

Mécanisme de la réaction alcali-silice

Roger DRON*

Françoise BRIVOT

Technicienne supérieure à la section
Comportement physico-chimique des matériaux,
Service Physico-chimie des matériaux

Thierry CHAUSSADENT

Chargé de recherche, Adjoint au chef de la section
Comportement physico-chimique des matériaux,
Service Physico-chimie des matériaux

Laboratoire central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

Les processus réactionnels trans-solution (dissolution-cristallisation) tels qu'ils ont été définis par Le Chatelier suffisent à expliquer complètement le mécanisme de la réaction alcali-silice. Les étapes essentielles (dissolution de la silice réactive dans la solution interstitielle et formation de produits de réaction par interaction des silicates en solution et de l'hydroxyde de calcium solide) ont été étudiées séparément *in vitro*. Les propriétés du système $K_2O-CaO-SiO_2-H_2O$ sont représentées au moyen d'une projection à deux dimensions du diagramme des potentiels chimiques $\mu_{KOH} - \mu_{SiO_2} - \mu_{CaO}$. Les conditions de formation de deux sortes de produits (précipités et gels) sont examinées. Il est ainsi montré que seule la limitation de la diffusion des ions inhérente à la porosité du béton peut entraîner des dégradations mécaniques du béton résultant de la réaction alcali-silice.

MOTS CLÉS : 32 - Réaction (chim.) - Base (chim.) - Oxyde - Silicium - Hydratation - Silicate - Calcium - Gel (chim.) - Diagramme.

Introduction

La plupart des auteurs attribuent la dégradation connue sous le nom de réaction alcali-silice à la formation tardive, au sein de bétons réalisés avec des granulats à risque, de masses de composés hydratés, visibles au microscope électronique à balayage et contenant du silicium, du calcium et des alcalins dans des proportions mal définies [Dent Glasser et Kataoka, 1981] et [Davies et Oberholster, 1988].

Les recherches visant à connaître le mécanisme de cette réaction ont un but pratique. Il s'agit moins de décrire que de donner une clé pour comprendre ce qui se passe afin de suggérer des idées susceptibles de prévenir les désordres ou d'y remédier. Si ces moyens sont efficaces, le mécanisme proposé aura quelques chances de correspondre à la réalité. L'étude expérimentale d'un mécanisme peut rarement être faite sur le système réel ou globalement simulé. La difficulté provient du fait que *in vivo* les étapes ne sont pas séparées dans le temps, de sorte qu'à un instant donné on peut trouver simultanément des produits formés à différentes étapes et, par ailleurs, ne pas déceler ceux qui n'ont qu'une existence transitoire ou brève. Il est donc nécessaire de partir d'un schéma hypothétique fondé sur un principe directeur et de tenter de réaliser de façon séparée, *in vitro*, les principales étapes supposées, en retranchant les réactifs qui n'interviennent qu'aux étapes suivantes ou en utilisant comme réactifs des produits censés s'être formés lors des étapes précédentes. On démontre ainsi que les dites étapes sont plausibles.

* Directeur de recherche à la division Bétons et Ciments pour Ouvrages d'Art du Laboratoire central des Ponts et Chaussées au moment de la rédaction de cet article.

Le principe de Le Chatelier

S'appuyant sur la vision nouvelle des équilibres chimiques qu'avait apportée Willard Gibbs, le savant français Henry Le Chatelier a considéré que le ciment n'échappe pas aux grandes lois de la chimie, telles qu'elles apparaissaient de façon achevée à la fin du siècle dernier. Il avait parfaitement assimilé les subtils concepts de phase et de potentiel chimique et savait qu'à la température ordinaire les transferts de matière sont pratiquement inexistant à l'état solide. Il en tira la conclusion que la solution aqueuse qui remplit les pores de la pâte de ciment est à la fois agent de dissolution superficielle des phases anhydres, véhicule des ions résultants et liqueur-mère des hydrates.

On ne devrait pas, à propos de cet aspect de l'œuvre de Le Chatelier, parler de théorie. Il s'agit simplement d'une attitude scientifique ou, dirons-nous, d'un principe plus général que la théorie cristalloïdale qu'il en a déduit. C'est sur cette unique idée directrice que nous allons nous appuyer.

