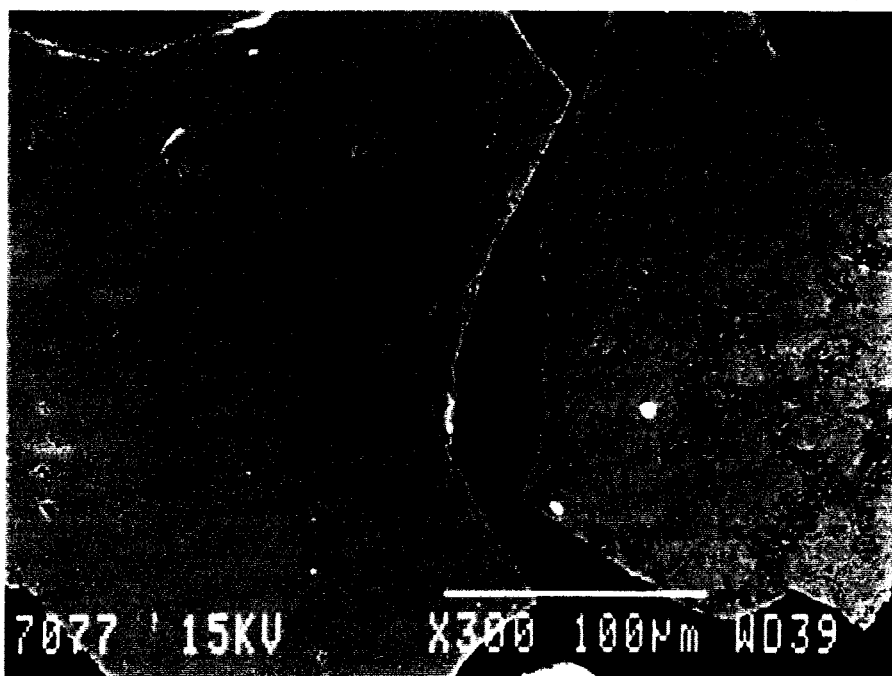


Photo 31 : Granulat dégradé durant 14 heures examiné sur section polie au microscope électronique à balayage (échelle 100µm).

- 1 : granulat ayant réagi ;
- 2 : granulat n'ayant pas réagi.

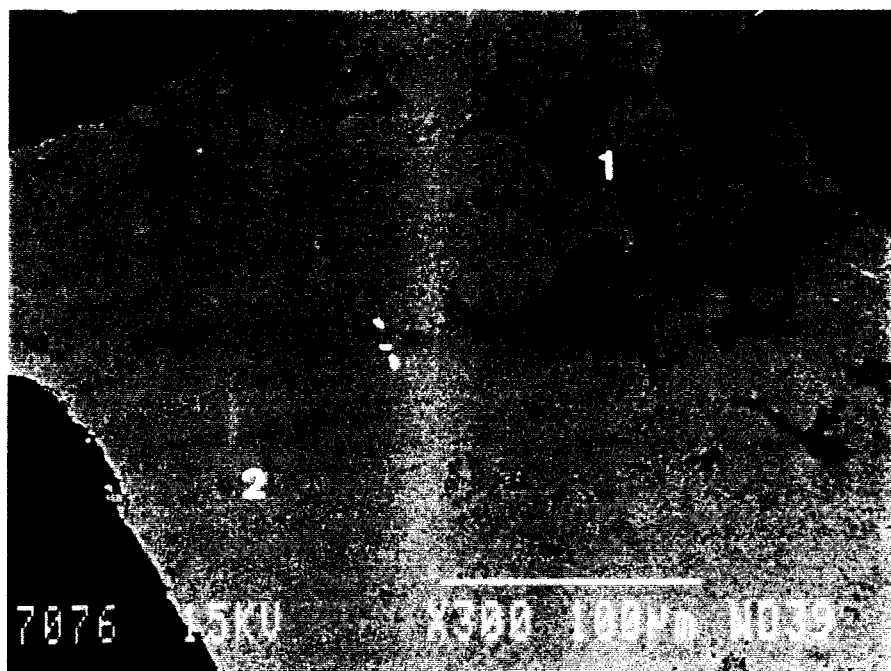


Photo 32 : Granulat dégradé durant 14 heures examiné sur section polie au microscope électronique à balayage (échelle 100µm).

- 1 : zone ayant réagi ;
- 2 : zone n'ayant pas réagi.

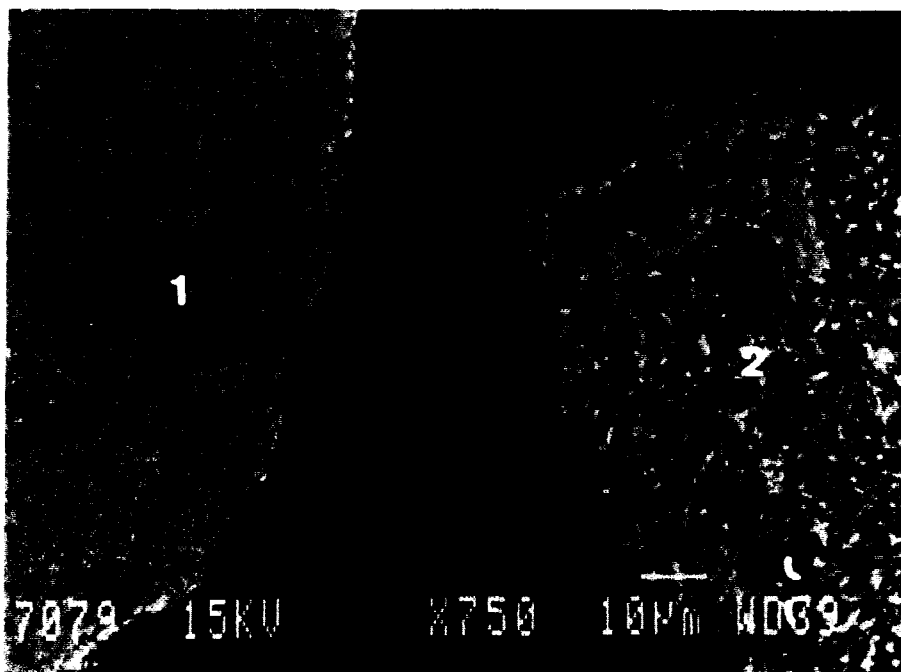


Photo 33 : Détail d'un granulat dégradé durant 48 heures examiné sur section polie au microscope électronique à balayage (échelle 10 $\mu$ m).

- 1 : granulat ayant réagi ;
- 2 : granulat ayant fortement réagi.

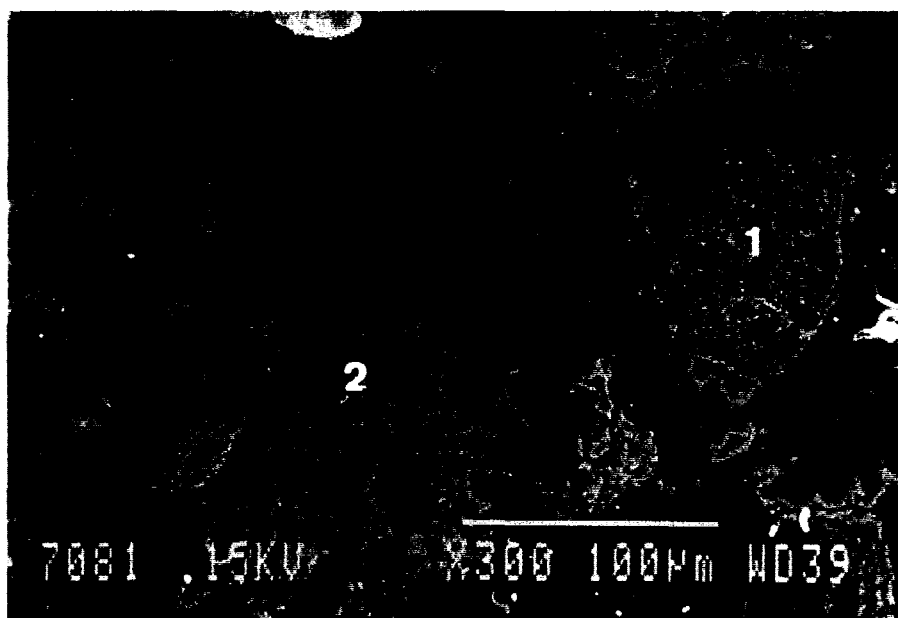


Photo 34 : Granulat dégradé durant 120 heures examiné sur section polie au microscope électronique à balayage (échelle 100 $\mu$ m).

- 1 : granulat ayant fortement réagi ;
- 2 : granulat ayant très fortement réagi.



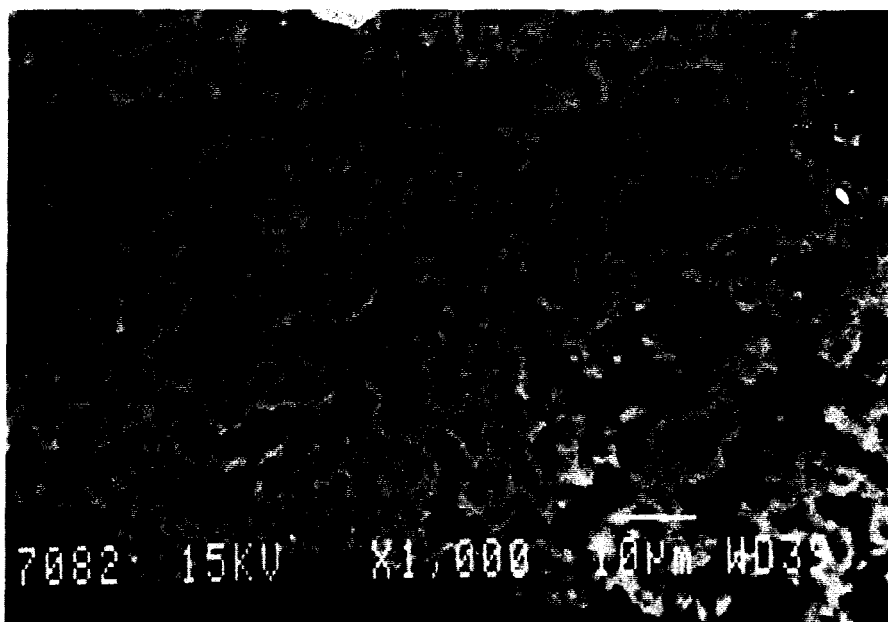


Photo 35 : Détail d'un granulat dégradé durant 120 heures examiné sur section polie au microscope électronique à balayage (échelle 10µm).

### **7.2.5. Synthèse des observations microscopiques à l'état 2.**

L'examen du granulat naturel et à différents stades de dégradation sur lames minces et sections polies au microscope optique et électronique a mis en évidence des figures d'attaque caractérisant l'évolution de l'altération. Toutefois, cette mise en évidence est plus ou moins marquée selon les techniques utilisées. Il est donc important d'utiliser la complémentarité de ces techniques afin d'avoir une bonne vision des phénomènes.

L'ensemble de ces techniques a montré que le granulat naturel était constitué de grains d'un aspect lisse voire homogène, parfois un peu moucheté, aux contours globalement réguliers. Certains grains présentent des fissures qui peuvent être naturelles ou liées à la préparation du granulat pour atteindre la courbe granulométrique étudiée.

Lorsque la réaction débute, une proportion minoritaire de grains présente des taches sombres donnant un aspect granuleux qui recouvre tout ou partie du grain. Ces zones de pseudomorphose témoignent d'un premier niveau d'attaque. Toutefois, le granulat conserve sa taille ainsi que des contours assez réguliers.

Avec l'avancement de la réaction, la proportion de grains présentant un faciès granuleux et foncé augmente fortement. Cependant les grains peuvent avoir un niveau

d'altération différent allant d'un faciès avec quelques taches sombres à un aspect rongé. Ces observations illustrent le comportement hétérogène du granulat face à la réaction. La taille des grains commence à diminuer et leurs contours deviennent irréguliers.

En fin de réaction, l'intégralité du granulat est touché et des grains peuvent atteindre un état de délitement très avancé. Leurs contours sont très irréguliers à quelques exceptions près et leurs tailles ont très nettement chuté, quand il ne reste pas tout simplement un squelette résiduel. Les zones de pseudomorphose représentées par les zones sombres, recouvrant la presque totalité des grains, restent opaques quelle que soit l'orientation de la platine lors de l'observation sur lame mince examinée au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée. Ce phénomène traduit bien une transformation minéralogique avec une « amorphisation » des structures cristallisées.

L'ensemble de ces observations montre que les figures d'attaque recouvrent le granulat. L'altération se fait bien à cœur du grain et non pas seulement à sa périphérie. Donc l'attaque de notre granulat n'est pas concentrique. La nanoporosité du granulat permet la diffusion des réactifs (ions hydroxydes et alcalins) au cœur de celui-ci facilitée ensuite par l'ouverture de la porosité due à la réaction.

Nous constatons une absence de fissuration interne contrairement à ce qui est observé couramment dans les matrices bétons avec des granulats de type silex.

Tous ces examens sont réalisés sur le granulat dans son état 2, c'est-à-dire extrait de son milieu réactionnel par attaque acide, pour éliminer les réactifs et les produits de précipitation. Ce lavage à l'acide empêche toute mesure en microanalyse par spectrométrie X lors de l'examen des sections polies au microscope électronique à balayage. En effet, des éléments chimiques pouvant se trouver au sein du granulat sont éliminés. C'est pourquoi, une étude complémentaire a été réalisée à partir de granulat dans l'état 1, c'est-à-dire sans lavage à l'acide, pour tenter d'identifier les éléments chimiques qui se sont introduits dans le granulat.

### **7.2.6. Examen sur sections polies au microscope électronique à balayage couplé à un système d'analyse élémentaire.**

L'altération des granulats se fait à cœur. Les trois principaux éléments mis en jeu dans la réaction sont le silicium, le calcium et le potassium. La détermination de leur teneur au sein des grains nécessite la réalisation de sections polies sur des granulats dans l'état 1 (§ 3.5.), c'est-à-dire sans éliminer les réactifs et les produits de précipitation contenus dans le milieu réactionnel modèle. Pour cela, la phase solide du milieu réactionnel est récupérée par filtration sous vide, à l'aide de filtres rapides bande noire Schleicher & Schuell, et un lavage avec 100 ml d'éthanol. L'échantillon sur filtre est ensuite séché à l'acétone et à l'éther suivi d'un passage en dessiccateur durant 20 heures. Les sections polies sont examinées au microscope électronique à balayage et au microscope électronique à balayage environnemental tous deux associés à un système de microanalyse par spectrométrie des rayons X à dispersion d'énergie.

La photo (36) montre un échantillon brut du granulat à l'état 1 après 14 heures de réaction observé au microscope électronique à balayage en fracture. Le granulat est recouvert des produits de précipitation que sont les C-S-H et/ou les C-K-S-H et des réactifs comme la chaux mais aussi la potasse qui n'a pas été éliminé lors du lavage à l'éthanol et qui précipite lors du séchage.

L'observation des sections polies, notamment photo (37), permet d'identifier le granulat mais aussi autour des grains la présence de précipités (C-S-H et/ou C-K-S-H), de chaux et de potasse résiduelle.

L'observation globale de la section polie du granulat après 14 heures de réaction présente des grains en majorité peu ou pas altérés comme le montre la photo (37) et des grains altérés observés photo (38). Ces derniers ont un faciès granuleux qui apparaît en plus foncé.

La réalisation de profils par microanalyse sur un granulat, dégradé durant 14 heures, qui a peu réagi (photo 39) montre qu'au sein du grain la teneur en calcium est nulle et celle du potassium est très faible. A la surface du grain, la teneur en silicium chute puisque nous quittons le granulat et une faible quantité de calcium et de potassium est détectée.

En revanche, nous observons à la même échéance des granulats altérés (photo 40) pour lesquels nous détectons la présence de potassium lorsque le tracé de la microsonde traverse les zones de pseudomorphose, apparaissant en foncées au sein du grain. La quantité de calcium reste nulle dans le grain. Ce constat tend à montrer que les ions potassium peuvent diffuser avec les ions hydroxyles au cœur des grains au travers de la nanoporosité, ce qui n'est pas le cas des ions calcium. Les granulats « moyennement » altérés ne comportent à cœur que du potassium et de la silice. Les ions potassium neutralisent les sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  présents dans les zones altérées ainsi que la silice dissoute pour former des K-S. En effet, ces K-S sont des anions siliceux issus de la dissolution de la silice avec comme contre ion le potassium. La préparation des échantillons précipite ces K-S qui sont à l'image de la solution interstitielle du grain. Hors du granulat, la présence de silicium, de calcium et de potassium révèle les produits de précipitation (C-S-H et/ou C-K-S-H) et les réactifs (chaux et potasse) dans le milieu réactionnel.

L'observation d'un autre granulat dégradé durant 14 heures (photo 41) aboutit aux mêmes constatations. Le suivi du profil des éléments chimiques (figure 72) indique que le calcium n'est pas présent dans le grain. Le potassium est très faible mais une légère augmentation est observée dans la zone altérée marquée par un trait noir sur la photo (41). En dehors du grain, les pics au niveau du calcium et du potassium traduisent la présence des réactifs (la chaux et la potasse) ainsi que des produits de précipitation (C-S-H et/ou C-K-S-H) lors de l'apparition de petits pics de silicium.

Le phénomène de dégradation du granulat observé est amplifié après 48 heures de réaction. Le granulat altéré de la photo (42) comporte deux niveaux de dégradation. L'un moyennement altéré montre la présence de potassium dans les zones granuleuses du type « peau d'orange » au sein du grain mais pas de calcium. L'autre plus fortement altéré avec les zones plus foncées proche de la surface, révèle une teneur élevée en potassium mais surtout en calcium. La valeur du silicium a chuté mais reste encore importante. L'altération progressant, le calcium commence à diffuser dans le granulat.

Dans le cas d'un granulat fortement altéré (photo 43), la teneur en calcium et en potassium est élevée même à cœur du grain. La valeur du silicium est importante mais diminue sur les zones les plus dégradées. Le niveau d'altération atteint a créé des fissures au

sein du grain. L'analyse dans les fissures montre que celles-ci sont remplies de réactifs et de précipités, vu les teneurs très élevées en calcium, potassium et la présence de silicium. L'ouverture de la porosité et l'apparition de fissures créent de véritables canaux permettant aux ions calcium de diffuser au travers du grain. Le calcium peut ainsi participer à la neutralisation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et à la précipitation de la silice dissoute à cœur du grain.

