

21^e édition des Journées scientifiques
du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton
(RF)²B

Polytechnique Montréal, Montréal, Canada
5 et 6 juillet 2023

MODÉLISATION DES MÉCANISMES PHYSICO-CHIMIQUES DE DÉGRADATION DES GRANULATS AU COURS D'UNE RÉACTION ALCALI-GRANULATS

L. Gomez^{A,C,D}, A. Socié^B, F. Perales^A, S. Multon^C, B. Fournier^D, M. Argouges^E

^{A*} IRS[N] Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, CE Cadarache, France

^B Mines Paris, PSL, Centre de géosciences (GEOSCIENCES), Fontainebleau, 77305, France

^C Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), Université Toulouse III, Toulouse, France

^D Département de géologie et de génie géologique, Université Laval, Québec, Canada

^E Hydro-Québec, Montréal, Canada

RÉSUMÉ : Dans le but de prédire l'avancement de la Réaction Alkali-Silice (RAS), un modèle de transport réactif a été développé à l'échelle mésoscopique. Le modèle permet de prendre en compte les 3 étapes de la réaction : transport des ions, dissolution de la silice réactive et précipitation de produits de réaction. Les réactions chimiques sont supposées être à l'équilibre thermodynamique exceptée pour la réaction de dissolution de la silice, modélisée par une loi cinétique. Un produit de type C-S-H (faible Ca/Si) et un gel d'alkali-silice (Na/K-S-H) sont pris en compte. L'application montre d'une part, les rôles de la pâte et du granulats ainsi que leurs interactions sur le transport réactif et, d'autre part, la capacité du modèle à simuler la précipitation du gel résultant de la dissolution progressive de la silice. Un plan d'expérience numérique sur l'effet de taille du granulats et sur l'influence des paramètres de diffusion a été réalisé.

1. INTRODUCTION

Le béton est le matériau principal des constructions modernes car il allie de bonnes propriétés physiques à un faible coût d'utilisation. C'est un matériau poreux multiphasique composé d'une matrice cimentaire et d'inclusions granulaires de diamètres allant du sable (centaines de μm) à des granulats grossiers (dizaines de cm). Cela implique des hétérogénéités au sein de la microstructure : la matrice cimentaire est poreuse et composée de plusieurs produits issus de l'hydratation du ciment, alors que les granulats sont composés de minéraux plus ou moins solubles, sont plus ou moins poreux et contiennent parfois des microfissures (intrinsèques ou causées par leur fabrication). Les compositions chimiques des phases ainsi que leurs caractéristiques mécaniques étant différentes, des gradients (concentration, pression) sont présents dans le matériau. Enfin, le comportement du béton dépend de son environnement (température, humidité), le rendant vulnérable face à des attaques extérieures (gel/dégel, carbonatation) et internes (Réaction Sulfatique Interne (RSI), Réaction Alcalis-Granulats (RAG)). Ces réactions provoquent un vieillissement prématuré du matériau. Les dégradations causées par la Réaction Alkali-Granulats, et plus particulièrement la Réaction Alkali-Silice (RAS), sont importantes. Cette réaction met en jeu les composants siliceux réactifs des granulats, les alcalis du ciment, des granulats ou provenant de l'extérieur du béton, et une humidité

relative élevée (Dent-Glasser et Kataoka, 1981). Ces trois paramètres sont nécessaires pour que la réaction ait lieu. Le mécanisme peut être décrit en quatre étapes : transport des ions piloté par le gradient de concentration, dissolution de la silice réactive au contact de la solution basique, précipitation de produits de réaction suite au passage en solution de la silice aqueuse et gonflement provoquant, par des contraintes différentielles, la fissuration du milieu.

La cinétique de la réaction étant généralement lente dans les conditions environnementales de nombreux ouvrages (quelques dizaines d'années), l'impact mécanique à l'échelle de la structure s'effectue tardivement, induisant un retard dans le diagnostic. Dans un contexte d'allongement de durée de vie des structures en béton, les exploitants de centrales nucléaires ou de barrages hydro-électriques ont besoin de connaître l'avancement des dégradations afin d'assurer la sûreté de leurs structures ainsi que leur exploitation.