Sources et réservoirs des réactifs

Les alcalins proviennent principalement du ciment lui-même. Initialement présents à l'état diffus dans les phases anhydres, ils se dissolvent à l'état de bases (K^+OH^-) et (Na^+OH^-) lors de l'hydratation et, comme ils ne participent pas à la formation des produits normaux d'hydratation du ciment, ils s'accumulent dans la solution interstitielle jusqu'à une concentration de l'ordre d'une mole par litre.

La quantité d'ions en solution est donc, en gros, proportionnelle au degré d'avancement de la réaction d'hydratation, mais leur concentration croît un peu plus vite, en raison de la consommation partielle de l'eau. Comme les valeurs maximales correspondantes sont atteintes dans les mêmes délais, on peut dire, *grosso modo*, que la condition première de l'alcali-réaction n'est remplie que lorsque l'hydratation touche à sa fin. La réserve d'alcalins se trouve alors, en totalité, sous forme dissoute.

La silice réactive à laquelle on s'intéresse par définition est celle des granulats. Toutes les variétés de silice sont pratiquement insolubles dans l'eau pure. Toutefois, en raison du caractère acide de SiO_2 , certaines peuvent se dissoudre sous forme anionique dans les solutions aqueuses de bases fortes. L'intervention d'un tel processus de dissolution dans l'alcali-réaction est tout à fait plausible puisque, dans le béton durci, les conditions qu'il requiert sont satisfaites par l'accumulation des alcalins. L'équilibre auquel il conduit dépend à la fois du pH final et de la variété solide réagissante. À cette composante de la réactivité, de nature thermodynamique, il convient d'ajouter

la composante cinétique qui, dans la pratique, peut se révéler plus importante.

La source la plus accessible du constituant CaO est la portlandite, présente dans la pâte durcie sous forme de microcristaux dispersés de façon assez uniforme. Mais son passage en solution est problématique car la loi du produit de solubilité, $[Ca^{2+}].[OH^-]^2 = C^{stc}$, s'applique à l'équilibre de dissolution. Dans le milieu très basique résultant de l'accumulation des alcalins, les ions Ca^{2+} ont un niveau de concentration extrêmement bas. Ils sont disponibles pour amorcer une réaction mais ne permettent pas de l'entretenir, car la réserve de la solution est insignifiante. Toutefois, même partielle, leur consommation dans une réaction quelconque suffit à rendre la solution sous-saturée, ce qui entraîne un déplacement dynamique de l'équilibre de dissolution. Grâce à ce couplage, la solution peut prélever, au fur et à mesure de ses besoins, l'hydroxyde de calcium sur la réserve solide.

En l'absence de toute diffusion, les processus de dissolution de la silice et de l'hydroxyde de calcium seraient localisés au voisinage de l'interface liquide-solide réactif. Seule la diffusion peut assurer le transfert de matière au-delà, et seulement sous forme dissoute, en l'occurrence ionique. Ce n'est en effet que par diffusion que les ions Ca^{2+} et OH^- provenant de la dissolution de la portlandite, de même que les ions silicatés résultant de l'attaque de la silice, peuvent s'éloigner de l'interface. La diffusion permet aussi, en sens inverse, l'apport des ions OH^- nécessaires à cette attaque et le mouvement qui amène ces ions à se rencontrer.

Il est donc possible de trouver au sein de la solution, dans certaines conditions et sous des formes variées, en certains endroits et à certains moments, outre l'eau qui est omniprésente, les ingrédients nécessaires à la formation de composés incluant de la chaux, de la silice, des alcalins et de l'eau si deux actes fondamentaux ont lieu *in vivo* :

- ① passage en solution sous forme d'anions de la silice réactive par attaque hydroxylique,
- ② réaction de ces anions avec le cation Ca^{2+} , couplée à la dissolution de la portlandite.

Partie expérimentale

L'étude a consisté à reproduire séparément *in vitro* les deux actes envisagés ci-dessus. L'attaque de la silice par des solutions alcalines a été étudiée en l'absence d'hydroxyde de calcium et, pour l'étude de la réaction entre l'hydroxyde de calcium et les silicates dissous, nous avons utilisé des solutions synthétiques semblables à celles qui résultent de l'attaque de la silice.

Les bases bibliographiques et les résultats bruts de cette recherche ont été publiés dans plusieurs articles de Dron et Brivot (1992, 1993a, 1993b, 1996) et Dron (1994), auxquels on pourra utilement se reporter. Dans cet article de synthèse, nous nous proposons d'expliciter la démarche, d'en résumer les enseignements essentiels, d'en développer l'interprétation et d'en tirer les conséquences.