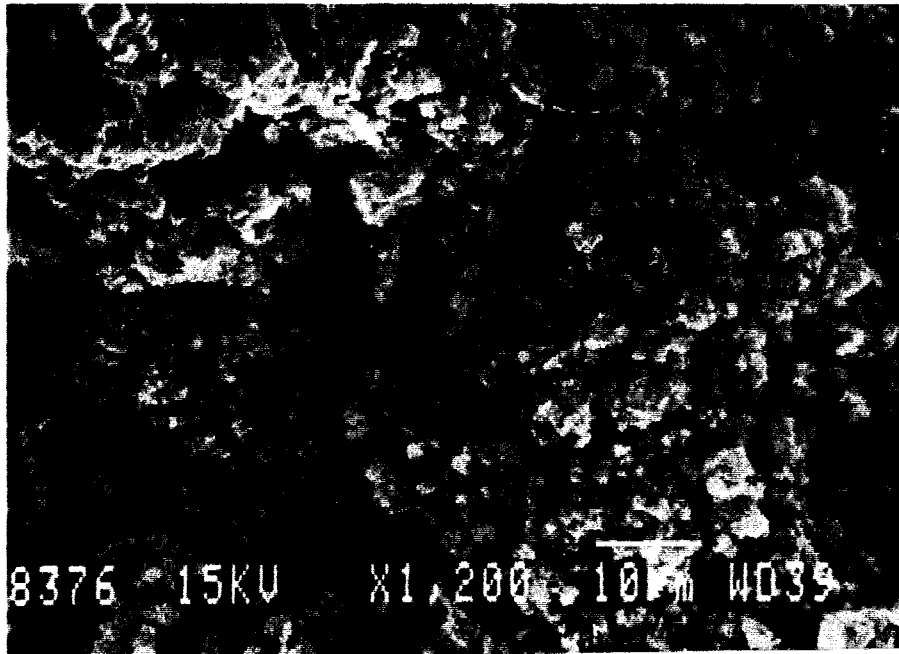


Photo 36 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 14 h, observé au microscope électronique à balayage en fracture (échelle 10  $\mu\text{m}$ ).

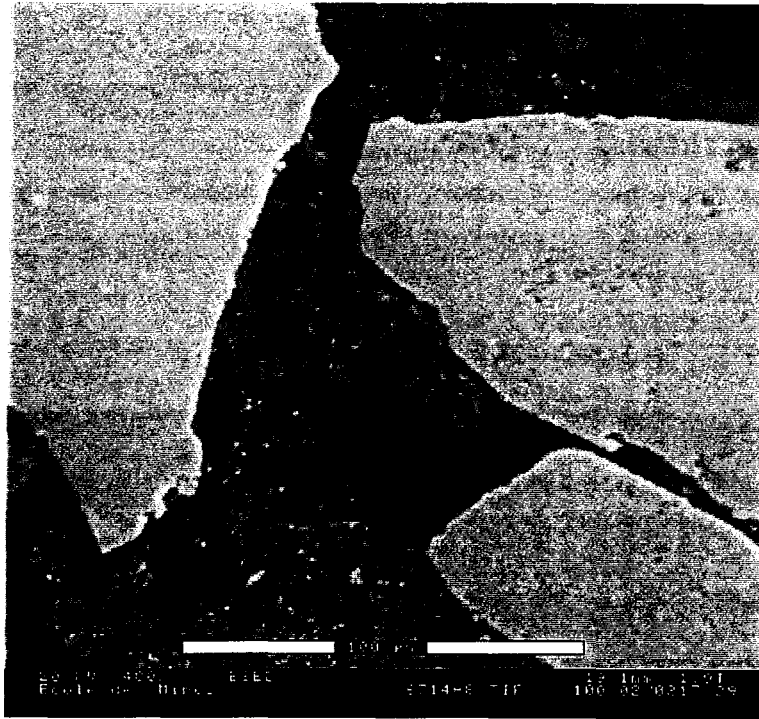


Photo 37 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 14 h, examiné sur section polie au microscope électronique à balayage environnemental.

Vision de grains pas altérés.

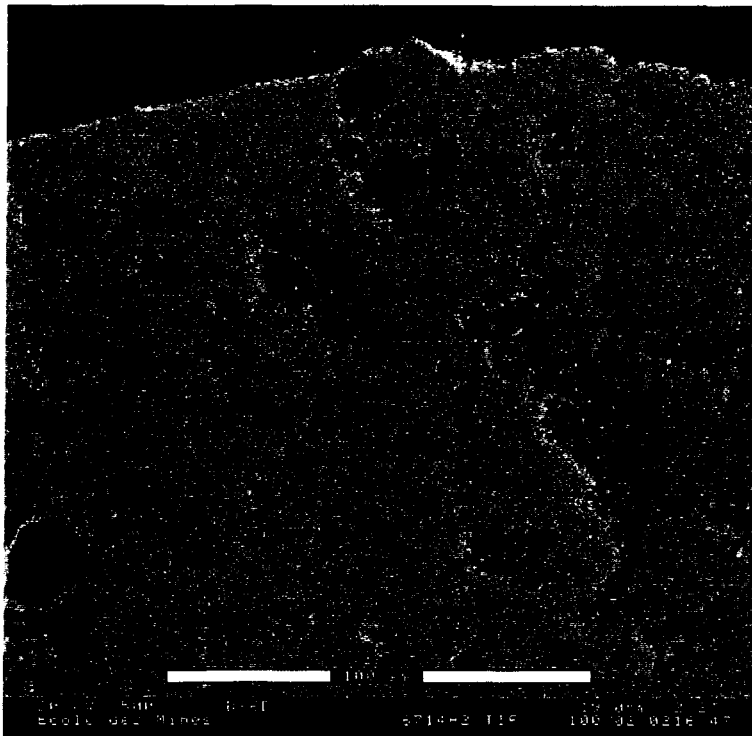


Photo 38 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 14 h, examiné sur section polie au microscope électronique à balayage environnemental.

Vision d'un grain altéré.

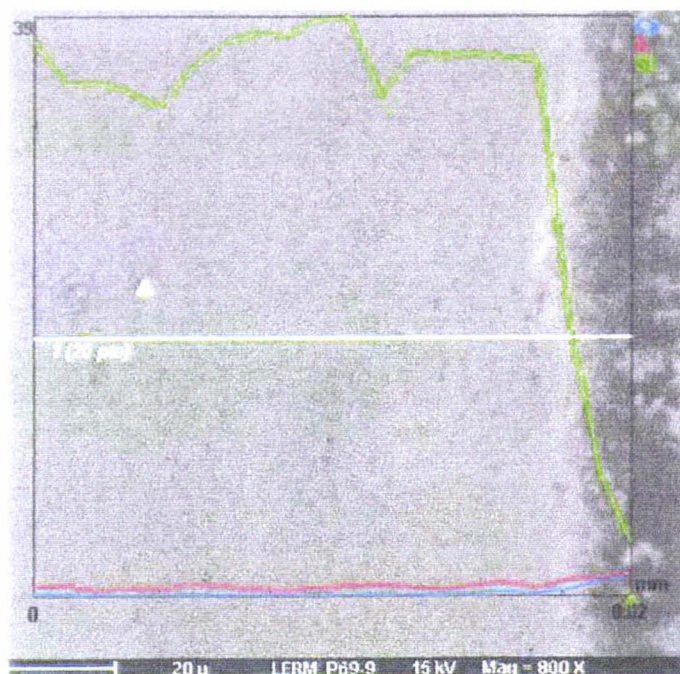


Photo 39 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 14 h, examiné sur section polie au microscope électronique à balayage avec profils du silicium (vert), du calcium (bleu) et du potassium (rouge) obtenus par microanalyse sur le tracé blanc (échelle 20  $\mu\text{m}$ ).

Vision d'un grain peu altéré.

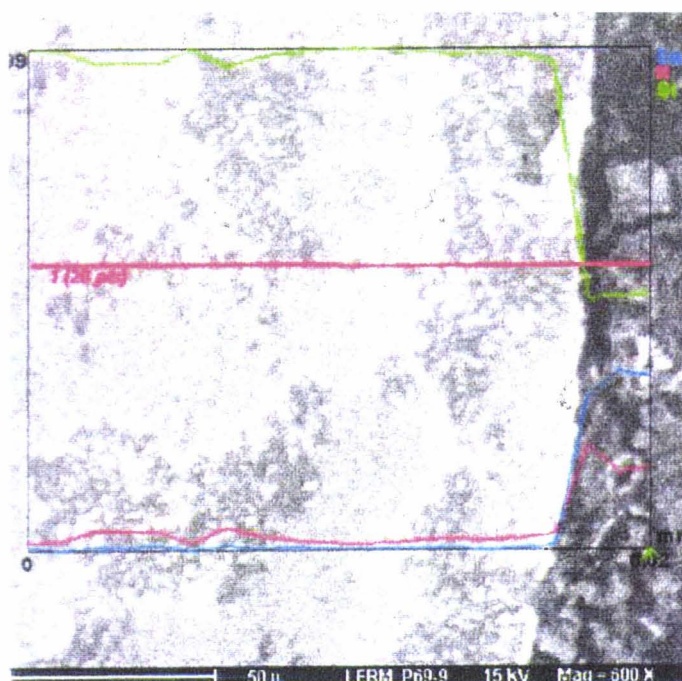


Photo 40 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 14 h, examiné sur section polie au microscope électronique à balayage avec profils du silicium (vert), du calcium (bleu) et du potassium (rouge) obtenus par microanalyse sur le tracé rouge (échelle 50  $\mu\text{m}$ ).

Vision d'un grain altéré.

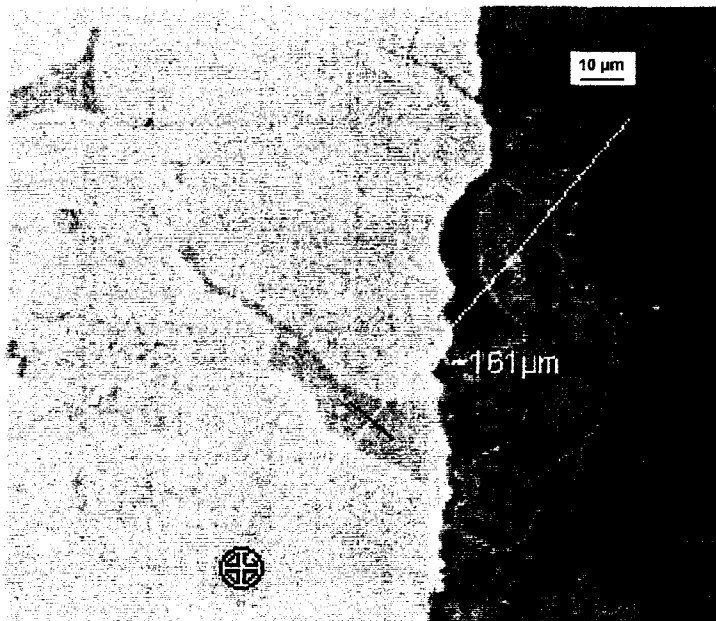


Photo 41 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 14 h, examiné sur section polie au microscope électronique à balayage environnemental avec le tracé blanc selon lequel des profils ont été réalisés par microanalyse.

Vision d'un grain altéré.

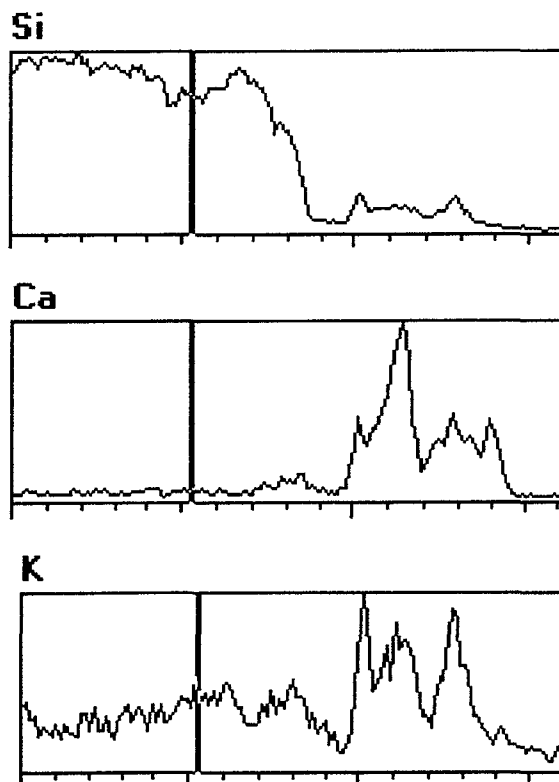


Figure 71 : Profils du silicium, du calcium et du potassium obtenus par microanalyse sur le granulat à l'état 1, dégradé durant 14 h, suivant le tracé représenté photo (31). La bande noire correspond à la marque noire sur le tracé selon lequel les profils ont été réalisés.



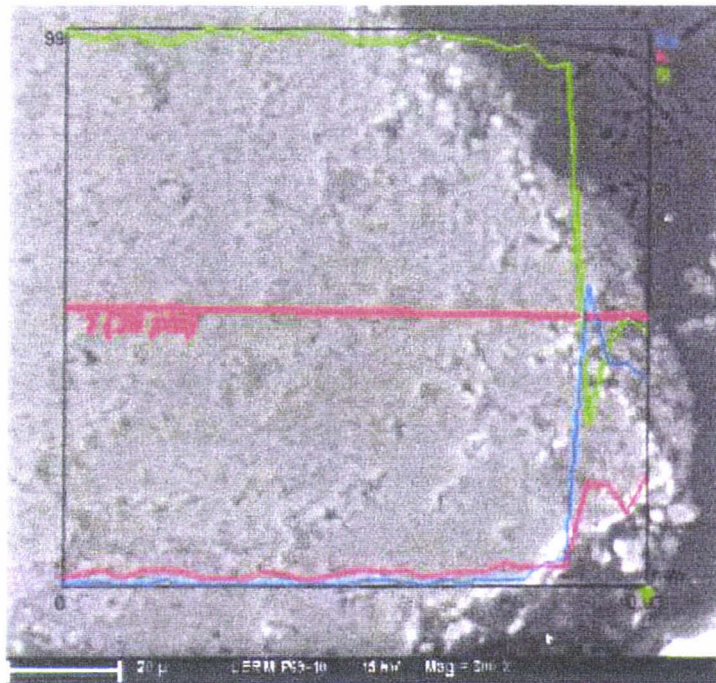


Photo 42 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 48 h, examiné sur section polie au microscope électronique à balayage avec profils du silicium (vert), du calcium (bleu) et du potassium (rouge) obtenus par microanalyse sur le tracé rouge (échelle 20  $\mu\text{m}$ ).

Vision d'un grain altéré.

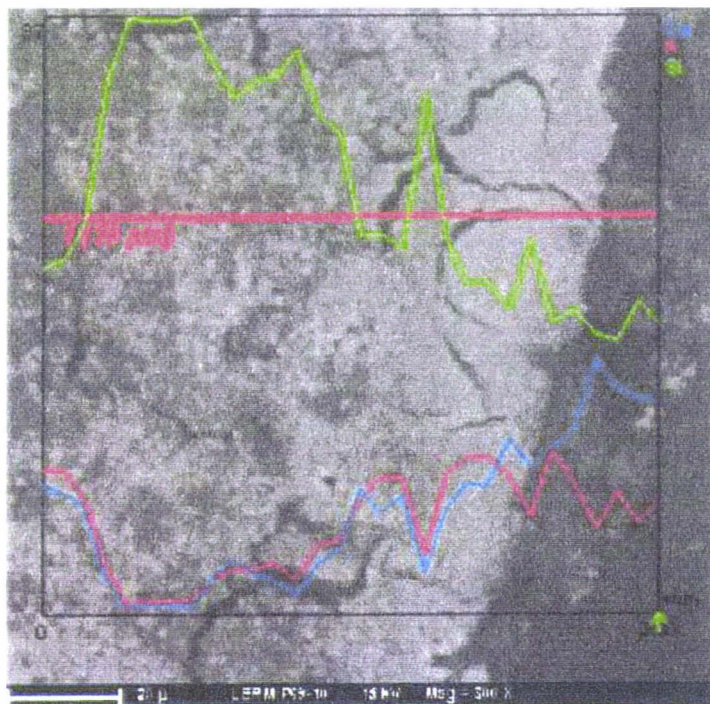


Photo 43 : Granulat à l'état 1, dégradé durant 48 h, examiné sur section polie au microscope électronique à balayage avec profils du silicium (vert), du calcium (bleu) et du potassium (rouge) obtenus par microanalyse sur le tracé rouge (échelle 20  $\mu\text{m}$ ).

Vision d'un grain fortement altéré.

### **7.2.7. Synthèse des observations microscopiques à l'état 1.**

Pour les grains présentant un degré d'altération faible à moyen, la présence du potassium à cœur du grain montre que les ions hydroxyles pénètrent dans le grain au travers des nanopores provoquant une attaque interne de celui-ci. Plus le granulats présente un faciès altéré plus la teneur en potassium augmente. L'absence de calcium dans le grain montre son impossibilité à diffuser. Le diamètre du cation solvaté dans le cas du calcium est plus importante que celle du potassium (tableau 3 dans § 1.3.1.4.) et doit être à l'origine de cette différence de diffusivité. Les produits de l'attaque hydroxylique sur la silice : les sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et les anions siliceux dissous sont neutralisés par le potassium.

A partir d'un certain niveau de dégradation, la porosité du grain s'ouvre, comme le montre l'observation au MEB en fracture (§ 7.2.1.), laissant ainsi le calcium pénétrer à son tour. Ce phénomène est amplifié parfois par la fissuration du granulats. Les ions calcium vont remplacer les ions potassium sur les sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  les plus accessibles par échange ionique. En effet, Greenberg [Greenberg, 1956] a montré que la dissociation des groupes de Si-O-K était plus forte que celle des groupes Si-O-Ca, ceci parce que les liaisons Ca-O ont une énergie électrostatique plus importante que les liaisons K-O. Les ions potassium sont donc à nouveau disponibles pour neutraliser des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  créés moins accessibles. Les ions calcium vont également participer à la précipitation des anions siliceux de la solution interstitielle du grain pour former des C-S-H et/ou des C-K-S-H. L'accroissement des teneurs en calcium et en potassium dans le grain témoigne d'un niveau croissant de la dégradation de celui-ci.

Les règles d'attribution des cations lors de l'élaboration du bilan matière (§ 4.7.) à savoir une neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  par les potassium puis par les calcium semblent donc être validées.

### **7.2.8. Conclusion sur les observations microscopiques.**

L'étude pétrographique a mis en évidence l'altération du granulat avec l'avancement de la réaction alcali-silice. Elle a été réalisée sur le granulat, issu du milieu réactionnel modèle à 0,79 mol/l, à l'état 1 et 2 c'est à dire respectivement avant et après le lavage à l'acide qui élimine les réactifs et les précipités. Les observations ont été faites sur des échantillons bruts, des sections polies et des lames minces au microscope optique et électronique à balayage couplé, pour ce dernier, à un système de microanalyse par spectrométrie des rayons X à dispersion d'énergie. La complémentarité de ces techniques permet une bonne description des phénomènes et donc une meilleure compréhension du mécanisme.

La vision externe sur des échantillons bruts montre une dégradation des grains passant par des aspects plus ou moins rongés avec ouverture d'une microporosité jusqu'au délitement du granulat pour une réaction très avancée.

La vision interne à partir des sections polies montre que l'altération se fait à cœur du granulat avec le développement de zones granuleuses apparaissant en plus foncées. De plus, la microanalyse indique que ces zones dégradées comportent des ions potassium et, pour des stades plus avancés, des ions calcium. La présence de ces cations à l'intérieur du grain montre que les ions hydroxyles pénètrent dans le grain provoquant une attaque interne. La diffusion des ions potassium et hydroxyles se fait au travers de la nanoporosité du granulat. L'ouverture de la porosité avec l'avancement de l'attaque permet au calcium de diffuser à son tour. Les sites actifs formés peuvent donc être neutralisés par le potassium ou le calcium.