L'étude présentée a pour objectif de développer un modèle numérique de Transport Réactif (TR), combinant transport et réactions chimiques, en milieu saturé afin de prédire l'évolution de la microstructure au cours de l'avancement de la réaction à partir de paramètres physiques et chimiques locaux mesurables. Dans une première partie, les mécanismes physico-chimiques associés à la réaction sont décrits puis, les équations du modèle sont détaillées, et enfin, une application montrant les potentialités du modèle est présentée. La cinétique de formation et la localisation des produits en fonction de différentes tailles de granulats ainsi que des paramètres diffusifs sont étudiées.

2. PRINCIPES DE LA MODÉLISATION

2.1 Mécanismes de la RAS

La séquence de la RAS est décrite en quatre étapes (Urhan, 1987; Bulteel et al., 2002; Hou et al., 2004; Leemann et al., 2011; Leemann, 2017) :

- Le transport des ions dans le milieu poreux hétérogène : Le milieu étudié étant composé de pâte et de granulats, un gradient de concentration est présent ce qui pilote la diffusion des espèces aqueuses de la solution interstitielle, résultante de l'hydratation du ciment, vers le granulat. Dans cette étude, seules les espèces impliquées dans la RAS sont prises en compte : les alcalins Na^+ et K^+ , le calcium Ca^{2+} , la silice aqueuse H_4SiO_4 et les ions hydronium H^+ et hydroxydes OH^- , ainsi que les complexes aqueux résultants de l'interaction entre les différents ions.
- La dissolution de la silice : Le matériau cimentaire est basique ($\text{pH} > 13$) à cause de l'équilibre thermodynamique entre les ions hydroxydes et les minéraux composant la pâte de ciment hydratée (portlandite et CSH). De plus, la diffusion des alcalins de la pâte vers les granulats entraîne un déséquilibre de la solution et provoque la dissolution de la portlandite qui libère des ions Ca^{2+} et OH^- en solution. Ces derniers, en contact avec les sites siliceux réactifs présents dans les granulats, entraînent la dissolution de la silice (rupture des liaisons Si-OH).
- La précipitation des produits de réactions : La silice aqueuse, disponible en solution, réagit avec les ions alcalins ou calcium, par équilibre des charges, pour former des produits de réaction secondaires. Par conséquent, les ions Ca^{2+} de la pâte sont transportés dans le granulat entraînant la précipitation de produits de réaction amorphes, proches des C-S-H, contenant du calcium et de la silice issue des granulats. D'autres produits de réaction composés d'alcalins et de silice aqueuse se forment également. Ces produits, de structure cristalline, sont expansifs. Expérimentalement, il est observé que les compositions des produits sont différentes, néanmoins un consensus est obtenu sur trois produits : un C-S-H au ratio Ca/Si faible ($\approx 0,8$), un gel d'alcali-silice expansif (Na/K-S-H) et un produit composé de calcium, alcalin et silice (C-Na/K-S-H) non expansif.
- Expansion puis fissuration : Les produits de réaction secondaires se forment dans les vides disponibles du granulat (pores ou fissures existantes), une contrainte locale apparaît lorsque le volume de produit formé devient supérieur au volume de vides disponibles. Si cette contrainte dépasse la résistance locale du matériau, des fissures peuvent être initiées. L'augmentation de la fissuration, induite par les gonflements, réduit la ténacité du matériau et impacte la cinétique de

dégradation chimique (Socié et al., 2021). La fissuration devient une zone préférentielle pour la diffusion des espèces (accélération de la diffusion des espèces) ainsi que pour la localisation des réactions chimiques.

Les mécanismes de dissolution et diffusion étant liés et dépendant du milieu étudié (porosité et coefficient de dissolution, concentrations des ions, structure de la silice), il est primordial de les prendre en compte dans un modèle mésoscopique, à l'échelle du granulat.