Dissolution de la silice dans les solutions alcalines

Le principe et les conditions opératoires sont celles du test ASTM C 289-71, dont on a fait varier trois paramètres (temps de contact, température et concentration en soude) par rapport à la version standard. On fait agir 50 ml de la solution de soude sur 25 g de grains 160-315 μm du granulats testé. Un dispositif original de retournement continu permet le maintien en suspension. La mesure repose sur la détermination analytique de la quantité de silice passée en solution pendant un temps donné. Nous avons opéré sur diverses variétés de silice, notamment une opale provenant du centre de la France. Sa grande réactivité nous a permis de cerner en 24 h la totalité du processus, la composition de la solution n'évoluant plus au-delà de ce temps.

On note l'existence d'une période d'induction d'environ une heure. Un régime stable s'établit ensuite, la vitesse décroissant progressivement pour tendre vers zéro quand la concentration en silice se rapproche de la concentration en sodium (0,5 ou 1 mol.l^{-1}).

La vitesse de dissolution, mesurée à l'inflexion de la courbe représentant l'évolution de la concentration de la silice solubilisée en fonction

du temps (Dron et Brivot, 1993a), est approximativement proportionnelle à la concentration de la soude (ordre cinétique voisin de 1). Elle est divisée par 2,8 quand on passe de 67 à 57 $^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond d'après la loi d'Arrhénius à une énergie d'activation de 96 kJ.mol^{-1} . On en déduit que l'essai ASTM standard, pratiqué à 80 $^{\circ}\text{C}$, est accéléré d'un facteur d'environ 400 par rapport à ce qu'il serait à 25 $^{\circ}\text{C}$.

Cette vitesse dépend essentiellement de la variété de silice. Pour la solution de soude à 1 mol.l^{-1} , la vitesse, exprimée en mole par litre et par heure et ramenée à 25 $^{\circ}\text{C}$, a été trouvée égale à 7.10^{-7} pour le quartz, 9.10^{-5} pour le silex et 5.10^{-3} pour l'opale, soit une progression d'un facteur de l'ordre de 100.

Le ralentissement progressif de l'attaque s'explique assez facilement par le calcul classique des espèces en solution. Quand la solution s'enrichit en silice, la concentration des ions Na^+ reste constante, tandis que le pH et la charge des anions diminuent de façon liée. On évite les difficultés liées à la présence de formes polymères en considérant les espèces S^0 , S^1 et S^2 , définies par un site silicium lié à zéro, un ou deux oxygènes porteurs de charge, soit HO-Si-OH pour S^0 , HO-Si-O^- pour S^1 et $^- \text{O-Si-O}^-$ pour S^2 . On garde pour les couples S^0/S^1 et S^1/S^2 les valeurs des constantes d'acidité pK_a , soit 9,8 et 12,6 des couples monomères correspondants (H_3SiO_4^- pour S^1 et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ pour S^2).

La figure 1 résume le résultat de ces calculs. Elle montre que la forme S^1 devient exclusive (charge anionique moyenne par atome de silicium tendant vers -1) quand le pH tend vers 11,2.