La dégradation interne du granulat se vérifie avec l'observation des lames minces. Celles-ci montrent également que la création de sites actifs dans le grain entraîne une transformation minéralogique. Les zones dégradées présentent une opacité permanente quelle que soit l'orientation de la platine lors de l'observation au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée. Cette transformation traduit une « amorphisation » des domaines cristallins. L'évolution cristalline qui découle de cette transformation minéralogique va être suivie par la diffraction des rayons X.

Toutefois, l'absence de fissuration interne du granulat alors que la réaction a progressé jusqu'à cœur semble assez inexplicable. Or, cette fissuration interne des grains est souvent constatée lors de l'observation microscopique du béton contenant des silex ayant subi la réaction alcali-silice. Faut-il y voir le signe que le gonflement doit être nécessairement empêché pour que le granulat fissure ?

### **7.3. Evolution cristalline du granulat.**

La modification de la minéralogie du granulat observée par pétrographie nous conduit à nous interroger sur les conséquences d'un point de vue cristallographique de la réaction alcali-silice.

Lors de la présentation de notre granulat (§ 2.2.3.1.), nous avons vu que les raies cristallographiques du quartz présentaient une largeur à mi-hauteur plus importante que celle d'un quartz de référence. Contrairement au quartz de référence constitué de réseaux de tétraèdres de silice  $Q_4$  bien cristallisé, l'élargissement des raies du granulat révèle des réseaux de tétraèdres de silice  $Q_4$  mal cristallisés comportant des défauts. Ceux-ci sont des silanols de type  $Q_3$ .

Dans le milieu réactionnel, la dégradation du granulat se fait par coupure des ponts siloxanes suite à l'attaque des ions hydroxyles provoquant la création de sites actifs et la dissolution de tétraèdres de silice. Le nombre croissant de sites actifs au sein du granulat sont autant de défauts qui apparaissent dans les réseaux cristallins. Cette transformation structurale doit avoir des répercussions sur les raies cristallographiques du granulat.

Nous tentons donc de suivre l'évolution des raies de diffraction des rayons X de la phase quartz en fonction de l'avancement de la réaction afin de mieux comprendre son mécanisme. Cette étude a été réalisée en collaboration avec J. Dürr et L. Khouchaf du laboratoire d'analyse physique de l'Ecole des Mines de Douai.

#### **7.3.1. Conditions opératoires.**

Les mesures de diffraction ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'un berceau d'Euler ouvert, et muni d'un tube à rayons X à anticathode de chrome, travaillant sous 40 kV et débitant un courant de 40 mA. Le goniomètre est un dispositif focalisant du type « Bragg Brentano » de 600 mm de diamètre.

Nous avons optimisé la résolution angulaire du goniomètre. Une première fente dite de « collimation » est placée près de la sortie du tube à rayons X, juste après le premier bloc de fentes de Soller. C'est une fente de 1 mm de largeur. La seconde fente dite « antidiffusion » est le premier élément situé sur le faisceau diffracté. C'est également une fente de 1 mm de largeur. La troisième fente, dite « fente de résolution » est située à la sortie du faisceau

diffraité, entre le filtre en vanadium (absorbeur de la radiation Cr K $\beta$  du tube), juste avant l'entrée du détecteur à scintillations. Il s'agit d'une fente de 0,1 mm.

Les spectres de diffraction des rayons X sont réalisés sur des granulats extraits du milieu réactionnel à 0,79 mol/l (80°C et une granulométrie de 0,16/0,63 mm) pour divers temps de réaction représentant différents stades de dégradation. Le granulat est dans l'état 2 (§ 3.5.), c'est-à-dire dégagé des réactifs (potasse et chaux) et des précipités, suite à l'attaque acide. L'analyse par diffraction des rayons X, dans nos conditions, nécessite un broyage très fin de l'échantillon (nous sommes descendus à des grains faisant plusieurs microns). Il est mélangé à 15 % de vaseline qui joue un rôle de liant permettant à l'échantillon de rester adhérent au porte-échantillon placé dans un plan vertical au centre du goniomètre de diffraction. Le porte-échantillon est conçu afin d'être dans des conditions d'épaisseur d'échantillon infinie.

L'observation est faite principalement sur trois raies de diffraction caractéristiques du quartz :

- la raie (100), d'intensité relative 35, observée à 31°18 en 2 $\theta$ ,
- la raie (101) la plus intense, d'intensité relative 100, observée à 40°05 en 2 $\theta$ , mais qui se situe à des angles encore trop faibles pour disposer d'une bonne résolution,
- la raie (112), d'intensité relative 17, observée à 78°11 en 2 $\theta$ , qui constitue un compromis acceptable entre la résolution et l'intensité.

### **7.3.2. Evolution de la cristallinité du granulat durant la réaction alcali-silice.**

Les figures (72) et (73) montrent les spectres des deux raies ((101) et (112)) étudiées pour le quartz de référence, le granulat naturel et le granulat altéré aux différentes échéances. Le choix d'une représentation des raies normalisés à la même hauteur de graphique permet de suivre l'évolution de la finesse des raies. L'interprétation de ces spectres de diffraction des rayons X par le logiciel « PROFILE » permet d'apprécier la cristallinité de l'échantillon en donnant la largeur de raie à mi-hauteur et de calculer la surface intégrée de cette raie, exprimée en cm<sup>2</sup> (unité homogène au produit de l'intensité en photons X/seconde par la largeur de la raie en degré). Les surfaces de raies de diffraction du granulat, ainsi établies,

sont représentées (figure 74) en fonction d'une des variables d'avancement de la réaction :  $n^*$  le nombre de mole de sites actifs/mole silice restante.

Les figures (72) et (73) montrent que la largeur de raie à mi-hauteur du quartz diminue lorsque l'état de dégradation du granulat augmente pour tendre vers celle de quartz de référence. De plus, la figure (74) indique que la réduction de la surface des raies est reliée à l'un des taux d'avancement de la réaction : la fraction molaire  $n^*$ .

Ces résultats tendent à montrer qu'au fur et à mesure que la réaction progresse les réseaux de tétraèdres de silice  $Q_4$  mal cristallisés du granulat deviennent « indétectables » en diffraction des rayons X qui ne révèlent que les réseaux  $Q_4$  bien cristallisés. L'indice de cristallinité moyen augmente pour évoluer vers l'indice de cristallinité du quartz de référence sans toutefois l'atteindre.

L'obtention d'une largeur de raie presque identique à celle du quartz de référence pour une dégradation très avancée montre que le granulat naturel possède dans sa constitution une petite fraction de réseaux de tétraèdres de silice  $Q_4$  bien cristallisés. Ce résultat confirme le fait que tous les tétraèdres de silice n'ont pas réagi pendant la réaction. En effet, pour une molarité de 0,79 mol/l, la somme ( $\alpha + n$ ) maximum est égale à 0,96 (tableau 44 et § 6.4.). Nous avons donc au moins 4 % des tétraèdres initiaux qui n'ont pas subi de coupure hydroxylique car ils sont peu sensibles à la réaction alcali-silice.

La constitution majoritaire du granulat naturel est donc faite de réseaux  $Q_4$  mal cristallisés comportant de nombreux défauts. Ces défauts sont des silanols de type  $Q_3$ , comme nous le montre le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  (figure 16), et sont en quantité non négligeable puisqu'une analyse thermogravimétrique (figure 17) donne une valeur de 0,07 mole de silanols/mole de silice. Ces réseaux de tétraèdres de silice  $Q_4$  mal cristallisés avec leur teneur en  $Q_3$  sont, en revanche, sensibles à l'attaque hydroxylique qu'est la réaction alcali-silice. La coupure des ponts siloxanes entraîne la création de sites actifs et la dissolution de tétraèdres de silice. Ces deux étapes du mécanisme réactionnel se traduisent par l'accroissement de la fraction  $n^*$ , le nombre de mole de sites actifs par mole de silice restante, quantifiant l'altération du granulat. La dissolution de ces tétraèdres de silice appartenant aux zones mal cristallisées limite les déformations des raies de diffraction. L'augmentation très importante de la proportion de  $Q_3$  face aux  $Q_4$  dans ces réseaux conduit à une « amorphisation » de ces

domaines mal cristallisés. Il s'agit d'une destruction du réseau cristallin. L'apparition de ces domaines amorphes entraîne une réduction de la surface des raies cristallographiques. En effet, la part croissante d'amorphe dans un mélange avec une phase cristallisée conduit à une réduction de la surface de raie de diffraction des rayons X [Bulteel, 1999b]. En revanche, le halo vitreux sur les spectres dû aux domaines amorphes n'a pas pu être observé à cause de l'emploi de la vaseline (elle-même amorphe) nécessaire dans notre méthode.

Cette transformation cristalline implique un changement de nature minéralogique qui est également caractérisé en pétrographie (§ 7.2.2.). L'observation sur lame mince au microscope optique en lumière transmise polarisée analysée de ces zones amorphes dans le granulat, de plus en plus nombreuses au fur et à mesure que la réaction progresse, présente une opacité permanente quelle que soit l'orientation de la platine du microscope.

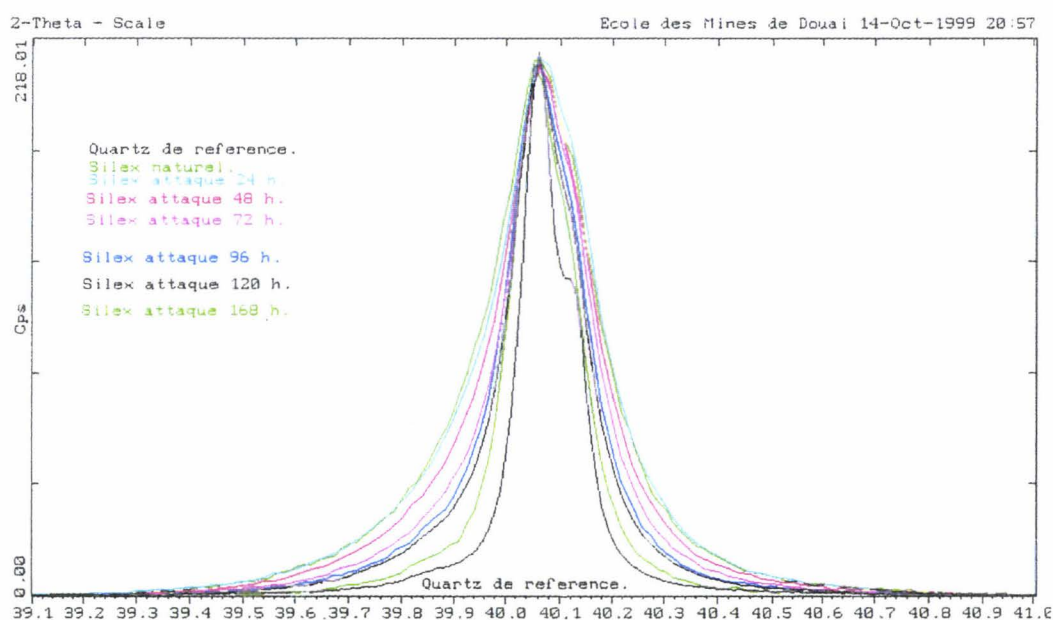


Figure 72 : Raies (101) des spectres de diffraction des rayons X du quartz de référence, du granulat naturel et dégradé à différentes échéances. (tube chrome)  
(Raies normalisées à la même hauteur de graphique)

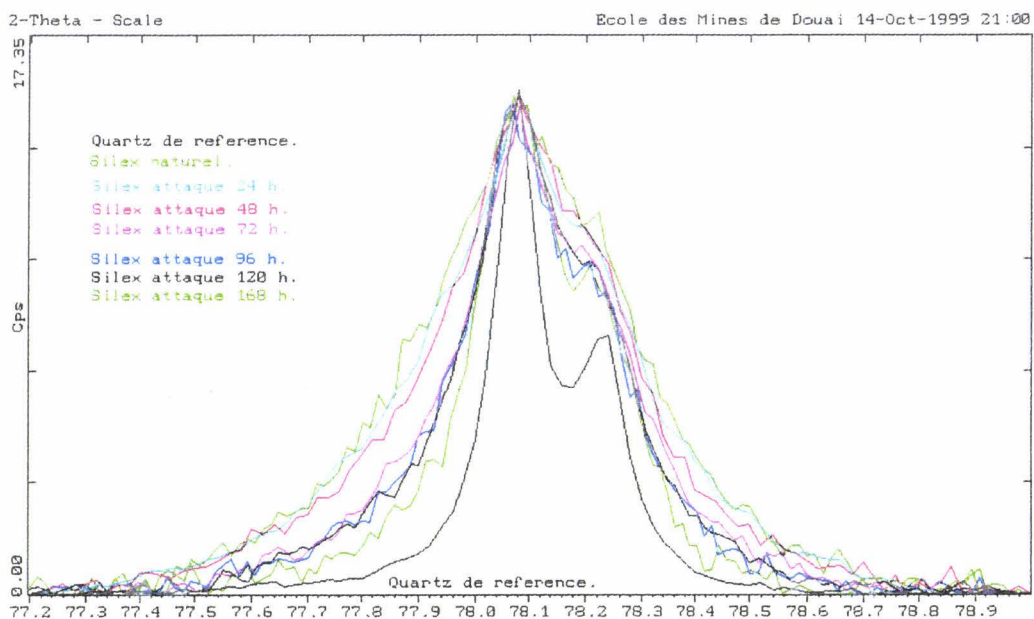


Figure 73 : Raies (112) des spectres de diffraction des rayons X du quartz de référence, du granulat naturel et dégradé à différentes échéances. (tube chrome)  
 (Raies normalisées à la même hauteur de graphique)

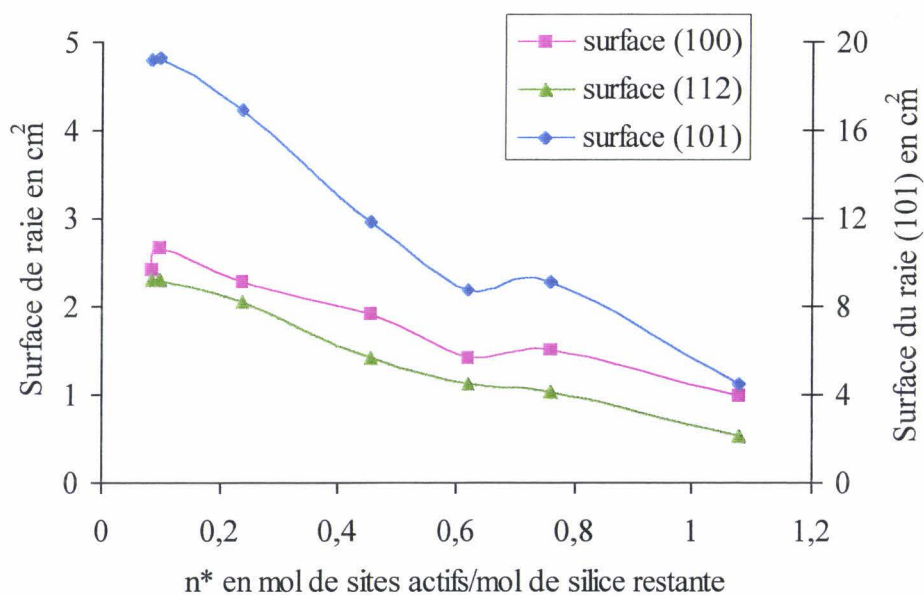


Figure 74 : Evolution de la surface des raies (101), (100) et (112) des spectres de diffraction des rayons X du granulat en fonction de la fraction molaire  $n^*$ .



### **7.3.3. Conclusion sur l'évolution de la cristallinité du granulat.**

Le granulat naturel est constitué de domaines bien cristallisés (réseaux de tétraèdres de silice  $Q_4$ ) et, principalement, de domaines mal cristallisés (réseaux  $Q_4$  à teneur élevée en  $Q_3$ ). Seuls les domaines mal cristallisés sont sensibles à l'attaque hydroxylique qu'est la réaction alcali-silice. Cette attaque contribue à la fois à leur dissolution et à l'augmentation de la proportion de défauts  $Q_3$  face aux  $Q_4$ . Cet accroissement de défauts est responsable de la transition des domaines mal cristallisés aux domaines amorphes. Cette « amorphisation » du granulat avec l'avancement de son altération est également observée lors des analyses pétrographiques sur lames minces.

## **7.4. Evolution de la densité absolue du granulat.**

La caractérisation de la réaction alcali-silice grâce à l'étude des variables d'avancement, aux observations microscopiques et à l'étude diffractométrique a permis de mettre en évidence un processus d'altération à cœur du granulat. Cette altération s'accompagne d'une création de domaines opaques à la lumière transmise polarisée analysée au sein de zones mieux cristallisées. Ce processus qui s'apparente à un processus « d'opalisation » du quartz serait alors le mécanisme inverse du mécanisme naturel de formation du quartz qui correspond à une lente recristallisation de solutions naturelles sursaturées de silice.

L'objet de ce paragraphe est d'étudier ce processus d'altération à travers le suivi de la densité absolue du granulat qui devrait chuter au fur et à mesure que la réaction progresse illustrant ainsi les transitions quartz-opale-gel de silice.

La densité absolue de notre granulat étudié est mesurée par pycnométrie au toluène. Sa valeur naturelle est de 2,59. Ce granulat est constitué à 99 % de quartz. La densité du quartz bien cristallisé est de 2,65. Mais, le quartz de notre granulat présente de nombreux défauts avec ses 0,07 mol de silanols/mol de silice initiale. Ces défauts de structure dans les réseaux cristallins expliquent la diminution de la valeur de densité.

La densité absolue du granulat à différents stades de dégradation est mesurée dans l'état 2 (§ 3.5.), à savoir qu'il est débarrassé des réactifs (chaux et potasse) et des précipités (C-S-H et/ou C-K-S-H) mais qu'il contient les sites actifs créés durant l'altération sous forme de silanol. Le granulat est ensuite séché à l'acétone et à l'éther puis placé en dessiccateur.

### **7.4.1. Densité absolue du granulat pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.**

La figure (75) représente, à 0,79 mol/l, la densité absolue du granulat en fonction de l'un des taux d'avancement de la réaction : la fraction molaire  $n^*$ . Nous constatons que la densité décroît avec l'augmentation du nombre de silanols dans le granulat. Cette décroissance peut se décomposer selon deux régimes :

- un régime de décroissance « rapide » où la densité absolue passe de 2,59 à 2,37 alors que la fraction molaire  $n^*$  est comprise entre 0,07 à 0,20 mol de silanols/mol de silice restante.
- un régime de décroissance « lente » où la densité absolue passe de 2,37 à 2,10 alors que la fraction molaire  $n^*$  est comprise entre 0,20 à 0,76 mol de silanols/mol de silice restante.