2.2 Modélisation

Le modèle présenté ci-après décrit les trois premières étapes de la réaction : transport, dissolution de la silice et précipitation des produits. Le code de transport réactif HYTEC (Van der Lee et al., 2003) est utilisé.

2.2.1 Diffusion des espèces

La diffusion est modélisée par une loi de Fick modifiée, en condition saturée :

$$\frac{\partial \Phi C_i^{aq}}{\partial t} = \nabla(D_e(\Phi)\nabla C_i^{aq}) - \frac{\partial \Phi C_i^p}{\partial t} \quad (\text{Équation 1})$$

Avec Φ la porosité, C_i^{aq} la concentration totale aqueuse de l'espèce i en solution [mol/L], D_e le coefficient de diffusion effectif [m²/s], C_i^p la concentration totale de l'espèce i contenue dans la porosité de la phase solide p [mol/L].

Les deux paramètres à identifier sont la porosité du milieu étudié et le coefficient de diffusion. Pour la pâte de ciment, les valeurs dépendantes de sa composition peuvent être estimées expérimentalement, généralement : $\Phi = 0,25$ et $D = 10^{-12}$ m²/s. Mais pour le granulat, ayant un réseau poreux dépendant du type de roche, une identification pour chaque granulat doit être menée.

Le coefficient de diffusion dépend de chaque espèce ionique (fonction des charges et rayons atomiques). Par exemple, la diffusion des ions alcalins est plus rapide que celle des ions calcium : il y a donc un impact sur les concentrations locales des espèces. La localisation des ions influence l'équilibre de la solution et donc le type de produit formé, comme détaillé dans la partie 2.2.3.

De plus, les réactions chimiques entraînent précipitation ou dissolution, engendrant une évolution de la microstructure ayant un impact direct sur le volume de vides et donc la porosité. Or la diffusion dépend de la porosité et devrait donc varier au cours du temps. Dans Socié et al. (2021), la loi d'Archie est utilisée pour caractériser la diffusion à partir de la porosité variable au cours du temps. Ici, en première approche, les calculs resteront en porosité fixe.

2.2.2 Dissolution de la silice réactive

Une loi cinétique est utilisée pour modéliser la dissolution de la silice (Kim et Olek, 2014; Qiu et al., 2022) :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = -A_m \cdot k_m \cdot a_{OH^-}^\beta \cdot \left(\frac{Q}{K_m} - 1\right) \quad (\text{Équation 2})$$

Avec C_m la concentration du minéral [mol/L], A_m la surface spécifique réactive du minéral m [m²/L], k_m la constante cinétique de dissolution [mol/m².s], a_{OH^-} l'activité de l'ion OH⁻, β un paramètre représentant l'ordre partiel de la réaction (ici $\beta = 0,44$), Q le quotient réactionnel, K_m la constante de solubilité du minéral m .

Le pH de la solution influence directement la dissolution de la silice, la cinétique augmentant avec le pH (Brady et Walther, 1990; Broekmans, 2004). Ce phénomène est pris en compte par l'activité des ions OH⁻. De la même manière que Guthrie et Carey (2015), la réactivité de la silice est prise en compte par la constante d'équilibre thermodynamique (de valeur élevée pour un minéral bien cristallisé par rapport à un minéral à la structure amorphe) ainsi que par la surface spécifique.

2.2.3 Volume des produits formés par équilibre thermodynamique

La précipitation/dissolution des produits est obtenue par l'équilibre thermodynamique.

A partir de la constante d'équilibre thermodynamique (ou constante de solubilité) associée à chaque produit, l'indice de saturation de la solution par rapport à un produit est calculé. Cet indice dépend de l'activité des ions localement. Si l'indice de saturation est positif, il y a sursaturation de la solution par rapport au produit qui peut donc précipiter. Si l'indice de saturation est négatif, il y a sous-saturation et le produit va entrer en dissolution.