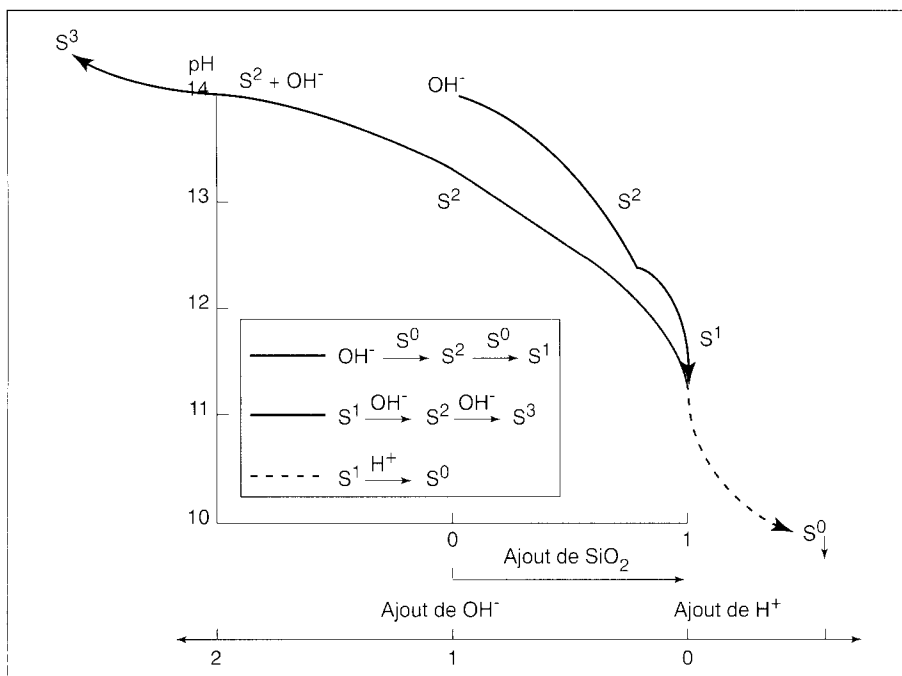


Fig. 1 - Réactions acido-basiques impliquant les espèces silicates en solution.

Au maximum de S^1 le pH est descendu à la valeur théorique de 11,2 de sorte que, pour des raisons cinétiques autant que thermodynamiques, l'attaque ne peut pas se poursuivre. C'est en fait l'électroneutralité de la solution qui fixe la concentration finale de la silice à un niveau voisin de celle des alcalins, cette dernière demeurant constante tout au long de l'attaque.

Dans nos expériences, cette limite n'a été atteinte que dans le cas de l'opale. Le temps nécessaire à cette saturation en milieu brassé ne dépend que du rapport liquide/solide.

Dans le système réel, la diffusion intervient et le temps de saturation dépend surtout de l'épaisseur de la lame liquide où la solution produite est confinée. La considération du rapport volume liquide/surface réactive permet d'estimer cette épaisseur. Dans l'essai ASTM, elle est de l'ordre du millimètre et serait environ dix fois plus petite pour un béton dosé à $1\,250\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ d'un granulat réactif présentant une surface spécifique de $0,5\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. L'ordre de grandeur trouvé pour la réactivité du silex autoriserait l'approche de la saturation dans des temps à l'échelle de l'année, et moins encore si la liqueur d'attaque restait confinée au voisinage de la surface réactive.

Interprétation à la lumière de la spectroscopie RMN du ^{29}Si

Cette technique d'étude donne une information précise sur la répartition du nombre de liaisons siloxane, de 0 à 4, autour des atomes de silicium (sites Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 et Q^4) et permet ainsi d'aborder l'interprétation des faits expérimentaux à l'échelle des arrangements atomiques.

Les différences de réactivité entre les diverses variétés de silice s'expliquent ainsi en grande partie par des différences de structure : les formes pratiquement inertes comme le quartz sont constituées uniquement d'entités Q^4 , c'est-à-dire que chaque atome de silicium est lié à quatre autres par des ponts siloxane -Si-O. Elles sont partiellement remplacées dans les formes réactives par des Q^3 , la quatrième liaison étant occupée par un hydroxyle (groupement silanol -Si-OH). La période d'induction pourrait être liée à la coupure des Q^3 préalable à celle des Q^2 qui interviendrait lors de la phase d'attaque proprement dite. On expliquerait aussi la perte d'alcalinité observée lors de l'attaque de matières à grande surface spécifique, comme le gel de silice, par une chimisorption du couple (K^+OH^-) au niveau de la coupure du Q^3 , comme le suggère la relation de type Freundlich qui la régit.

Très instructives sont aussi les études par spectroscopie RMN du ^{29}Si relatives aux solutions de silicates alcalins. Engelhart et Michel (1987) ont

étudié la répartition des entités Q^n sur des solutions de diverses concentrations en silice, d'une part, et de divers rapports $R_m = [\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$, d'autre part.

Nous avons ajusté ces données à des expressions semi-empiriques qui, à l'approche des valeurs bornes, sont rigoureuses pour des raisons théoriques (Dron, 1994).

Nous avons pu ainsi calculer les abondances relatives des Q^n pour une composition quelconque et en particulier, pour une concentration fixe $[\text{Na}^+] = 1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, le pourcentage de chaque forme en fonction de la concentration en SiO_2 .

Les monomères, qui correspondent aux Q^0 , sont majoritaires aux faibles concentrations en silice et deviennent très minoritaires à l'approche de $[\text{SiO}_2] = 1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, alors que les Q^3 commencent à apparaître. En négligeant la contribution des Q^3 , on peut en déduire la longueur moyenne des polymères linéaires.