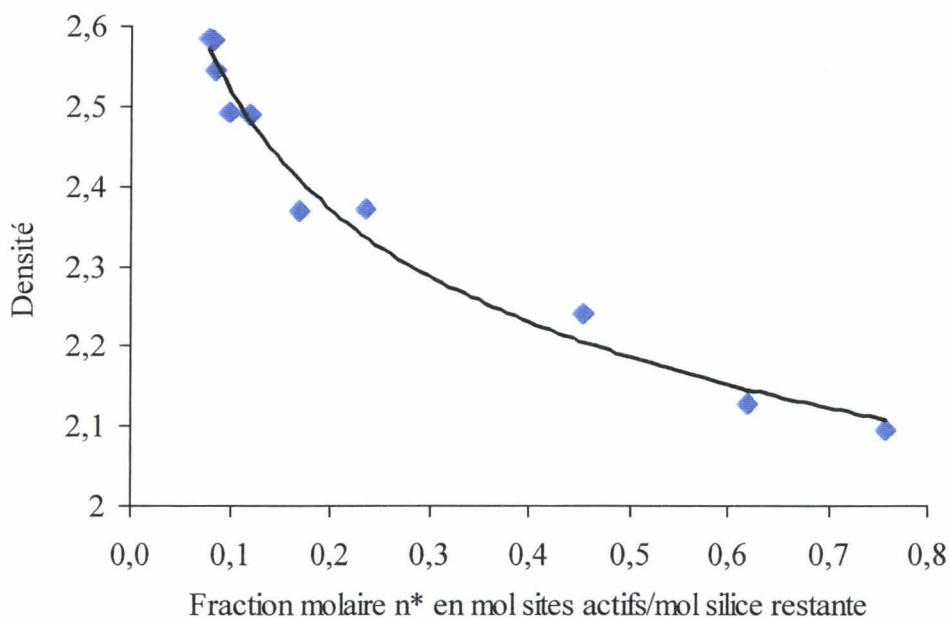


Figure 75 : Densité absolue du granulat, à l'état 2, en fonction de la fraction molaire  $n^*$  pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

Le milieu réactionnel modèle permet d'atteindre des stades de dégradation du granulat très élevés. La très grande quantité de défauts créés dans le réseau cristallin entraîne une chute de la densité de 2,59 à 2,10 dépassant ainsi la valeur de 2,2 - 2,3 des opales. Les opales font partie des silices naturelles les plus désordonnées et présentent une quantité importante de silanols avec une fraction molaire de 0,2 à 0,3.

#### **7.4.2. Densité absolue du granulat pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.**

La densité absolue du granulat, à 0,1 mol/l, diminue avec l'accroissement du nombre de silanols dans le granulat, comme le montre la figure (76). La chute de densité semble suivre une loi linéaire. Cette chute est importante puisqu'elle passe de 2,59 à 2,34 pour une teneur en silanols passant de 0,07 à 0,33 mol de silanols/mol de silice restante. A 0,1 mol/l, la fraction molaire  $n^*$  obtenue en fin de réaction est plus faible qu'à 0,79 mol/l : la réaction est limitée par la quantité d'ions hydroxyles. Toutefois, le granulat altéré tend à atteindre le niveau de désordre des opales.

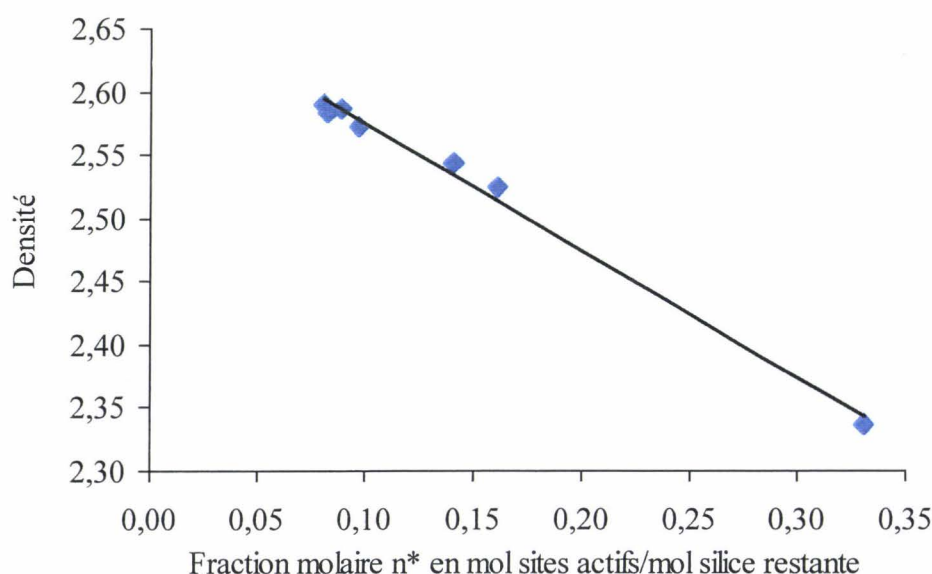


Figure 76 : Densité absolue du granulat, à l'état 2, en fonction de la fraction molaire  $n^*$  pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.

#### **7.4.3. Comparaison de l'évolution de la densité absolue du granulat entre un milieu réactionnel riche et pauvre en alcalin.**

La baisse de densité absolue du granulat en fonction du nombre croissant de sites actifs est observée à 0,1 et 0,79 mol/l, comme le montre la figure (77). La coupure des ponts siloxanes formant les sites actifs (sous forme de silanol à l'état 2) entraîne une augmentation de l'encombrement stérique se traduisant par un accroissement du volume absolu du granulat.

La figure (77) permet une comparaison de l'évolution de la densité absolue du granulat en fonction de la fraction molaire  $n^*$  aux différentes molarités. La densité absolue ne décroît pas de la même façon suivant la molarité initiale du milieu réactionnel. A 0,79 mol/l, la chute de la densité absolue est plus importante en début de réaction qu'à 0,1 mol/l. Grâce aux bilans matières, nous avons vu que les sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  formés étaient principalement neutralisés par les ions calcium à 0,1 mol/l alors qu'à 0,79 mol/l les sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  étaient neutralisés par les ions potassium au début de la réaction. La neutralisation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  par les cations peut être à l'origine de cette différence.

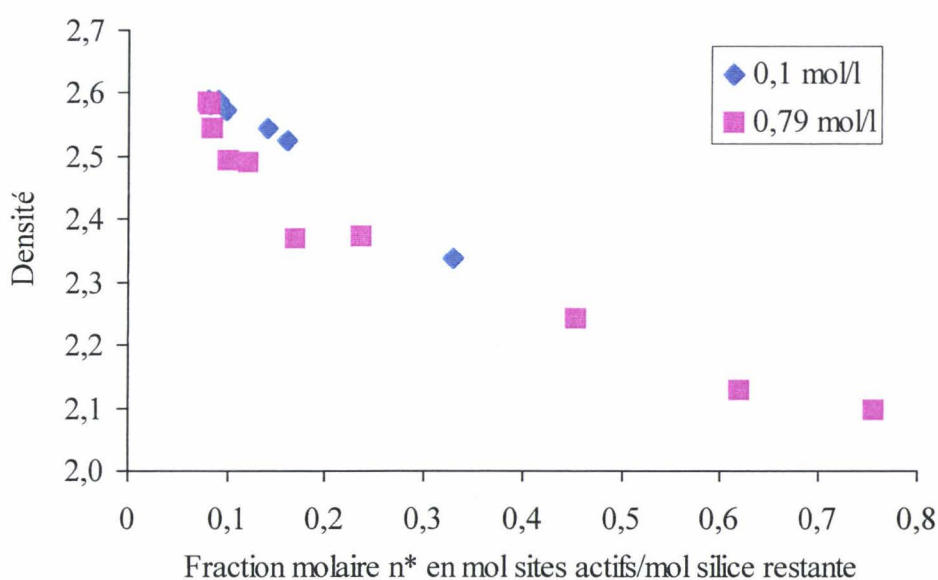


Figure 77 : Densité absolue du granulat, à l'état 2, en fonction de la fraction molaire  $n^*$  pour le milieu réactionnel à 0,1 et 0,79 mol/l.

#### **7.4.4. Etablissement d'une relation densité absolue-avancement de la réaction.**

##### **7.4.4.1. Hypothèses de calcul.**

Nous tentons d'établir une relation entre la variation de densité absolue et les variables d'avancement de la réaction.

La densité finale du granulat après dégradation peut s'écrire sous la forme :

$$\rho_{\text{finale}} = \frac{m_{\text{finale}}}{V_{\text{final}}} \quad [97]$$

La masse finale du granulat est obtenue à partir de la somme de deux termes :

- la masse de granulat restant «  $1 - \alpha$  » qui correspond à l'ensemble des tétraèdres de silice qui n'ont pas été dissous.
- le surcroît de masse apporté par la présence de groupes hydroxyles qui sont issus de la formation de sites actifs  $Q_3$  chargés négativement et que nous retrouvons sous forme de silanol lors de la mesure (état 2). Leur comptabilisation se fait par la masse d'eau libérée par les silanols : deux moles de silanols donnent une mole d'eau d'après l'équation (11).

masse finale = masse du granulat restant + masse d'eau issue des silanols formés

$$m_{\text{finale}} = (1 - \alpha) + \frac{n^-}{60} \times \frac{18}{2} \quad [98]$$

avec :  $\alpha$  le taux de silice dissoute,

$n^-$  le nombre de mol de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ /mol de silice initiale.

Pour calculer le volume absolu final du granulat nous faisons les hypothèses suivantes :

- la fraction de tétraèdres de silice qui n'a pas réagi correspond à la quantité «  $1 - \alpha - n^-$  ». Il s'agit des réseaux de tétraèdres  $Q_4$  et  $Q_3$  qui n'ont pas réagi avec des ions hydroxyles. Nous supposons que ces réseaux sont les mêmes que ceux du granulat initial. Il occupe un volume absolu  $V_{\text{réseau}}$  tel que :

$$V_{\text{réseau}} = \frac{(1 - \alpha - n^-)}{\rho_{\text{initiale}}} \quad [99]$$

- la fraction de sites  $Q_3$  chargés négativement et neutralisés par des contre ions correspond à la quantité  $n^-$ . Ces sites occupent un volume absolu  $V^-$  tel que :

$$V^- = \lambda \times n^- \quad [100]$$

avec  $\lambda$  le volume occupé par une mole de site  $Q_3$  chargé négativement.

Le volume absolu final de granulat correspond à la somme des volumes  $V_{\text{réseau}}$  et  $V^-$ . Nous avons donc :

$$V_{\text{final}} = \frac{(1 - \alpha - n^-)}{\rho_{\text{initiale}}} + \lambda \times n^- \quad [101]$$

avec :  $\alpha$  le taux de silice dissoute,

$n^-$  le nombre de mole de sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$ /mole de silice initiale.

$\rho_{\text{initiale}}$  la densité absolue naturelle du granulat non altéré par la RAS.

$\lambda$  le volume occupé par une mole de site actif/mole de silice initiale.

La densité absolue finale du granulat après dégradation peut donc s'écrire sous la forme :

$$\rho_{\text{finale}} = \frac{(1 - \alpha) + \frac{n^-}{60} \times \frac{18}{2}}{\rho_{\text{initiale}} + \lambda \times n^-} \quad [102]$$

L'équation (101) est donc une première relation entre la densité absolue et les variables d'avancement de la réaction. Elle permet d'introduire le facteur  $\lambda$  qui représente le volume absolu occupé par une mole de sites actifs.

#### **7.4.4.2. Comparaison avec l'expérience.**

Les bilans matières à 0,1 et 0,79 mol/l permettent de différencier la quantité de sites actifs chargés négativement  $\text{SiO}_{5/2}^-$  décomposée en fonction du contre ion présent ( $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  pour le potassium et  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$  pour le calcium) des sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{H}$  du granulat qui n'ont pas été atteints par les ions hydroxydes.

Nous allons donc étudier les relations entre la densité absolue et les différentes variables d'avancement :  $n^-$ ,  $n_{\text{K}}$  et  $n_{\text{Ca}}$ . L'inconnue que constitue le facteur de gonflement  $\lambda$  va être déterminée expérimentalement en comparant les densités absolues mesurées expérimentalement et les densités absolues obtenues à partir de l'équation (101).

##### **7.4.4.2.1. Le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.**

Le bilan matière nous a montré que les ions potassium étaient les principaux cations servant à la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  à 0,79 mol/l. Nous éprouvons donc la relation (101) avec les variables  $n^-$  et  $n_{\text{K}}$ . Le tableau (45) reprend, pour les différentes échéances, les valeurs des fractions molaires  $n^-$  et  $n_{\text{K}}$  du bilan matière du paragraphe (4.6.5.) (tableau 33).



Tableau 45 : Comparaison entre la densité absolue expérimentale et calculée à partir des fractions molaires  $n^-$ , avec  $\lambda = 0,696$ , et  $n_K$ , avec  $\lambda = 0,926$ , pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

Temps en h	Silice dissoute $\alpha$ en mol/mol	Fraction molaire $n^-$ en mol/mol	Fraction molaire $n_K$ en mol/mol	Densité calculée avec $n^-$	Densité calculée avec $n_K$	Densité expérimentale
1	0,02	0,00	0,00	2,59	2,59	2,59
6	0,02	0,00	0,00	2,59	2,59	2,58
14	0,07	0,01	0,01	2,57	2,54	2,55
24	0,15	0,02	0,02	2,54	2,50	2,49
30	0,21	0,04	0,03	2,51	2,46	2,49
42	0,30	0,07	0,05	2,43	2,38	2,37
48	0,35	0,09	0,06	2,39	2,34	2,37
72	0,44	0,14	0,07	2,23	2,25	2,24

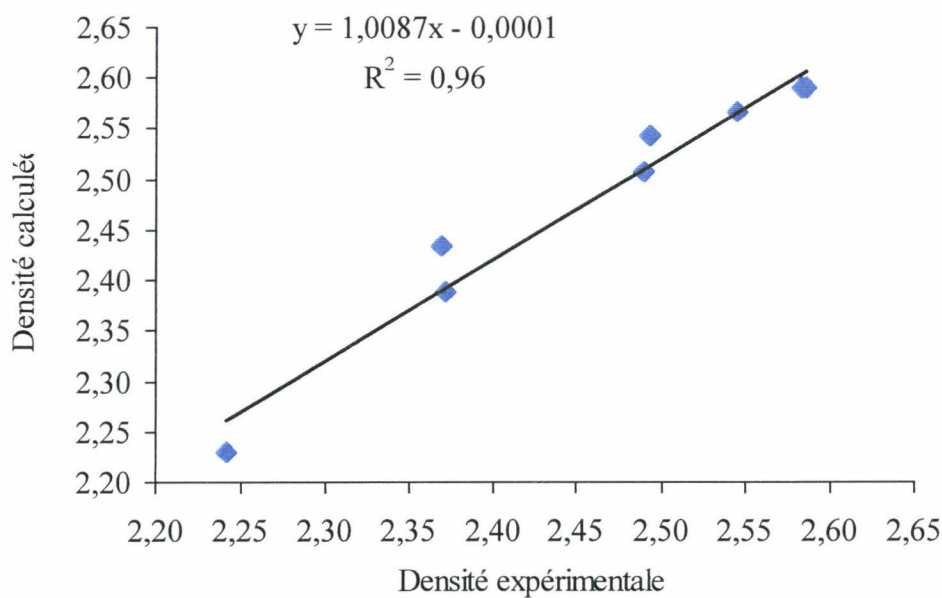


Figure 78 : Détermination d'une droite de corrélation entre la densité absolue expérimentale et calculée à partir de la fraction molaire  $n^-$  avec  $\lambda = 0,696$  pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

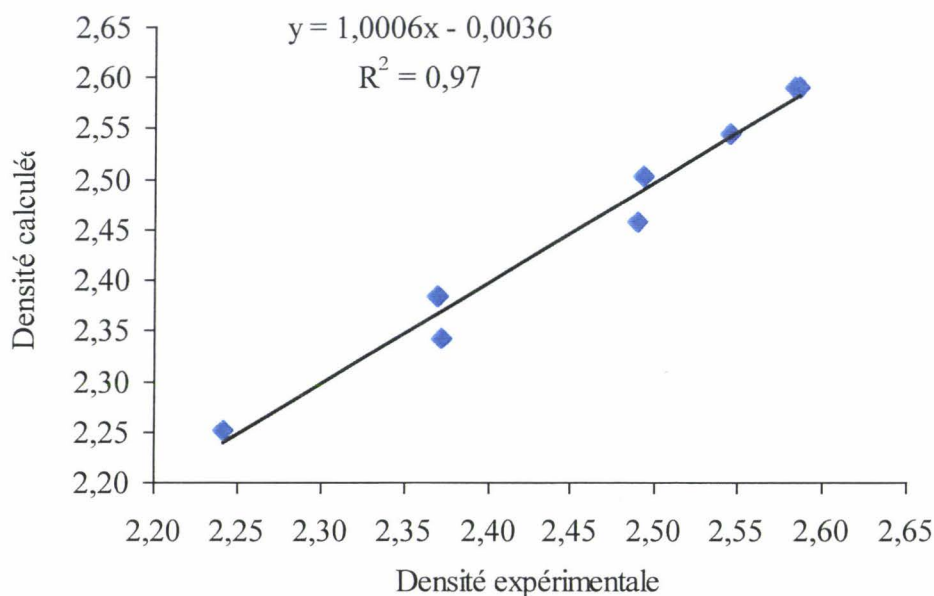


Figure 79 : Détermination d'une droite de corrélation entre la densité absolue expérimentale et calculée à partir de la fraction molaire  $n_K$  avec  $\lambda = 0,926$  pour le milieu réactionnel à  $0,79 \text{ mol/l}$ .

La densité absolue calculée à partir de la relation (101) avec  $n^-$  et  $\lambda = 0,696$  nous donne une excellente droite de corrélation avec la densité absolue expérimentale, comme le montre la figure (78). De plus, la densité absolue calculée à partir de la relation (101) avec  $n_K$  et  $\lambda = 0,926$  nous donne, là encore, une excellente droite de corrélation avec la densité absolue expérimentale, comme le montre la figure (79). En effet, ces droites de corrélation qui ont une pente proche de 1, une ordonnée à l'origine proche de zéro et un très bon coefficient  $r^2$  traduisent bien l'identité entre la densité absolue expérimentale et la densité absolue calculée.

Ces deux résultats montrent que la relation (101) modélise assez bien le comportement expérimental de la densité absolue en fonction de l'avancement de la réaction.

De l'ensemble des variables d'avancement testées pour le milieu réactionnel à  $0,79 \text{ mol/l}$ , nous constatons que la réduction de la densité absolue dépend du nombre de sites actifs négatifs créés  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et principalement des sites dont le contre ion est le potassium  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$ .

#### 7.4.4.2.2. Le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.

Le bilan matière nous a montré que les ions calcium étaient les principaux cations servant à la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  à 0,1 mol/l. Nous éprouvons donc la relation (101) avec les variables  $n^-$  et  $n_{\text{Ca}}$ . Le tableau (46) reprend, pour les différentes échéances, les valeurs des fractions molaires  $n^-$  et  $n_{\text{Ca}}$  du bilan matière du paragraphe (4.6.5.) (tableau 34).

Tableau 46 : Comparaison entre la densité absolue expérimentale et calculée à partir des fractions molaires  $n^-$ , avec  $\lambda = 0,570$ , et  $n_{\text{Ca}}$ , avec  $\lambda = 0,597$ , pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.

Temps en h	Silice dissoute $\alpha$ en mol/mol	Fraction molaire $n^-$ en mol/mol	Fraction molaire $n_{\text{Ca}}$ en mol/mol	Densité calculée avec $n^-$	Densité calculée avec $n_{\text{Ca}}$	Densité expérimentale
72	0,03	0,00	0,00	2,59	2,59	2,59
168	0,04	0,00	0,00	2,59	2,59	2,58
336	0,07	0,02	0,02	2,58	2,57	2,57
504	0,11	0,04	0,03	2,56	2,55	2,54
672	0,13	0,06	0,05	2,53	2,54	2,53
840	0,21	0,27	0,22	2,34	2,34	2,34

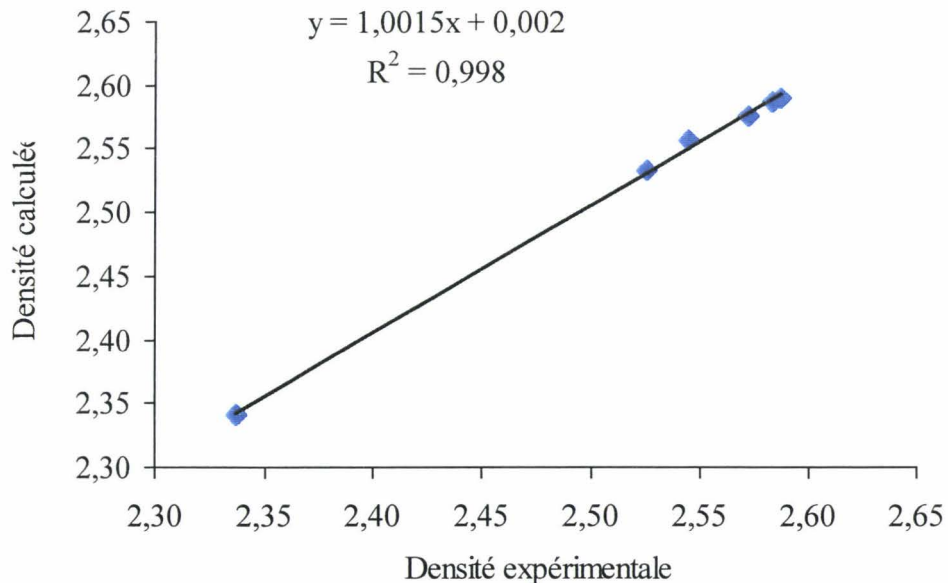


Figure 80 : Détermination d'une droite de corrélation entre la densité absolue expérimentale et calculée à partir de la fraction molaire  $n^-$  avec  $\lambda = 0,570$  pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.

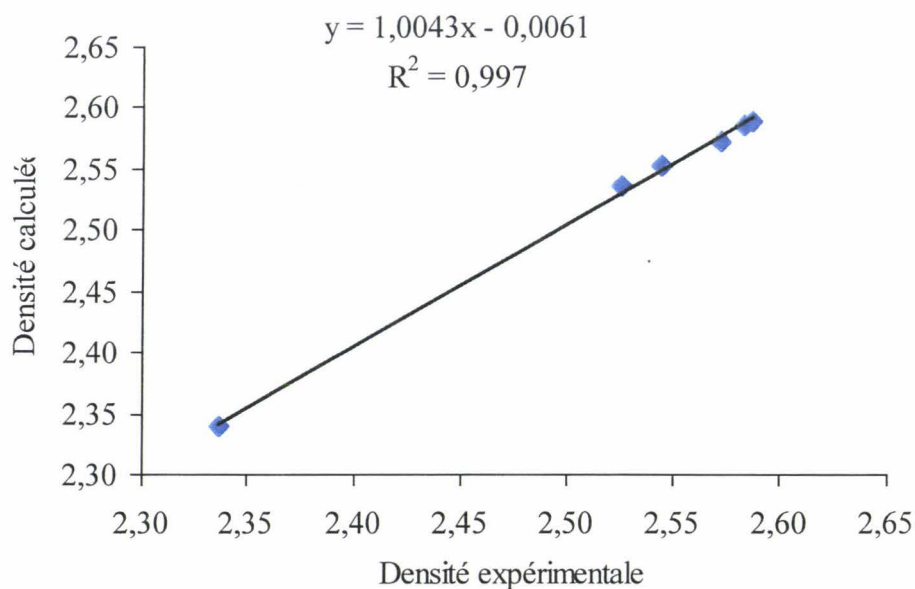


Figure 81 : Détermination d'une droite de corrélation entre la densité absolue expérimentale et calculée à partir de la fraction molaire  $n_{Ca}$  avec  $\lambda = 0,597$  pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.

La figure (80) montre une excellente droite de corrélation entre la densité absolue expérimentale et la densité absolue calculée à partir de la relation (101) avec  $n^-$  et  $\lambda = 0,570$ . De même, la figure (81) montre qu'il existe une excellente droite de corrélation entre la densité absolue expérimentale et la densité absolue calculée à partir de la relation (101) avec  $n_{Ca}$  et  $\lambda = 0,597$ . En effet, ces droites de corrélation qui ont une pente proche de 1, une ordonnée à l'origine proche de zéro et un très bon coefficient  $r^2$  traduisent bien l'identité entre la densité absolue expérimentale et la densité absolue calculée. Toutefois, à cause de l'éclatement du nuage de points, il serait nécessaire d'effectuer des points intermédiaires afin de s'assurer un coefficient  $r^2$  plus représentatif.

Ces deux corrélations montrent une nouvelle fois que la relation (101) modélise assez bien l'évolution de la densité absolue en fonction de l'avancement de la réaction.

De ces corrélations, nous déduisons que l'origine de la réduction de la densité absolue du granulat, pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l, est liée à la formation de sites actifs négatifs  $SiO_{5/2}^-$  et plus particulièrement des sites neutralisés par le calcium  $(SiO_{5/2})_2 Ca$ .

#### **7.4.5. Conclusion sur la densité absolue.**

La réduction de la densité absolue du granulat, altéré par la réaction alcali-silice, résulte de l'accroissement du nombre de sites actifs  $n^*$  présent dans celui-ci. Cet accroissement de sites actifs dans le granulat est dû à la coupure des ponts siloxanes de la silice entraînant une formation de sites actifs ou une dissolution de tétraèdres de silice, à sites actifs constants, concentrant ainsi le nombre de défauts dans le granulat. De plus, l'étude pétrographique menée pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l montre bien que la dégradation se fait à cœur du granulat. La réaction alcali-silice apparaît ainsi comme le mécanisme inverse du processus naturel correspondant à une lente recristallisation de solutions sursaturées de silice qui conduit à la formation du quartz. Tous ces résultats indiquent donc que le gonflement observé lors de la réaction alcali-silice a une composante structurale, et n'est pas simplement induit par la formation de « gels » expansifs.

Un premier modèle simulant l'évolution de la densité absolue a permis de montrer que les principaux sites actifs responsables de l'accroissement du volume absolu sont ceux qui portent une charge négative. Mais surtout, c'est la nature du contre ion servant à la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  qui est déterminante dans la variation du volume absolu du granulat. Nous observons, à 0,79 mol/l, que le potassium a une part prépondérante dans la neutralisation des sites  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et entraîne une réduction de la densité absolue plus importante qu'à 0,1 mol/l où c'est le calcium qui est le contre ion prépondérant. Le facteur  $\lambda$  traduisant le volume occupé par un site actif négatif en fonction de son contre ion est déterminé pour le potassium et le calcium, valant respectivement 0,926 et 0,597. Ces résultats montrent que le potassium induit un accroissement de volume absolu plus important que le calcium et ce malgré que l'ion calcium solvate ait un encombrement supérieur à celui du potassium. Nous pouvons noter en première différence entre ces deux cations que le potassium neutralise un seul site  $\text{SiO}_{5/2}^-$  alors que le calcium peut se répartir sur deux sites voisins. Mais surtout, la grande différence entre ces deux cations se situe au niveau de leur capacité à diffuser au sein du granulat. En effet, le potassium a une meilleure diffusivité que le calcium. Les ions hydroxyles avec les ions potassium pénètrent plus à cœur du granulat. Les sites  $\text{SiO}_{5/2}\text{-K}$  ainsi créés semblent être plus délétères en terme d'accroissement de volume absolu que les sites  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{-Ca}$  qui se situent dans des zones plus superficielles.

## 7.5. Conclusion.

Comme nous l'a montré le bilan matière, la réaction alcali-silice a pour origine une dégradation chimique entraînant une création de sites actifs et une dissolution des tétraèdres de silice. L'étude de la pétrographie, de l'évolution de la cristallinité et de la densité absolue du granulat nous montre bien les conséquences néfastes de la réaction alcali-silice sur les propriétés physiques de ce dernier.

Les observations microscopiques témoignent de l'altération du granulat au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Une vision externe montre que les grains sont de plus en plus rongés pour finir délités. Nous constatons une ouverture de la microporosité. Une vision interne révèle des figures d'attaque sous forme de zones granuleuses apparaissant en plus foncées. Cette altération se fait à cœur du grain. La microanalyse indique que ces zones dégradées comportent des ions potassium et, pour des stades plus avancés, des ions calcium. La présence de ces cations à l'intérieur du grain montre que les ions hydroxyles pénètrent dans le grain provoquant ainsi une attaque interne. La diffusion au travers de la nanoporosité du granulat des ions hydroxyles et potassium se fait en premier lieu grâce à la meilleure diffusivité du potassium face à celle du calcium. Puis, l'ouverture de la porosité avec l'avancement de l'altération du granulat permet au calcium de diffuser à son tour. Les sites actifs formés peuvent donc être neutralisés par le potassium et le calcium.

L'étude pétrographique montre également que les zones altérées présentent une transformation minéralogique. Cette transformation traduit une « amorphisation » de domaines cristallins observée par ailleurs lors de l'étude de la cristallinité du granulat par diffraction des rayons X. Les domaines mal cristallisés sont sensibles à l'attaque hydroxylique. Ces domaines s'enrichissent en défauts qui sont les sites actifs et se transforment progressivement en domaines amorphes. Seuls quelques domaines bien cristallisés résistent à l'altération.

Autre conséquence de l'altération par la réaction alcali-silice est une réduction de la densité absolue du granulat. Celle-ci se corrèle à l'accroissement de la fraction molaire de sites actifs présents dans le granulat. Un premier modèle simulant l'évolution de la densité absolue nous a montré que les principaux sites responsables de ce phénomène sont les sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et plus particulièrement la nature des contre ions qui les neutralisent. En effet, nous avons constaté que les sites actifs neutralisés par les ions potassium  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  semblent être plus délétères en terme d'accroissement de volume absolu que les sites neutralisés par les

ions calcium  $(\text{SiO}_{5/2})_2 \text{Ca}$ . Le fait que les ions potassium pénètrent plus à cœur des grains que les ions calcium, liés à leur capacité de diffusion, peut être à l'origine de ce constat.

L'ensemble de ces résultats montre que la réaction alcali-silice est le mécanisme inverse du processus naturel. Ce dernier consiste en une lente recristallisation de solutions sursaturées de silice qui conduit à la formation de quartz.

A partir de ces résultats, le gonflement observé lors de la réaction alcali-silice pourrait avoir une composante structurale et ne serait pas simplement induit par la formation de « gels » expansifs. Toutefois, nous n'observons pas de fissures internes des grains contrairement à ce qui est observé dans les matrices bétons avec des granulats de type silex. Ce résultat est peut être imputable aux conditions opératoires utilisées. Si nos conditions opératoires simulent bien les composants essentiels du béton nécessaire à la réaction, en revanche, notre milieu réactionnel modèle est un milieu « ouvert » ne reproduisant pas l'effet de matrice du matériau réel.





## CONCLUSION GENERALE

La réaction alcali-silice (RAS) est un processus physico-chimique de dégradation interne des bétons occasionnant de nombreux endommagements sur les ouvrages. Les méthodes de diagnostics existantes sont essentiellement qualitatives et certaines peuvent être tronquées par d'autres réactions néfastes pour le béton comme l'ettringite délétère.

Le but de cette étude est de quantifier l'avancement de la réaction afin de mieux décrire le mécanisme réactionnel en terme de produits formés et de mieux expliciter le rôle des cations potassium et calcium sur la réaction. L'objectif à terme est d'apporter une aide au diagnostic par le biais de variables qui soient spécifiques à cette réaction alcali-silice.

La réaction alcali-silice (RAS) se développe au sein même du béton entre les granulats siliceux ou silicatés, les alcalins de la solution interstitielle et la chaux contenue dans la pâte de ciment hydratée. Nous avons étudié cette réaction dans le cadre d'un milieu réactionnel modèle qui reprend les constituants essentiels du milieu réel qu'est la matrice hydraulique. Ce milieu réactionnel modèle est constitué du granulat, d'une solution de potasse et de chaux.

Le matériau retenu est un granulat naturel de type silex classé potentiellement réactif à effet de pessimum. Ce silex présente des domaines mal cristallisés comportant des défauts appelés silanols responsables de sa réactivité.

L'étude de milieux réactionnels modèles riches et pauvres en alcalin a permis de confirmer ce qui est couramment admis à savoir que le mécanisme réactionnel comporte deux étapes principales :

- la formation de sites actifs par une coupure des ponts siloxanes suite à l'attaque des ions hydroxyles,
- la dissolution des tétraèdres de silice due à la poursuite de la coupure des ponts siloxanes des sites actifs par attaque hydroxylique.

D'autres étapes interviennent, notamment, l'ionisation des sites actifs, initiaux ou créés sous la forme de silanols, pour donner des sites actifs chargés négativement neutralisés ensuite par des contre ions.

Nous avons mis en place toute une méthodologie afin de suivre l'évolution des différents constituants durant la réaction aussi bien dans la phase liquide que dans les phases solides. Grâce à cette méthodologie nous avons pu déterminer les variables d'avancement de la réaction à savoir :

- le taux de silice dissoute,
- le taux de sites actifs présents dans le granulat.

Le taux de silice dissoute a deux composantes que nous avons pu définir qui sont le taux de silice en solution et le taux de silice précipitée.

Nous avons constaté que la réaction alcali-silice avait une grande capacité de dissolution mais aussi de formation de sites actifs. Pour le milieu riche en alcalin, nous avons montré que nous avions la présence de silice en solution. Celle-ci se présente initialement sous forme de monomères  $Q_0$ . La majorité de la silice en solution reste sous la forme  $Q_0$  lors de l'avancement de la réaction, l'autre partie polymérise pour donner des oligomères  $Q_1$ ,  $Q_2$  voire  $Q_3$  en respectant les équilibres décrits par Iler. Pour le milieu pauvre en alcalin la quantité de silice en solution est quasiment nulle. Pour ce qui est des sites actifs formés nous avons montré qu'il s'agissait de sites de type  $Q_3$ . Nous avons mis en évidence que la réaction alcali-silice était consommatrice des ions hydroxyles. Le mécanisme réactionnel dépend de la concentration en ions hydroxyles : au fur et à mesure que la réaction progresse la concentration en ions hydroxyles diminue et la réaction de création des sites actifs l'emporte sur la réaction de dissolution de ces sites.

En l'absence de mesure directe et afin de différencier les sites actifs ionisés  $SiO_{5/2}^-$  des silanol  $SiO_{5/2}H$ , nous avons été amenés à prendre un certain nombre d'hypothèses quant à l'affectation des ions hydroxyles consommés par la réaction. Ces hypothèses nous ont conduit à des fractions de sites ionisés qui sont maximales.

A partir de ces hypothèses d'attribution, dans le cadre d'un bilan matière, nous sommes parvenus à décomposer la quantité de sites actifs  $SiO_{5/2}^-$  en fonction des contre ions qui les neutralisent. Nous avons ainsi défini la proportion de sites  $SiO_{5/2}K$  et  $(SiO_{5/2})_2Ca$ .

A 0,1 mol/l, ce sont les ions calcium qui assurent l'essentiel de la neutralisation des sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  alors qu'à 0,79 mol/l les ions potassium et calcium prennent tous les deux une part importante dans la neutralisation.

Lors de ce bilan matière nous avons également suivi l'évolution de la silice précipitée. Pour le milieu réactionnel riche en alcalin (0,79 mol/l), la silice précipite sous forme de C-S-H et de C-K-S-H en début de réaction. Puis avec la baisse de la concentration des ions hydroxyles les C-K-S-H disparaissent au profit des C-S-H. Les rapports C/S et K/S globaux ont été définis. Les rapports des C/S globaux débutent à 0,5 puis évoluent autour de 1 au cours de la réaction pour finir à 0,7. Les C-S-H et les C-K-S-H ne semblent pas contenir des ions hydroxyles. Pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin (0,1 mol/l), la silice précipite simplement sous forme de C-S-H. En revanche, les C-S-H peuvent contenir des ions hydroxyles dans leur composition. Les rapports C/S globaux ont été définis. Ceux-ci se situent autour de 1 au cours de la réaction, évoluent jusqu'à 1,3 pour finir à 0,6. Dans ces deux cas, les valeurs de C/S globaux obtenues ont un ordre de grandeur réaliste ce qui tend à montrer que nos hypothèses d'affectation semblent être vraisemblables.

A l'issue des bilans matières, nous avons établi des premières lois expérimentales entre la fraction molaire de silice dissoute, la fraction molaire de sites actifs et la concentration en ions hydroxyles. L'ensemble de ces lois rend bien compte du fait expérimental observé à savoir qu'au fur et à mesure que la réaction alcali-silice progresse, la concentration en ions hydroxyles diminue et le ratio  $\frac{n^-}{\alpha}$  du nombre de sites actifs par tétraèdres de silice dissous augmente. Ces relations expérimentales font intervenir la constante thermodynamique d'Iler qui régit l'équilibre entre les entités  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ .

L'étude expérimentale de la loi de vitesse de la variable de dissolution a montré que cette loi, à température donnée, était une fonction de la concentration en ions hydroxyles et de la surface réactionnelle du granulat. Cette dernière est essentiellement une surface interne dans le cas de notre silex. A l'issue de ce travail, nous sommes en mesure de traduire l'évolution de la concentration en ions hydroxyles en fonction des variables d'avancement ce qui nous permet de tracer les lois de vitesse en fonction de la concentration en ions hydroxyles. En revanche, il nous reste à déterminer l'évolution de la surface interne du

granulat en fonction des variables pour tenter une première modélisation cinétique. Des travaux dans ce sens sont actuellement menés au département génie civil dans le cadre de la thèse de J. Riche [Riche]. Nous avons constaté que l'augmentation de la température accélèrait la vitesse de dissolution de la silice sans modifier son mécanisme réactionnel. Aussi, malgré notre méconnaissance de la forme complète de la loi de vitesse instantanée, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation globale du processus de dissolution sur la base d'études en vitesse moyenne. L'énergie d'activation obtenue est de l'ordre de 80 kJ/mol ce qui correspond à l'énergie de la coupure des ponts siloxanes. Nous pensons donc que la coupure des ponts siloxanes serait l'étape limitante du processus de dissolution. Cette même augmentation de la température accélère également la vitesse de création des sites actifs mais semble aussi modifier le mécanisme réactionnel. Nous pouvons certainement y voir l'influence de la constante d'équilibre d'Iler qui intervient dans les relations entre la variable de dissolution  $\alpha$  et la variable de formation de sites ionisés  $n$ .