Les monomères sont prépondérants tant que la concentration SiO_2 ne dépasse pas $0,4\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

La polymérisation en dimères puis en chaînes droites devient ensuite la règle. Des chaînes ramifiées apparaissent ensuite, révélées par la présence de sites Q^3 . Nous en retiendrons qu'en début d'attaque les seuls anions silicate compatibles avec la haute alcalinité sont des monomères, essentiellement l'espèce $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, alors que, à l'approche de la saturation, les chaînes droites comportant de l'ordre de 5 motifs deviennent la forme prépondérante. Les chaînes ramifiées, révélées par les Q^3 , ne deviennent appréciables qu'à l'approche du niveau limite de concentration à $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Réactions entre l'hydroxyde de calcium et les solutions de silicates alcalins

Nous avons mis en œuvre un large plan d'expérience mettant en présence sous agitation une quantité fixe (1 g) d'hydroxyde de calcium finement dispersé et un volume fixe (100 ml) de solutions de silicate de potassium. Ces solutions synthétiques avaient été préparées par mélange de silicate commercial (rapport $\text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 3,8$), de potasse $4\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et d'eau. On pouvait ainsi faire varier à volonté et de façon indépendante (par pas de $0,25\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) les concentrations en silice et en potassium. Un travail basé sur des principes très voisins avait été entrepris, indépendamment du nôtre, par Way et Shayan (1992) qui, aboutissant aux mêmes conclusions que nous, nous ont devancés au niveau de la publication. Nous avons pris acte de leur antériorité (Dron et Brivot, 1993 b) et insisté dans les

termes suivants sur les points d'accord qui nous paraissaient essentiels :

« L'existence de deux champs dans l'espace $x = [K]$, $y = [SiO_2]$ à l'équilibre quand une quantité fixe d'hydroxyde de calcium a été ajoutée à des solutions de KOH et SiO_2 en proportions variables. Le champ inférieur correspond aux précipités avec la liqueur mère. Le champ supérieur correspond aux gels macroscopiquement homogènes et imprégnés par un sérum. Les précipités sont caractérisés par diffraction des rayons X comme semblables au C-S-H(I) et les gels sont des systèmes amorphes présentant seulement une bande large centrée à 0,305 nm.

Il existe une relation définie entre la composition de chaque solide lavé et la composition de la liqueur mère ou du sérum qui lui correspondent ».

Nous signalions dans la même discussion la plus importante de nos observations :

« Le système obtenu en mélangeant jusqu'à 1,85 g d'hydroxyde de calcium et 100 ml de solution de silicate de potassium $[K] = 2 \text{ mol.l}^{-1}$, $[SiO_2] = 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ présente le comportement surprenant d'une complète dissolution des particules solides et conduit à une solution limpide et fluide, comme si Ca^{2+} était complexé, comme il l'est par l'EDTA dans les milieux de pH élevé. Ce sol reste métastable pendant trois jours avant de coaguler ».

Nos études par spectroscopie RMN du ^{43}Ca (Nieto et al., 1995) ont montré une étroite parenté des calciums présents dans le complexe et le gel, très différents des Ca^{2+} courants. La coagulation pourrait résulter d'un réarrangement des ponts Si-O...Ca...O-Si intra-ioniques en ponts inter-ioniques.

Diagramme des potentiels chimiques gouvernant les équilibres

À l'occasion du Congrès International de la Chimie des ciments qui s'est tenu à Moscou en 1974, nous avons souligné le grand intérêt pour la chimie des ciments de la représentation des systèmes ternaires et quaternaires en équilibre par des diagrammes de potentiels chimiques en projection bidimensionnelle (Dron, 1974). Nous l'avions alors appliqué au système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ et souligné ses avantages sur les représentations antérieures. Ce travail a semble-t-il échappé à Gartner et Jennings (1987) qui ont repris la même idée.