Les conséquences de la réaction alcali-silice sur certaines caractéristiques du granulat ont pu être appréhendées grâce à des études pétrographiques, au suivi de la cristallinité, par diffraction des rayons X, et de la densité absolue du granulat.

Les observations microscopiques réalisées sur le milieu réactionnel riche en alcalin ont révélé une altération du granulat au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Une vision externe nous a montré que les grains étaient rongés occasionnant une ouverture de la microporosité. Une vision interne nous a permis d'observer des figures d'attaque allant à cœur des grains. La microanalyse de ces zones dégradées nous a indiqué qu'elle comportait des ions potassium et, pour des stades plus avancés, des ions calcium. La présence de ces ions au cœur du grain montre qu'ils diffusent au travers du granulat accompagnés des ions hydroxyles provoquant ainsi une attaque interne. Les sites actifs formés peuvent donc être neutralisés par les ions potassium et calcium.

Avec l'avancement de la réaction, l'étude pétrographique a révélé une transformation minéralogique des zones dégradées. Celle-ci se traduit par une « amorphisation » de domaines mal cristallisés. Nous avons également observé cette transformation lors de l'étude de la cristallinité du granulat. Les domaines mal cristallisés, sensibles à l'attaque hydroxylique, s'enrichissent en défauts que sont les sites actifs et se transforment progressivement en domaines amorphes.

Une autre conséquence de cette transformation est la réduction de la densité absolue du granulat. Celle-ci se corrèle à l'accroissement de la fraction molaire de sites actifs présents dans le granulat. Un premier modèle simulant l'évolution de la densité absolue nous a montré que les principaux sites responsables de ce phénomène sont les sites actifs  $\text{SiO}_{5/2}^-$  et plus particulièrement la nature des contre ions qui les neutralisent. En effet, nous avons constaté que les sites actifs neutralisés par les ions potassium  $\text{SiO}_{5/2}\text{K}$  semblent être plus délétères en terme d'accroissement de volume absolu que les sites neutralisés par les ions calcium  $(\text{SiO}_{5/2})_2\text{Ca}$ . Le fait que les ions potassium pénètrent plus à cœur des grains que les ions calcium, liés à leur capacité de diffusion, peut être à l'origine de cette différence.

L'ensemble de ces résultats a montré que la réaction alcali-silice est, en fait, le mécanisme inverse du processus naturel qui consiste en une lente recristallisation de solutions sursaturées de silice pour conduire à la formation de quartz.

A partir de ces résultats, le gonflement observé lors de la réaction alcali-silice pourrait avoir une composante structurale et ne serait pas simplement induit par la formation de « gels » expansifs. Toutefois, nous n'observons pas de fissures internes des grains contrairement à ce qui est observé dans les matrices bétons avec des granulats de type silex.

Dans l'objectif d'une aide au diagnostic, l'étude de l'avancement de la réaction dans la matrice hydraulique est primordiale. Nous avons déjà mis au point une partie du mode opératoire pour appliquer notre méthodologie à l'échelle du mortier et du béton. Afin de mieux apprécier les temps de réaction dans ces matrices, il est indispensable de disposer d'un modèle cinétique qui prend en compte l'évolution de la surface interne du granulat. Ces compléments de cinétique ainsi que l'étude des relations gonflement-avancement de la réaction dans la matrice hydraulique font l'objet de la thèse de J. Riche [Riche].

Il serait très intéressant d'étendre la méthodologie du milieu réactionnel à d'autres granulats siliceux comme les calcaires siliceux qui sont le plus souvent classés comme granulat potentiellement réactif (granulat PR). Par comparaison avec les résultats de cette étude concernant un silex potentiellement réactif à effet de pessimum (granulat PRP), nous devrions avoir une meilleure compréhension de l'effet de pessimum.



## Bibliographie

Adrover V., Contribution à l'étude de l'attaque de minéraux et de roches par des solutions hyperalcalines, Thèse de Doctorat : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris : 1995, 250 p.

AFNOR NF P 18-542, 1994, Critères de qualification des granulats vis-à-vis de l'alcali-réaction - Granulats naturels courants pour bétons hydrauliques.

AFNOR NF P 18-553, 1990, Préparation d'un échantillon pour essai - Granulats.

AFNOR NF P 18-560, 1990, Analyse granulométrique par tamisage - Granulats.

AFNOR P 18-588, 1991, Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin (essai accéléré sur mortier MICROBAR) - Granulats.

AFNOR NF P18-589, 1992, Réactivité potentielle de type alcali-silice et alcali-silicate (test cinétique-méthode chimique) - Granulats.

Bangham D.J., Razouk R.I., Proc. Roy. Soc. London, 1938, A, 166, pp 572-586.

Breton D., Carles-Gibergues A., Ballivy G., Grandet J., Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste, Cement and Concrete Research, 1994, 23, pp 335-346.

Bulteel D, Garcia-Diaz E., Siwak J.M., Vernet C., Zanni H., Alkali-Aggregate Reaction : a kinetic study, International Conference on Infrastructure Regeneration and Rehabilitation - Improving the quality of life through better construction - A vision for the next millenium, U.K., Sheffield, 1999a, pp 1041-1050.

Bulteel D., Garcia-Diaz E., Dürr J., Khouchaf L., Vernet C., Siwak J.M., Etude d'un granulat alcali-réactif par diffraction des rayons X, Colloque Rayons X et Matière, Strasbourg, 1999b, à paraître dans le Journal de Physique.

Bulteel D, Garcia-Diaz E., Siwak J.M., Vernet C., Zanni H., Alkali-Aggregate Reaction : a method to quantify the reaction degree, 11<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Canada, Québec, 2000, pp 11-20.

Chatterji S., An accelerated method for the detection of alkali-aggregate reactivities of aggregates, Cement and Concrete Research, 1978, 8, pp 647-650.

Chatterji S., The role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the breakdown of portland cement concrete due to alkali-silica reaction, Cement and Concrete Research, 1979, 9, pp 185-188.

Chatterji S., Kaas-Clausson N.F., Prevention of alkali-silica expansion by using slag-portland cement, Cement and Concrete Research, 1984, 14, pp 816-818.

Chatterji S., Jensen A.D., Thaulow N., Christensen P., Studies of alkali-silica reaction : Part 3 : Mechanisms by which NaCl and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  affect the reaction, Cement and Concrete Research, 1986, 16, pp 246-254.

Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D., Studies of alkali-silica reaction : Part 4 : Effect of different alkali salt solutions on expansion, Cement and Concrete Research, 1987, 17, pp 777-783.

Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D., Studies of alkali-silica reaction : Part 6 : Practical implications of a proposed reaction mechanism, Cement and Concrete Research, 1988, 18, pp 363-366.

Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D., Studies of alkali-silica reaction : Part 5 : Verification of a newly proposed reaction mechanism, Cement and Concrete Research, 1989, 19, pp 177-183.



Chatterji S., A critical review of the recent danish literature on alkali-silica reaction, 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989a, London and New-York, Elsevier Alied Science, pp 37-42.

Chatterji S., Mechanisms of alkali-silica reaction and expansion, 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989b, London and New-York, Elsevier Alied Science, pp 101-105.

Chatterji S., Thaulow N., Some fundamental aspect of alkali-silica reaction, 11<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Canada, Québec, 2000, pp 21-29.

Couty R., Modélisation de la réaction alcali-silice et de la fissuration des bétons, Rapport au Ministère de la Recherche et de la Technologie, 1993a.

Couty R., Réflexions sur l'alcali-réaction : Ebauche d'un modèle basé sur les variations d'énergie de la liaison (Si-O) en fonction de l'angle (Si-O-Si), Rapport au Ministère de la Recherche et de la Technologie, 1993b.

Couty R., Fernandez L., Compte rendu de l'academie des sciences, Paris, 1996, t. 323, série 2a, pp.919-924.

Couty R., Congrès : Science des matériaux et propriétés des bétons, Toulouse, 1998.

Couty R., Réflexions sur la réaction alcali-silice et les problèmes en suspens. Quels sont les résultats de la recherche qui peuvent faire l'objet d'un consensus ? ESPCI, rapport rédigé dans le cadre des travaux du groupe AFGC : Conception des bétons en vue d'une durée de vie donnée des ouvrages, 1999.

Dehaut S., Etude cinétique d'un micro-réacteur d'alcali-réaction, Diplôme d'étude approfondie, Université de Lille / Ecole des Mines de Douai, 1996, 83 p.

Davies G., Obersholster R.E., The alkali-silica reaction product : a mineralogical and a electron microscopic study, 8th International Conference on Cement Microscopy, Orlando, Florida, 1986, pp 303-326.

Davies G., Obersholster R.E., Alkali-silica reaction products and their development, Cement and Concrete Research, 1988, 18, pp 621-635.

Deloye F.X., Divet L., The Alkali-Silica Reaction : Quantitative considerations, 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, 1992, pp 27-31.

Dent Glasser L.S., Osmotic pressure and the swelling of gels, Cement and Concrete Research, 1979, 9, pp 515-517.

Dent Glasser L.S., A reply to P.K. Metha's discussion of Osmotic pressure and the swelling of gels, Cement and Concrete Research, 1980, 10, pp 125-126.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., The chemistry of alkali-aggregate reaction, Cement and Concrete Research, 1981a, 11, pp 1-9.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., A reply to J. Bensted's discussion of The chemistry of alkali-aggregate reaction, Cement and Concrete Research, 1981b, 11, pp 809-810.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., The chemistry of alkali-aggregate reaction, 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, 1981c, Paper S252/23, pp 1-7.

Dent Glasser L.S., Kataoka N., On the role of calcium in the alkali-aggregate reaction, Cement and Concrete Research, 1982, 12, pp 321-331.

Diamond S., A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms : Part 1 : Alkalies in cement and in concrete pore solutions, Cement and Concrete Research, 1975, 5, pp 329-346.

Diamond S., A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms : Part 2 : Reactive aggregates, *Cement and Concrete Research*, 1976, 6, pp 549-560.

Diamond S., Alkali-Reaction in Concrete. Pore solution affects, 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Copenhagen, 1983, pp 155-166.

Diamond S., ASR : another look of mechanisms, 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989, pp 83-94.

Dron R., Brivot F., Contribution à l'étude du gonflement ettringitique, LCPC Paris, 1985, FAER 1-63-36-4/5 et 1-63-36-6/7.

Dron R., Brivot F., Le gonflement ettringitique, *Bulletin de liaison LCPC*, 1989, n°161, pp 25-32.

Dron R., Thermodynamique de la réaction alcali-silice, *Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées*, 1990, n°166, pp 55-59.

Dron R., Brivot F., Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction : Part 2 : experiment, *Cement and Concrete Research*, 1993a, 23, pp 93-103.

Dron R., Brivot F., A discussion of the paper : Study of some synthetically prepared hydrous alkali calcium silicates by S.J. Way and A. Shayan, *Cement and Concrete Research*, 1993b, 23, pp 1001-1002.

Dron R., Brivot F., Solid-liquid equilibria in C-K-S-H/H<sub>2</sub>O systems, 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Melbourne, Australia, 1996, pp 927-933.

Dron R., Brivot F., Chaussadent T., Mécanisme de la réaction alcali-silice, *Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées*, mars-avril 1998, 214, réf. 4175, pp 61-68.

Dubus E., Fournier L., Etude sur l'amélioration de la formulation des bétons vis-à-vis de l'alcali-réaction, Projet de fin d'étude, Ecole des Mines de Douai, 1996.

Fernandez L., Caractérisation de solutions alcalines de silice et de leurs précipités en présence de calcium au moyen de la Résonance Magnétique Nucléaire, Thèse de Doctorat : Université Pierre et Marie Curie, 1992, 261 p.

Gillott J.E., Duncan M.A.G., Swenson E.G., Cement and Concrete Research, 1973, 3, pp 521-535.

Gillott J.E., J.Eng. Geol., London, 1980, vol.13, pp 289-303.

Greenberg S.A., Journal Physical and Chemistry, 1956, 60, 325.

Gueudon J.S., Martineau F., Le Roux A., Visualisation des produits de l'alcali-réaction par fluorescence. Extension de la méthode au diagnostic sur ouvrage, Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées, 1990, n°179, pp 21-29.

Hansen W.C., Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete, Journal of the American Concrete Institute, 1944, 40, pp 213-227.

Hobbs D.W., Alkali-silica reaction in concrete, Thomas Taylor ed., London, 1988, pp 22-27.

Hong S.Y., Glasser F.P., Alkali binding in cement pastes. Part 1 : The C-S-H phase, Cement and Concrete Research, 1999, 29, pp 1893-1903.

Hornain H., Mécanismes physico-chimiques d'alcali-réactions, Annales de l'IBTP, 1993, n° 517, pp 97-113.

Hornain H., Bournazel J.P., Réaction alcali-silice : point sur les mécanismes de gonflement, Journée scientifique AFGC-DRAST sur l'alcali-réaction, 1999.

Iler R.K., The colloid chemistry of silica and silicates, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1955.

Iler R.K., The chemistry of silica, A Wiley-Interscience Publication - John Wiley & Sons Inc., New-York, 1979.

Jolivet J.P., De la solution à l'oxyde, InterEditions, Paris, 1994, 387 p.

Jones T.N., A new interpretation of alkali-silica reaction and expansion mechanisms in concrete, Chemistry and Industry, 1988, pp 40-44.

Jones T.N., Mechanism of reaction involving chert and flint aggregate, 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989, pp 135-140.

Knight C.T.G., A two-dimensional silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of structure of the silicate anions present in an aqueous potassium silicate solution, Journal of chemistry Society Dalton Trans, 1988, pp 1457-1460.

Krogh H., Examination of synthetic alkali-silica gels, Symposium on Alkali-Aggregate Reaction, Preventive Measures, Reykjavik, 1975, pp 131-163.

Larive C., Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques, Thèse de doctorat, Laboratoire des Ponts et Chaussées, 1997, 327 p.

Le Roux A., Méthodes pétrographiques d'étude d'alcali-réaction, Bulletin de géologie de l'ingénieur, 1991, n°44, pp 47-54.

Le Roux A., Zelwer A., Dron R., Salomon M., Ionic evolution of pore solution associated with alkali-reactivity, 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, 1992, vol.2, pp 607-613.

Liebau F., Structural chemistry of silicates, Springer Verlag, 1985.

Longuet P., Burglen L., Zilver A., La phase liquide du ciment hydraté, *Revue des matériaux de construction*, 1973, 676, pp 35-41.

Louarn N., Larive C., Alkali-réaction et réaction sulfatique : synthèse des études microscopiques d'expertises de ponts dégradés, *Bulletin de liaison des Ponts et chaussées*, 1993, 184, pp 57-69.

Maso J.C., Carde C., Cheurfa N., Influence des surfaces d'échanges internes et externes des granulats sur le développement de l'alkali-réaction, *Séminaire AFREM/MRT : Prévention des désordres liés aux phénomènes d'alkali-réactions*, ESPCI, Paris, 1992.

Michaud V., Simulation expérimentale de l'alkali-réaction des bétons. Etude de l'influence des ions sulfates, *Thèse de doctorat : Université de Bourgogne*, 1995, 253 p.

Mihalske T.A., Freiman S.W., *Journal of American Ceramics Society*, 1983, 66, 4, pp 284-288.

Moranville-Regourd M., Products of reaction and petrographic examination, *8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Kyoto, 1989, pp 445-456.

Niéto P., Etude par RMN de gels et de précipités formés par interaction d'une solution alcaline de silice et de composés calciques, *Thèse de doctorat : Université Paris VI*, 1995, 148 p.

Palmer D., The Diagnosis of Alkali-Silica Reaction : report of a working party, *British Cement Association*, 1992, pp 38-41.

Ping X., Beaudoin J.J., Mechanism of sulfate expansion. I. Thermodynamic principle of crystallization pressure, *Cement and Concrete Research*, 1992, 22, pp 631-640.

Pitzer K.S., Mayorga G., Thermodynamics of electrolytes II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77, pp 2300-2308.

Poole A.B., Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion, 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, 1992a, 1, pp 782-789.

Poole A.B., A.S.R. in Concrete, New-York : Ed. Van Nostrand, 1992b, pp 16-20.

Powers T.C., Steinour H.H., An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction - Part 1 : the chemical reaction and mechanism of expansion, Journal of the American Concrete Institute, 1955a, 26, pp 497-516.

Powers T.C., Steinour H.H., An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction - Part 2 : an hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive silica in concrete, Journal of the American Concrete Institute, 1955b, 26, pp 785-811.

Prince W. et Perami R., Mise en évidence du rôle essentiel des ions  $\text{OH}^-$  dans les réactions alcalis-silices, Cement and Concrete Research, 1993, 23, pp1121-1129.

Prezzi M., Monteiro J.M., Sposito G., The alkali-silica reaction, Part 1 :Use of the double-layer theory to explain the behaviour of reaction-products gels, ACI Materials Journal, Technical Paper, jan-febr. 1997, 94.M2.

Regourd M., Hornain H.,Poitevin P., The alkali-aggregate reaction - Concrete microstructural evolution, 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, 1981, Paper S252/34, pp 1-11.

Regourd M., Hornain H., 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, 1986, pp 375-380.

Regourd M., Products of reaction and petrographic examination, 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989, pp 445-456.

Riche J., Thèse en cours, Université de Lille / Ecole des Mines de Douai.

Riecke E., *Annal. Physik*, 1895, 54, p. 731.

Rodrigues F.A., Montero J.M., Sposito G., The alkali-silica reaction. The surface charge density of silica and its effect on expansive pressure, *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, pp 527-530.

Shayan A., The pessimum effect in an accelerated mortar bar test using 1M NaOH solution at 80°C, *CCC* 14, 1992, pp 249-255.

Stanton T.E., Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate, *American Society of Civil Engineering*, 1940, 66, pp 1781-1811.

Stanton T.E., Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate, *American Society of Civil Engineering Trans.*, 1941, Paper 2129, pp 54-126.

Struble L.J., The influence of cement pore solution on alkali-silica reaction, Thesis.: Ph.D.: Purdue University : 1987.

Struble L.J., Diamond S., The influence of cement pore solution on expansion, 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, 1989, pp 167-172.

Tagushi M., Chatterji S., Kawamura M., On the specific effect of ions on the rate of alkali-silica reaction, *Cement and Concrete Research*, 1992, 22, pp 609-611.

Urhan S., Alkali-silica and pozzolanic reactions in concrete : Part 1 : interpretation of published results and hypothesis concerning the mechanism, *Cement and Concrete Research*, 1987, 17, 1, pp 141-152.

Wang H., Gillott J.E., Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxyde, *Cement and Concrete Research*, 1991, 21, pp 647-654.

Way S.J., Shayan A., Synthesis and characterisation of crystalline analogues of alkali-aggregate reaction products, *Cement and Concrete Research*, 1993, 23, pp 471-479.



Wen Z., Formation et caractérisation de sols alcalins de silice. Conditions de leur transformation en gel au contact de sels et d'hydroxydes, notamment de ceux qui sont présents dans le béton. Etude particulière du rôle de la portlandite, Thèse de doctorat : Université de Bourgogne, 1989.

Wilson M., Cabrera J.G., Zou Y., The process and mechanism of alkali-silica reaction using fused silica as the reactive aggregate, *Advances in Cement Research*, 1994, 6, 23, pp117-125.

Yates D.J. *Proc. Roy. Soc. London*, 1952, B, 65, pp 80-81.

Yates D.J. *Proc. Roy. Soc. London*, 1954, A, 224, pp 526-544.

Zanni H., Nieto P., Fernandez L., Masse S., Bresson B., Etude RMN des gels de réaction alcali-silice, *Concrete : from material to structure*, Proceeding of the International RILEM Conference, Arles, 1996, pp. 122-143.



# **Annexe 1**

## **Notations**

Dans ce mémoire, nous utiliserons la notation cimentière habituelle :

- ☞ C pour CaO,
- ☞ S pour SiO<sub>2</sub>,
- ☞ H pour H<sub>2</sub>O,
- ☞ K pour K<sub>2</sub>O,
- ☞ N pour Na<sub>2</sub>O.

Nous trouverons également :

- ☞ C-S-H désigne les silicates de calcium hydratés,
- ☞ C-K-S-H désigne les silico-calco-potassiques hydratés,
- ☞ K-S-H désigne les silico-potassiques hydratés.

Dans le cadre de cette étude, nous définissons la quantité de silice dissoute et la quantité de sites actifs. Leur notation dépend de l'unité choisi en fonction des calculs réalisés :

- ☞ la quantité de silice dissoute :
  - $\alpha$  s'exprime en mol/mol (moles silice dissoute/moles silice initiale),
  - $\beta$  s'exprime en mol (moles silice dissoute),
  - $\delta$  s'exprime en mol/l (moles silice dissoute/litre).

Il en sera de même pour les composantes de  $\alpha$  indexées C-S-H ou K-S-H

- ☞ la quantité de sites actifs :
  - $n$  s'exprime en mol/mol (moles sites actifs/moles silice initiale),
  - $n'$  s'exprime en mol (moles de sites actifs).

Il en sera de même pour les composantes de  $n$  indexées Ca, K ou -.

## **Annexe 2**

### **Granulat**

## Préparation d'échantillon.

L'étude a été effectuée sur le granulat broyé nécessitant la réalisation de différentes coupes granulométriques. Le granulat est broyé à l'aide d'un cyclobroyeur à anneaux et est mélangé afin d'homogénéiser notre matériau. Nous réalisons une analyse granulométrique par tamisage à main suivant la norme NF P 18-560. Les courbes sont présentées par les figures a, b, c et d. Les prises d'essai effectuées pour la réalisation de ces courbes ont été faites selon la norme NF P 18-553 à l'aide d'un quarteur diviseur.

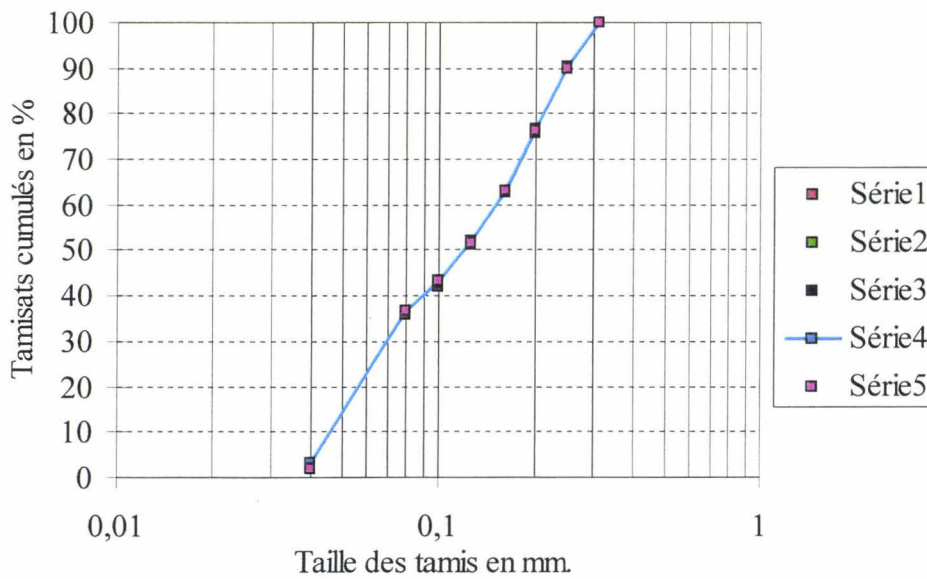


Figure a : Analyse granulométrique du granulat broyé (0/0,315 mm).

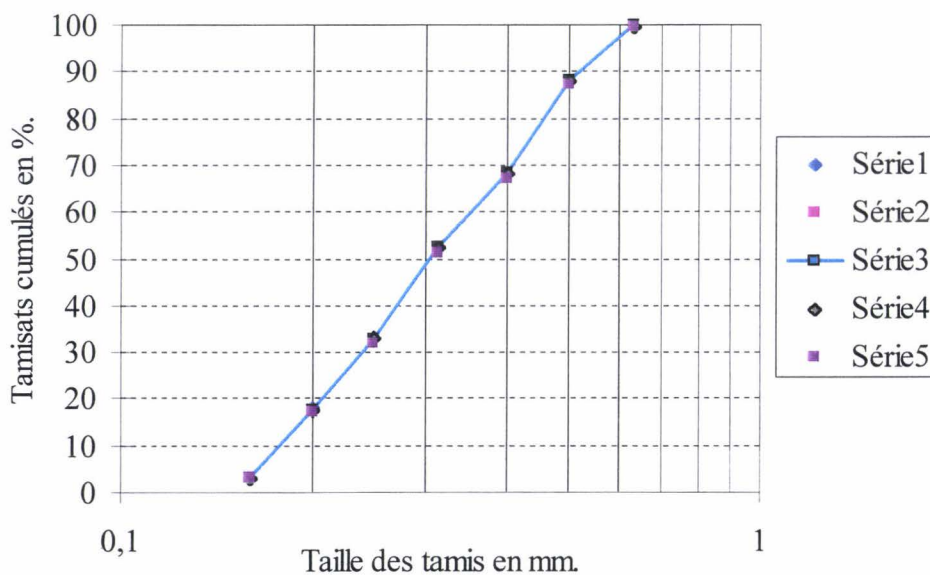


Figure b : Analyse granulométrique du granulat broyé (0,16/0,63 mm).

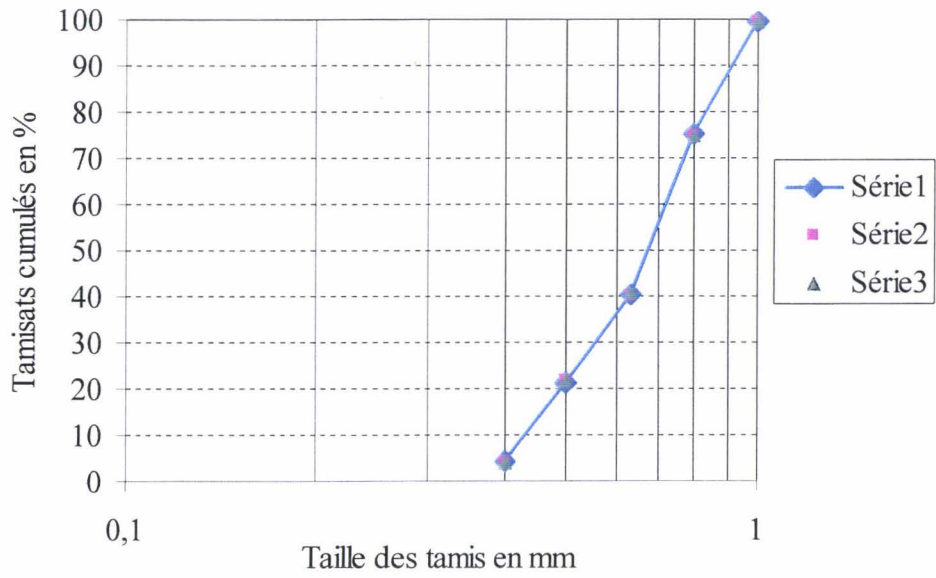


Figure c : Analyse granulométrique du granulat broyé (0,4/1 mm).

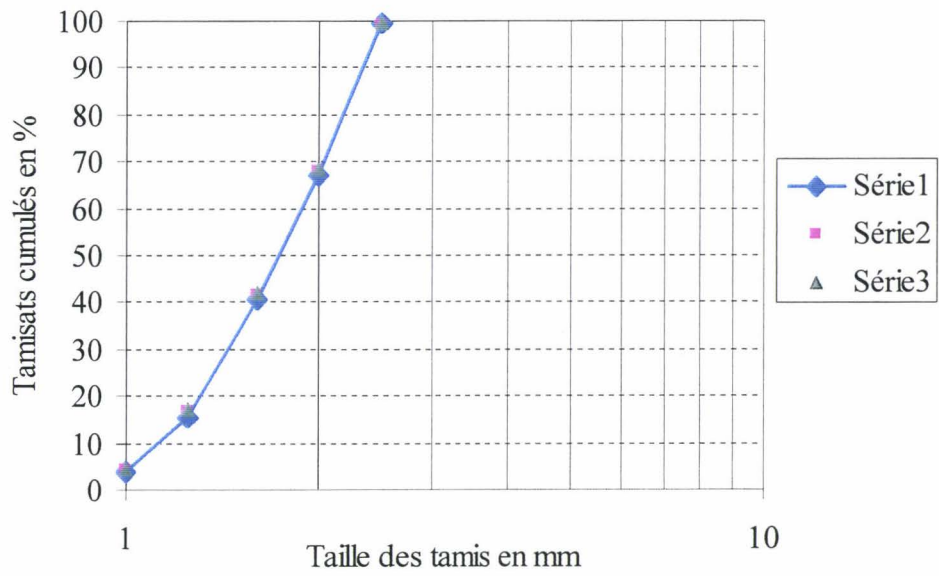
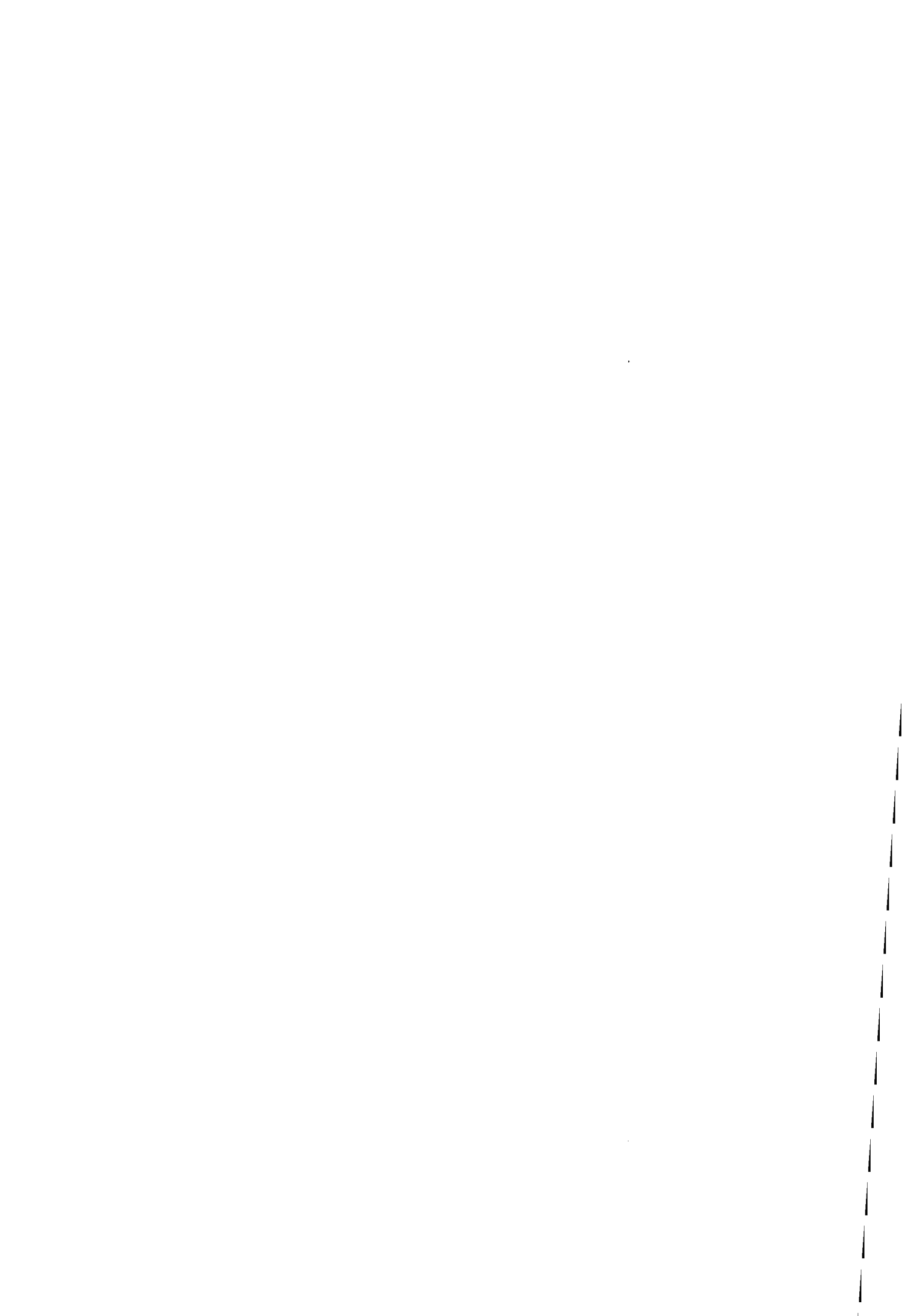


Figure d : Analyse granulométrique du granulat broyé (1/2,5 mm).





## **Annexe 3**

**Recueil des données servant  
au tracé des figures.**

Figure 25 : Taux de dissolution  $\alpha$  de la silice en fonction du temps à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.

Temps en h	$\alpha$	
	0,79 mol/l	0,1 mol/l
1	0,015	
6	0,022	
14	0,067	
24	0,153	
30	0,214	
42	0,303	
48	0,349	
72	0,440	
96	0,496	
120	0,539	
168	0,527	
72		0,025
168		0,041
216		0,051
336		0,071
504		0,108
672		0,134
840		0,211
1008		0,226
1440		0,216

Figure 26 : Taux de dissolution  $\alpha$  et répartition des produits issus de la silice dissoute en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

Temps en h	Silice dissoute	Silice en solution	Silice précipitée
1	0,015	0,000	0,015
6	0,022	0,000	0,022
14	0,067	0,001	0,066
24	0,153	0,049	0,104
30	0,214	0,094	0,120
42	0,303	0,152	0,151
48	0,349	0,178	0,170
72	0,440	0,192	0,248
96	0,496	0,218	0,277
120	0,539	0,209	0,330
168	0,527	0,276	0,251

Figure 27 : Teneur en silicium, potassium et calcium en solution en fonction du temps dans le milieu réactionnel pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

Temps en h	K en mol/l	Si en mol/l	Ca en mol/l
1	0,82	0,00	0,00082
6	0,81	0,00	0,00076
14	0,76	0,00	0,00074
24	0,74	0,08	0,00024
30	0,78	0,16	0,00023
42	0,78	0,25	0,00020
48	0,74	0,30	0,00024
72	0,68	0,32	0,00019
96	0,64	0,36	0,00012
120	0,60	0,35	0,00008
168	0,59	0,46	0,00014

Figure 28 : Taux de dissolution  $\alpha$  de la silice et répartition de ces produits de dissolution en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1 \text{ mol/l}$  et  $80^\circ\text{C}$ .

Temps en h	Silice dissoute	Silice en solution	Silice précipitée
72	0,025	0,000	0,025
168	0,041	0,000	0,041
216	0,051	0,000	0,051
336	0,071	0,000	0,071
504	0,108	0,000	0,108
672	0,134	0,000	0,134
840	0,211	0,010	0,201
1008	0,226	0,010	0,216
1440	0,216	0,002	0,214

Figure 29 : Teneur en silicium, potassium et calcium en solution en fonction du temps dans le milieu réactionnel pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1 \text{ mol/l}$  et  $80^\circ\text{C}$ .

Temps en h	K en mol/l	Si en mol/l	Ca en mol/l
72	0,097	0,000	0,0043
168	0,100	0,000	0,0038
216	0,102	0,000	0,0039
336	0,088	0,000	0,0030
504	0,073	0,000	0,0051
672	0,068	0,000	0,0033
840	0,033	0,017	0,0004
1008	0,022	0,016	0,0003

Figure 31 : Taux d'avancement  $n$  en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79 \text{ mol/l}$  et  $80^\circ\text{C}$ .

Temps en h	$n$ en mol/mol
1	0,078
6	0,080
14	0,078
24	0,084
30	0,094
42	0,117
48	0,154
72	0,254
96	0,313
120	0,350
168	0,510

Figure 32 : Fraction molaire  $n$  en fonction du temps à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.

Temps en h	n en mol/mol	
	0,79 mol/l	0,1 mol/l
1	0,078	
6	0,080	
14	0,078	
24	0,084	
30	0,094	
42	0,117	
48	0,154	
72	0,254	
96	0,313	
120	0,350	
168	0,510	
72		0,087
168		0,078
216		0,079
336		0,090
504		0,125
672		0,139
840		0,261
1008		0,289
1440		0,287

Figure 33 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

$\alpha$	n en mol/mol
0,015	0,078
0,022	0,080
0,067	0,078
0,153	0,084
0,214	0,094
0,303	0,117
0,349	0,154
0,440	0,254
0,496	0,313
0,539	0,350

Figure 34 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et 80°C.

$\alpha$	n en mol/mol
0,025	0,087
0,041	0,078
0,051	0,079
0,071	0,090
0,108	0,125
0,134	0,139
0,211	0,261
0,226	0,289

Figure 35 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.

$\alpha$	n en mol/mol	
	0,79 mol/l	0,1 mol/l
0,015	0,078	
0,022	0,080	
0,067	0,078	
0,153	0,084	
0,214	0,094	
0,303	0,117	
0,349	0,154	
0,440	0,254	
0,496	0,313	
0,539	0,350	
0,527	0,510	
0,025		0,087
0,041		0,078
0,051		0,079
0,071		0,090
0,108		0,125
0,134		0,139
0,211		0,261
0,226		0,289
0,216		0,287

Figure 36 : Fraction molaire  $n^*$  de sites actifs par rapport à la silice restante en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à 0,1 et 0,79 mol/l pour un granulat 0,16/0,63 mm et 80°C.

$\alpha$	$n^*$ en mol/mol	
	0,79 mol/l	0,1 mol/l
0,015	0,080	
0,022	0,082	
0,067	0,084	
0,153	0,099	
0,214	0,120	
0,303	0,168	
0,349	0,237	
0,440	0,454	
0,496	0,620	
0,539	0,757	
0,025		0,089
0,041		0,082
0,051		0,084
0,071		0,097
0,108		0,140
0,134		0,161
0,211		0,330
0,226		0,374
0,216		0,366

Figure 40 : Chaux consommée dans le milieu réactionnel riche en alcalin ( $M_0 = 0,79 \text{ mol/l}$ ) en fonction de l'avancement de la réaction symbolisé par le taux de silice dissoute  $\alpha$ .

$\alpha$	Chaux disparue
0,022	0,03
0,067	0,12
0,153	0,28
0,214	0,26
0,303	0,40
0,349	0,55
0,440	0,71
0,496	0,80
0,539	0,84

Figure 41 : Chaux consommée dans le milieu réactionnel pauvre en alcalin ( $M_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ) en fonction de l'avancement de la réaction symbolisé par le taux de silice dissoute  $\alpha$ .