À notre avis, l'intérêt de ces diagrammes n'est pas d'ordre descriptif mais d'ordre explicatif, voire pédagogique. Ils contiennent la totalité des informations thermodynamiques disponibles et leur remarquable simplicité résulte de l'emploi

de variables linéaires par construction. La disposition relative des domaines de phases et la pente des droites qui les séparent généralement ont beaucoup plus d'importance que leur position exacte. Les tables thermodynamiques ne comportent, dans le meilleur des cas, que les données relatives aux composés dont les coefficients stœchiométriques sont fixes et entiers, ce qui est presque l'exception en chimie des ciments. Pour les autres, les seules données dont on dispose sont celles de l'analyse chimique des phases solides et des solutions. On sait les traduire au moyen des formules classiques en produits de solubilité et plus généralement en produits ioniques dont le logarithme est une grandeur affine du potentiel chimique. La prise en compte des coefficients d'activité ne change rien à la configuration générale et peu de choses à la position des frontières. On peut sans dommage en faire l'économie et ne viser que l'essentiel qui, pour notre problème, est relatif à la variance.

Le système $K_2O-CaO-SiO_2-H_2O$ comporte quatre constituants indépendants. La phase aqueuse est toujours présente. À pression (1 bar) et température (298 K) constantes, la variance vaut $V = 4 - \Phi$. Soit $\Phi' = \Phi - 1$ le nombre de phases solides. Il vient $V = 3 - \Phi'$. Le nombre de phases solides, toujours au moins égal à un, est donc au plus égal à trois pour $V = 0$. Une première version du diagramme des potentiels chimiques basée sur cette vision classique des choses est représentée sur la figure 2a.

Les calculs ont été faits suivant les règles habituelles de la chimie des solutions : conservation de la matière, électroneutralité, loi d'action de masse appliquée aux concentrations. Ils comportent une innovation importante : ils font intervenir non pas les concentrations des ions silicate, ce qui n'est pas possible compte tenu de la polymérisation, mais celles des entités S^0 , S^1 et S^2 telles que nous les avons définies plus haut.

Les potentiels chimiques sont calculés au moyen des relations suivantes :

$$\mu_{K_2O} = 2.R.T.\ln [K^+].[OH^-]$$

$$\mu_{SiO_2} = R.T.\ln [S^1] / [OH^-]$$

$$\mu_{CaO} = R.T.\ln [Ca^{2+}].[OH^-]^2$$

À l'intérieur d'un domaine donné, l'orientation des lignes de niveau du potentiel chimique de CaO est obtenue par l'application de la relation de Gibbs-Duhem (en prenant $d\mu_{CaO} = 0$) pour la stœchiométrie considérée.

Déterminé par la mise en cohérence de l'ensemble de nos résultats analytiques, ce premier diagramme n'est vrai qu'en première approximation. L'écart à la réalité ne découle pas tant des simplifications qui ont été faites au cours du calcul que du fait que cette représentation ne tient pas compte de deux caractéristiques fonda-

mentales résultant de notre expérimentation et liées au caractère strictement continu des équilibres acide-base et de polymérisation :

a) les lignes monovariantes (frontières de domaines de phases) et les points invariants qu'elle suppose sont formellement contredits par l'absence aux endroits attendus de toute liaison entre les deux variables de composition [Si] et [K] de la phase liquide ;

b) la composition de la matière solide, qu'on exprime par le couple $K_2O \%$, $SiO_2 \%$, varie de façon strictement continue dans un domaine donné.

Dans l'espace $\mu_{KOH}-\mu_{SiO_2}-\mu_{CaO}$ le diagramme 2a serait représenté par un polyèdre dont les faces se couperaient deux à deux suivant des arêtes rectilignes, concourantes aux points invariants. Pour la plupart, ces arêtes n'ont pas d'existence, elles sont émoussées et l'on passe de façon strictement continue d'un domaine à un autre, pour autant qu'on puisse encore parler de domaines.

L'orientation correcte (figure 2b) des lignes de niveau $\mu_{CaO} = C^{ste}$ a été déterminée, pour chacun des points expérimentaux, en faisant intervenir, dans l'application de la relation de Gibbs-Duhem, la composition effective de la phase solide.

Discussions et conclusions

Le potentiel chimique est une grandeur locale, instantanée et évolutive. On peut donc caractériser un élément de volume actif, en équilibre local, par un point du diagramme. Dans un premier temps nous utiliserons pour cela la version approximative de la figure 2a, plus pédagogique et qu'il est facile de transposer ensuite mentalement sur la version plus correcte de la figure 2b.

À l'instant « zéro » de la réaction alcali-silice, que nous prenons vers la fin de l'hydratation du ciment, la liqueur interstitielle est à peu près la même partout. Elle contient environ 1 mol.l^{-1} de (K^+OH^-/Na^+OH^-) et est saturée en $Ca(OH)_2$, ce qui la situe au point A.