$\alpha$	Chaux disparue
0	0,00
0,025	0,00
0,041	0,13
0,071	0,25
0,108	0,30
0,134	0,57
0,211	0,70
0,226	0,63

Figure 42 : Concentration des ions hydroxyles et basicité de la solution dans le milieu réactionnel à  $0,79 \text{ mol/l}$  en fonction du taux de silice dissoute  $\alpha$ .

$\alpha$	Basicité en mol/l	Ions hydroxyles en mol/l
0,015	0,82	0,820
0,022	0,785	0,785
0,067	0,762	0,759
0,153	0,794	0,632
0,214	0,758	0,446
0,303	0,723	0,222
0,349	0,766	0,180
0,440	0,679	0,064
0,496	0,613	0,011
0,539	0,543	0,007

Figure 43 : Concentration des ions hydroxyles et basicité de la solution dans le milieu réactionnel à  $0,1 \text{ mol/l}$  en fonction du taux de silice dissoute  $\alpha$ .

$\alpha$	Basicité en mol/l	Ions hydroxyles en mol/l
0,025	0,109	0,109
0,041	0,110	0,110
0,071	0,102	0,102
0,108	0,093	0,093
0,134	0,077	0,077
0,211	0,021	0,002
0,226	0,018	0,001

Figure 44 :  $dn/d\alpha$  en fonction de la concentration en ions hydroxyles pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

ions hydroxyles en mol/l	$dn/d\alpha$
0,632	0,15
0,446	0,33
0,222	0,61
0,180	0,74
0,064	1,02
0,011	1,19
0,007	1,32

Figure 45 :  $dn/d\alpha$  en fonction de la concentration en ions hydroxyles pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et  $80^\circ\text{C}$ .

ions hydroxyles en mol/l	$dn/d\alpha$
0,110	0,17
0,102	0,49
0,093	0,87
0,077	1,12
0,002	1,92
0,001	2,07

Figure 46 : Répartition des différentes formes des sites actifs en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

$\alpha$ en mol/mol	$n$ en mol/mol	$n^-$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol
0,02	0,08	0,00	0,00	0,00
0,07	0,08	0,00	0,00	0,00
0,15	0,08	0,03	0,03	0,00
0,21	0,09	0,01	0,01	0,00
0,30	0,12	0,09	0,03	0,06
0,35	0,15	0,14	0,05	0,10
0,44	0,25	0,18	0,09	0,10
0,50	0,31	0,31	0,11	0,20
0,54	0,35	0,34	0,13	0,21

Figure 47 : Répartition des différentes formes des sites actifs en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

$\alpha$ en mol/mol	$n$ en mol/mol	$n^-$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol
0,04	0,08	0,03	0,00	0,03
0,07	0,09	0,07	0,01	0,06
0,11	0,13	0,04	0,02	0,03
0,13	0,14	0,14	0,02	0,12
0,21	0,26	0,26	0,04	0,22
0,23	0,29	0,29	0,05	0,24

Figure 48 : Taux de silice en solution  $\alpha_{K-S-H}$  en fonction des ions hydroxydes fournis par la solution pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

Temps en h	OH <sup>-</sup> donnés par la solution en mol/mol	$\alpha_{K-S-H}$ en mol/mol
1	0,00	0,00
6	0,02	0,00
14	0,04	0,00
24	0,11	0,05
30	0,22	0,09
42	0,36	0,15
48	0,38	0,18
72	0,45	0,19
96	0,49	0,22
120	0,49	0,21

Figure 49 : Taux de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  en fonction des ions hydroxydes libérés par la chaux pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

Temps en h	OH <sup>-</sup> libérés par la chaux en mol/mol	$\alpha_{C-S-H}$ en mol/mol
1	0,00	0,02
6	0,02	0,02
14	0,10	0,07
24	0,22	0,10
30	0,21	0,12
42	0,33	0,15
48	0,45	0,17
72	0,57	0,25
96	0,65	0,28
120	0,68	0,33

Figure 50 : Taux de silice précipitée  $\alpha_{C-S-H}$  en fonction des ions hydroxydes libérés par la chaux ne servant qu'à la coupure des ponts siloxanes, pour le milieu réactionnel à 0,1 mol/l.

Temps en h	OH <sup>-</sup> libérés par la chaux en mol/mol	$\alpha_{C-S-H}$ en mol/mol
72	0,00	0,03
168	0,10	0,04
336	0,20	0,07
504	0,24	0,11
840	0,41	0,20



Figure 51 : Taux de silice dissoute  $\alpha$  en fonction des ions hydroxyles fournis par la chaux et la solution pour le milieu réactionnel à 0,79 mol/l.

Temps en h	OH <sup>-</sup> fournis par la chaux et la solution en mol/mol	$\alpha$ en mol/mol
1	0,00	0,02
6	0,04	0,02
14	0,13	0,07
24	0,34	0,15
30	0,44	0,21
42	0,69	0,30
48	0,83	0,35
72	1,03	0,44
96	1,14	0,50
120	1,17	0,54

Figure 52 : Répartition des différentes formes de sites actifs, définies sur la base des corrélations expérimentales, en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel riche en alcalin.

Temps en h	$\alpha$ en mol/mol	n en mol/mol	$n^-$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol
1	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00
6	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00
14	0,07	0,08	0,01	0,00	0,01
24	0,15	0,08	0,02	0,00	0,02
30	0,21	0,09	0,04	0,01	0,03
42	0,30	0,12	0,07	0,02	0,05
48	0,35	0,15	0,09	0,03	0,06
72	0,44	0,25	0,14	0,08	0,07
96	0,50	0,31	0,30	0,16	0,13
120	0,54	0,35	0,39	0,24	0,15

Figure 53 : Répartition des différentes formes de sites actifs, définies pour partie sur la base de la corrélation expérimentale, en fonction du taux de dissolution pour le milieu réactionnel pauvre en alcalin.

Temps en h	$\alpha$ en mol/mol	n en mol/mol	$n^-$ en mol/mol	$n_{Ca}$ en mol/mol	$n_K$ en mol/mol
72	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00
168	0,04	0,08	0,00	0,00	0,00
336	0,07	0,09	0,02	0,02	0,00
504	0,11	0,13	0,04	0,03	0,00
672	0,13	0,14	0,06	0,05	0,01
840	0,21	0,26	0,27	0,22	0,05
1008	0,23	0,29	0,30	0,25	0,05

Figure 55 : Interpolation de la courbe du taux de dissolution de la silice  $\alpha$  en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

Temps en h	$\alpha$ expérimentale	$\alpha$ théorique
1	0,015	0,005
6	0,022	0,032
14	0,067	0,082
24	0,153	0,155
30	0,214	0,201
42	0,303	0,293
48	0,349	0,334
72	0,440	0,452
96	0,496	0,503
120	0,539	0,521
168	0,527	0,529

Figure 56 : Interpolation de la courbe du taux de dissolution de la silice  $\alpha$  en fonction du temps pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et 80°C.

Temps en h	$\alpha$ expérimentale	$\alpha$ théorique
72	0,025	0,011
168	0,041	0,030
336	0,071	0,075
504	0,108	0,127
672	0,134	0,169
840	0,211	0,195
1008	0,226	0,209
1440	0,216	0,219

Figure 57 : Vitesse de dissolution de la silice  $d\alpha/dt$  en fonction de la molarité de la phase liquide pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,79$  mol/l et 80°C.

Temps en h	$\text{OH}^-$ en mol/l	$d\alpha/dt$
1	0,820	0,0050
6	0,785	0,0057
14	0,759	0,0068
24	0,632	0,0077
30	0,446	0,0078
42	0,222	0,0072
48	0,180	0,0065
72	0,064	0,0033
96	0,011	0,0012
120	0,007	0,0004
168	0,001	0,0000

Figure 58 : Vitesse de dissolution de la silice  $d\alpha/dt$  en fonction de la molarité de la phase liquide pour un granulat 0,16/0,63 mm,  $M_0 = 0,1$  mol/l et 80°C.

Temps en h	OH <sup>-</sup> en mol/l	$d\alpha/dt$
72	0,109	0,00017
168	0,110	0,00023
336	0,102	0,00030
504	0,093	0,00029
672	0,077	0,00020
840	0,002	0,00011
1008	0,001	0,00005

Figure 59 : Fraction molaire  $n^*$  en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  pour différentes granulométries du granulat, à 0,79 mol/l de potasse et 80°C.

$\alpha$	$n^*$ pour 0,16/0,63 mm en mol/mol	$n^*$ pour 0,4/1 mm en mol/mol	$n^*$ pour 1/2,5 mm en mol/mol
0,015	0,080		
0,022	0,082		
0,067	0,084		
0,153	0,099		
0,214	0,120		
0,303	0,168		
0,349	0,237		
0,440	0,454		
0,496	0,620		
0,539	0,757		
0,016		0,083	
0,066		0,081	
0,154		0,103	
0,347		0,200	
0,453		0,465	
0,544		0,707	
0,551		0,711	
0,014			0,084
0,048			0,111
0,109			0,118
0,300			0,155
0,412			0,288
0,442			0,362
0,522			0,616
0,586			0,808

Figure 60 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps pour différentes granulométries du granulat, à 0,79 mol/l de potasse et 80°C.

Temps en h	$\alpha$ pour 0,16/0,63 mm	$\alpha$ pour 0,4/1 mm	$\alpha$ pour 1/2,5 mm
1	0,015		
6	0,022		
14	0,067		
24	0,153		
30	0,214		
42	0,303		
48	0,349		
72	0,440		
96	0,496		
120	0,539		
168	0,527		
1		0,016	
14		0,066	
24		0,154	
48		0,347	
72		0,453	
96		0,544	
120		0,551	
168		0,560	
1			0,014
14			0,048
24			0,109
48			0,300
72			0,412
96			0,442
120			0,522
168			0,586

Figure 61 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79$  mol/l KOH (milieu réactionnel modifié).

Temps en h	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
	T = 60°C	T = 80°C	T = 100°C
1		0,011	
2		0,004	
4		0,008	
6		0,008	
14		0,045	
18		0,074	
24		0,122	
30		0,162	
42		0,241	
54		0,290	
72		0,365	
96		0,439	
168		0,494	
1	0,000		
18	0,003		
48	0,040		
96	0,047		
144	0,107		
168	0,104		
216	0,192		
264	0,230		
336	0,288		
384	0,317		
432	0,359		
504	0,438		
576	0,506		
672	0,511		
1			0,018
2			0,033
4			0,093
6			0,167
8			0,200
12			0,283
14			0,309
18			0,370
24			0,440
30			0,431

Figure 62 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction du temps à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79$  mol/l KOH (milieu réactionnel modifié).

Temps en h	$n$ T = 60°C	$n$ T = 80°C	$n$ T = 100°C
1	0,069		
18	0,072		
48	0,069		
96	0,084		
144	0,097		
168	0,108		
216	0,115		
264	0,157		
336	0,204		
384	0,248		
432	0,214		
504	0,240		
576	0,174		
672	0,289		
1		0,070	
2		0,072	
4		0,069	
6		0,075	
14		0,076	
18		0,090	
24		0,104	
30		0,130	
42		0,159	
54		0,229	
72		0,246	
96		0,307	
168		0,412	
1			0,072
2			0,078
4			0,090
6			0,142
8			0,160
12			0,223
14			0,232
18			0,268
24			0,289
30			0,472

Figure 63 : Fraction molaire  $n^*$  de sites actifs par rapport à la silice restante en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79$  mol/l KOH (milieu réactionnel modifié).

$\alpha$	$n^*$ T = 60°C	$n^*$ T = 80°C	$n^*$ T = 100°C
0,011		0,079	
0,004		0,081	
0,008		0,078	
0,008		0,085	
0,045		0,089	
0,074		0,110	
0,122		0,133	
0,162		0,174	
0,241		0,236	
0,290		0,362	
0,365		0,435	
0,439		0,614	
0,000	0,078		
0,003	0,082		
0,040	0,081		
0,047	0,099		
0,107	0,121		
0,104	0,136		
0,192	0,159		
0,230	0,229		
0,288	0,321		
0,317	0,408		
0,359	0,375		
0,438	0,480		
0,018			0,082
0,033			0,091
0,093			0,112
0,167			0,191
0,200			0,224
0,283			0,350
0,309			0,377
0,370			0,478
0,440			0,581

Figure 64 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps dans la phase 2 à différentes températures pour un granulat 0/0,315 mm et  $M_0 = 0,79$  mol/l KOH (milieu réactionnel modifié).

Temps en h	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
	T = 60°C	T = 80°C	T = 100°C
6		0,008	
14		0,045	
18		0,074	
24		0,122	
30		0,162	
42		0,241	
54		0,290	
72		0,365	
96		0,439	
18	0,003		
48	0,040		
96	0,047		
144	0,107		
168	0,104		
216	0,192		
264	0,230		
336	0,288		
384	0,317		
432	0,359		
504	0,438		
576	0,506		
2			0,033
4			0,094
6			0,167
8			0,200
12			0,283
14			0,309
18			0,370
24			0,440

Figure 65 :  $\ln d\alpha/dt$  en fonction de  $1/T$ .

$1/T$ en $^{\circ}K^{-1}$	$\ln k$
0,00300	-7,013
0,00283	-5,298
0,00268	-4,006



Figure 66 : Silice dissoute  $\alpha$  en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

Temps en h	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
	1,7 mol/l	1 mol/l	0,79 mol/l	0,63 mol/l
1	0,112			
2	0,120			
4	0,140			
6	0,144			
10	0,178			
14	0,219			
18	0,257			
30	0,369			
42	0,510			
54	0,632			
72	0,692			
80	0,719			
101	0,680			
168	0,730			
1		0,120		
2		0,127		
4		0,118		
6		0,139		
18		0,203		
72		0,500		
96		0,550		
168		0,613		
1			0,120	
2			0,113	
4			0,117	
6			0,117	
14			0,150	
18			0,176	
24			0,218	
30			0,254	
42			0,325	
54			0,369	
72			0,435	
96			0,501	
168			0,549	
1				0,113
4				0,116
6				0,126
18				0,147
72				0,345
96				0,381
168				0,459

Figure 67 : Silice en solution  $\alpha_{K-S-H}$  en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

Temps	$\alpha_{K-S-H}$	$\alpha_{K-S-H}$	$\alpha_{K-S-H}$	$\alpha_{K-S-H}$
en h	1,7 mol/l	1 mol/l	0,79 mol/l	0,63 mol/l
30	0,096			
42	0,198			
54	0,3			
72	0,366			
101	0,334			
168	0,372			
18		0,024		
72		0,252		
96		0,27		
168		0,264		
14			0,0012	
18			0,0078	
24			0,042	
42			0,114	
72			0,18	
96			0,186	
168			0,21	
18				0
72				0,138
96				0,132
168				0,144

Figure 68 : Silice précipitée sous forme de C-S-H et/ou C-K-S-H en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

Temps	$\alpha_{C-S-H}$	$\alpha_{C-S-H}$	$\alpha_{C-S-H}$	$\alpha_{C-S-H}$
en h	1,7 mol/l	1 mol/l	0,79 mol/l	0,63 mol/l
30	0,273			
42	0,312			
54	0,332			
72	0,326			
101	0,346			
168	0,358			
18		0,179		
72		0,269		
96		0,280		
168		0,336		
14			0,149	
18			0,154	
24			0,176	
42			0,211	
72			0,255	
96			0,315	
168			0,339	
18				0,147
72				0,207
96				0,249
168				0,315

Figure 69 : Fraction molaire  $n$  de sites actifs par rapport à la silice initiale en fonction du temps à différentes molarités de potasse pour un granulats 0/0,315 mm et 80°C.

Temps en h	n en mol/mol 1,7 mol/l	n en mol/mol 1 mol/l	n en mol/mol 0,79 mol/l	n en mol/mol 0,63 mol/l
1	0,066			
2	0,064			
4	0,070			
6	0,071			
10	0,089			
14	0,106			
18	0,122			
30	0,188			
42	0,182			
54	0,183			
72	0,172			
80	0,218			
101	0,329			
168	0,358			
1		0,070		
2		0,073		
4		0,072		
6		0,071		
18		0,100		
72		0,276		
96		0,431		
168		0,356		
1			0,070	
2			0,072	
4			0,069	
6			0,075	
14			0,076	
18			0,090	
24			0,104	
30			0,130	
42			0,159	
54			0,229	
72			0,246	
96			0,307	
168			0,412	
1				0,070
4				0,071
6				0,074
18				0,076
72				0,256
96				0,314
168				0,420



Figure 70 : Fraction molaire  $n^*$  de sites actifs par rapport à la silice restante en fonction de la silice dissoute  $\alpha$  à différentes molarités de potasse pour un granulat 0/0,315 mm et 80°C.

$\alpha$	$n^*$ en mol/mol 1,7 mol/l	$n^*$ en mol/mol 1 mol/l	$n^*$ en mol/mol 0,79 mol/l	$n^*$ en mol/mol 0,63 mol/l
0,112	0,072			
0,120	0,073			
0,140	0,082			
0,144	0,082			
0,178	0,109			
0,219	0,136			
0,257	0,164			
0,369	0,296			
0,510	0,370			
0,632	0,496			
0,692	0,556			
0,120		0,080		
0,127		0,083		
0,118		0,082		
0,139		0,082		
0,203		0,125		
0,500		0,551		
0,120			0,079	
0,113			0,081	
0,117			0,079	
0,117			0,085	
0,150			0,089	
0,176			0,110	
0,218			0,133	
0,254			0,175	
0,325			0,236	
0,369			0,363	
0,435			0,436	
0,501			0,616	
0,549			0,914	
0,113				0,079
0,116				0,080
0,126				0,085
0,147				0,089
0,345				0,391
0,381				0,508
0,459				0,776

Figure 74 : Evolution de la surface des raies (101), (100) et (112) des spectres de diffraction des rayons X du granulat en fonction de la fraction molaire  $n^*$ .

Temps	$n^*$	surface (101)	surface (100)	surface (112)
en h	en mol/mol	en $\text{cm}^2$	en $\text{cm}^2$	en $\text{cm}^2$
14	0,084	19,2	2,42	2,3
24	0,099	19,3	2,67	2,3
48	0,237	16,9	2,28	2,05
72	0,454	11,8	1,9	1,41
96	0,62	8,7	1,4	1,11
120	0,757	9,1	1,5	1,03
168	1,077	4,5	0,97	0,53

Figure 77 : Densité absolue du granulat, à l'état 2, en fonction de la fraction molaire  $n^*$  pour le milieu réactionnel à 0,1 et 0,79 mol/l.

Temps en h	$n^*$ en mol/mol	Densité	
		0,1 mol/l	0,79 mol/l
0	0,080	2,590	
72	0,089	2,587	
168	0,082	2,583	
336	0,097	2,572	
504	0,140	2,544	
672	0,161	2,525	
840	0,330	2,337	
1	0,080		2,585
6	0,082		2,583
14	0,084		2,545
24	0,099		2,493
30	0,120		2,489
42	0,168		2,370
48	0,237		2,372
72	0,454		2,242
96	0,620		2,128
120	0,757		2,095