La liqueur interstitielle au contact strict avec la portlandite n'a aucune raison d'évoluer mais celle qui est au contact de la silice réactive tend à égaliser son potentiel avec celui de la phase solide, de sorte que le point représentatif de la solution se déplace en direction du point B, en suivant la ligne $[K^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Les choses en resteraient là en l'absence de toute diffusion mais son intervention va bouleverser cet équilibre précaire, le cours des événements étant déterminé par le choix de l'étape limitante.

L'étape limitante est l'attaque de la silice

La diffusion assure l'évacuation des rares ions silicate formés, dans la liqueur alcaline environnante d'abord, où ils se dépolymérisent en monomères $H_2SiO_4^{2-}$ et coprécipitent avec les rares ions Ca^{2+} , renouvelés aussitôt que consommés, en présence de nombreux ions K^+ . Le point figuratif ne décollera du point A que de ce qui est nécessaire pour ajuster le flux de dissolution de la portlandite. Le produit néoformé sera un précipité, et en tout état de cause un cristalloïde, car il est constitué d'ions suffisamment petits pour ne pas se disposer complètement au hasard. Il n'y a pas deux phases comme le voudrait le diagramme 2a mais une phase unique de composition intermédiaire conforme au diagramme 2b. Cette précipitation tranquille en quasi équilibre est peu énergétique et donc sans grand danger pour l'ouvrage.

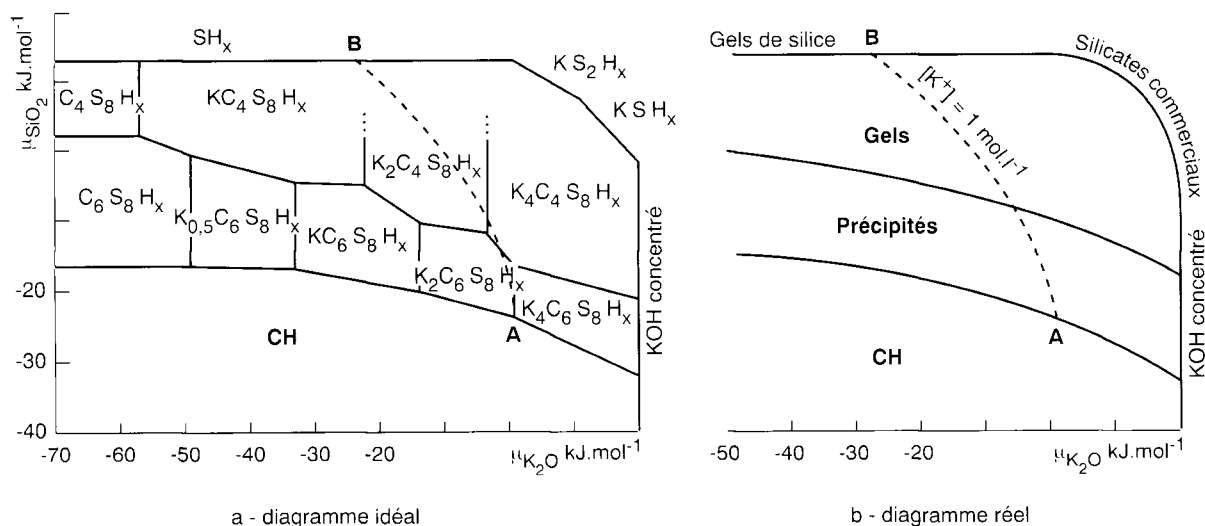


Fig. 2 - Diagramme des équilibres chimiques pour le système K_2O-SiO_2-CaO (exprimés en potentiels chimiques).

L'étape limitante est la diffusion

Le processus décrit précédemment est restreint au voisinage immédiat de l'interface solution-granulat réactif et se poursuit jusqu'à épuisement de la portlandite immédiatement accessible. Le point figuratif se déplace en direction du point B en suivant la ligne $[K^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Une dissymétrie radicale s'est établie dans le béton :

➤ au contact du granulat on trouve une solution saturée en silice à 1 mol.l^{-1} représentée par le point B ; les ions silicate qui la forment sont en majeure partie des polymères :

➤ dans tout le reste de la pâte, où la portlandite est intacte, la solution est représentée par le point A.

C'est à l'interface qui sépare les deux domaines antagonistes qu'intervient la réaction destructive de complexation de l'ion Ca^{2+} par les polyanions silicate qui le prélèvent à la surface des cristaux de portlandite, la rongant inexorablement. Le point représentatif de la

solution du complexe, tant qu'une phase solide ne se forme pas, est libre de s'évader au-dessus de la surface (plane ou courbe) que lui assignera *in fine* le retour à l'équilibre. Le niveau de μ_{CaO} peut monter jusqu'à celui de la portlandite. La rupture de cet équilibre métastable intervient sous forme d'une coagulation, d'autant plus anarchique que l'écart est plus grand entre le système actuel, à très haut potentiel chaud, et le système stable biphasé (squelette + sérum, ou gel au sens de la chimie des colloïdes) en lequel il se transforme. L'énergie libre rendue disponible par cette rupture brutale peut causer des dégâts mécaniques irréversibles, d'autant plus qu'ils surviennent dans un secteur fragilisé par les vides résultant de la dissolution de la portlandite. On comprend que le solide qui se forme dans ces conditions et à partir de polyanions très disparates et partiellement ramifiés soit totalement amorphe. Ce gel a d'ailleurs des caractéristiques susceptibles de provoquer une attraction d'eau pure par un phénomène d'osmose.

Cet article a fait l'objet d'une communication au 10^e Congrès International sur la Chimie des Ciments (2-6 juin 1997, Göteborg, Suède) et est publié en anglais dans les proceedings de ce congrès (article 4iv074).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DAVIES G., OBERHOLSTER R. E. (1988), Alkali-silica reaction products and their development, *Cement and Concrete Research*, vol. 18, **166**, pp. 621-635.

DENT-GLASSER L., KATAOKA F. (1981), *The chemistry of alkali-aggregate reactions*, Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, S252/23.

DRON R. (1974), *Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system*, Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement, suppl. paper, Section II Moscow, pp. 3-16.

DRON R., BRIVOT F. (1992), Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction, Part 1, *Cement and Concrete Research*, vol. 22, **5**, pp. 941-948.

DRON R., BRIVOT F. (1993 a), Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction, Part 2, *Cement and Concrete Research*, vol. 23, **1**, pp. 93-103.

DRON R., BRIVOT F. (1993 b), A discussion to the paper of S. J. Way and A. Shayan, *Cement and Concrete Research*, vol. 23, **4**, pp. 1001-1002.

DRON R. (1994), *Polymerization of silicate ions in aqueous solutions*, Proceedings of the Workshop on Applications of NMR spectroscopy to cement science, held in Guerville, France, 25-26 March 1992, edited by P. Colombet and A.-R. Grimmer, Gordon and Reach Science Publishers, pp. 403-412.

DRON R., BRIVOT F. (1996), *Solid-liquid equilibria in $\text{K-C-S-H/H}_2\text{O}$ systems*, 10th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Melbourne.

ENGELHARDT G., MICHEL D. (1987), *High resolution solid state NMR of silicates and zeolites*, John Wiley & sons Ed., Chichester.

GARTNER E. M., JENNINGS H.M. (1987), Thermodynamics of calcium silicates hydrates and their solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (10), pp. 743-749.

NIETO P., DRON R., THOUVENOT R., ZANNI H., BRIVOT F. (1995), Étude de la transformation sol-gel

du complexe calcium-polysilicate par RMN du ^{43}Ca , *C. R. Acad. Sci.*, **T. 320**, Série II b, pp. 485-488.

WAY S. J., SHAYAN A. (1992), Study of some synthetically prepared hydrous alkali-calcium silicates, *Cement and Concrete Research*, vol. 22, **5**, pp. 915-926.

ABSTRACT

The mechanism of the alkali-silica reaction

R. DRON - F. BRIVOT - T. CHAUSSADENT

Dissolution-crystallization processes following Le Chatelier's principle fully explain the mechanisms of the alkali-silica reaction. The main stages (dissolution of reactive silica in the pore solution and the formation of reaction products by the interaction of silicates in solution with solid calcium hydroxide) have been studied separately in vitro). The properties of the $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system have been presented by a two-dimensional projection of the chemical potentials $\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{SiO}_2} - \mu_{\text{CaO}}$. The conditions for the formation of the two types of products (precipitates and gels) are examined. It has thus been demonstrated that merely limiting the diffusion of ions which is a natural consequence of the porosity of concrete can lead to mechanical damage in concrete as a result of the alkali-silica reaction.