La pâte ciment est initialement composée, principalement, de la portlandite (Ca(OH)₂) et de C-S-H (ratio Ca/Si = 1,65). Les minéraux AFT et AFM n'intervenant pas dans la RAS, nous les négligerons dans la suite. Le granulat est représenté par une particule de quartz ayant une réactivité uniforme dans tout son volume. Les produits de réaction modélisés sont : un C-S-H ayant un faible ratio Ca/Si (= 0,8) et un gel d'alcali-silice (Na/K-S-H) expansif. Le C-S-H est semblable à de la tobermorite (Hou et al., 2004; Leemann et al., 2011). Pour le gel d'alcali-silice, il est semblable à de la kanémite (Leemann et al., 2011; Kim et Olek, 2014). La composition stœchiométrique de ce minéral est connue, cependant sa constante d'équilibre n'est pas définie dans les bases de données. Plusieurs méthodes sont mises en œuvre dans la littérature pour identifier une constante adaptée à chaque système (Kim et Olek, 2014; Guo et al., 2019; Qiu et al., 2022). La valeur retenue dans cette étude est 2,5.

Les réactions et les constantes d'équilibre retenues sont données dans le Tableau 1 : elles sont issues de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012).

Tableau 1. Constantes d'équilibre des produits modélisés (Thermoddem (Blanc et al., 2012))

Produits	Équations	Log K
Si(s)	$H_4SiO_4 \rightleftharpoons SiO_2(s) + 2 H_2O$	3,74
Na-S-H	$2 H_4SiO_4 + 4 H_2O + Na^+ \rightleftharpoons NaSH + H^+$	2,5
Tobermorite	$6 H_4SiO_4 + 3,5 H_2O + 5 Ca^{2+} \rightleftharpoons CSH_{0,8} + 10 H^+$	-62,944
C-S-H(1,6)	$H_4SiO_4 + 2,18 H_2O + 1,6 Ca^{2+} \rightleftharpoons CSH_{1,6} + 3,2 H^+$	-28,002
CH	$2 H_2O + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 2 H^+$	-22,812

3. APPLICATION

Le modèle est appliqué d'une part à l'étude de l'influence du diamètre du granulat, 0,1 mm, 0,5 mm et 5 mm, sur les réactions de précipitation/dissolution et d'autre part à une étude paramétrique sur le coefficient de diffusion, entre 10⁻¹⁴ et 10⁻¹³ m²/s pour le coefficient de diffusion du granulat et entre 10⁻¹¹ et 10⁻¹² m²/s pour le coefficient de diffusion dans la pâte, paramètre difficilement identifiable expérimentalement.

3.1 Cas d'étude

Le système unitaire de référence est un rectangle de dimension 0,1mmx0,75mm, composé d'une pâte de ciment et d'un granulat avec un ratio pâte/granulat de 30/70 (30% pâte et 70% granulat), représentatif d'un béton ordinaire (Figure 1). Une condition de symétrie est appliquée sur le bord droit afin de représenter le

cœur du granulat. Ce système unitaire a pour but de comprendre les effets chimiques locaux de la RAS et l'effet des gradient ioniques au sein du granulat. La taille de maille est de 12,5 μm .

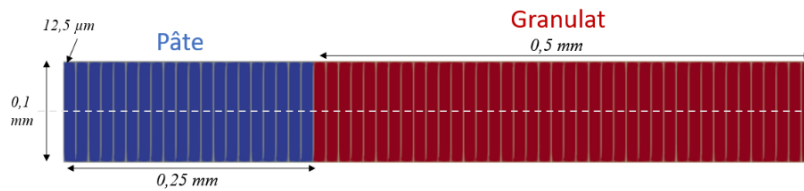


Figure 1. Domaine étudié : 30% de pâte (bleu) et 70% de granulat (rouge)

Le matériau est mature, déjà hydraté ($e/c = 0,45$). A l'initialisation, la pâte est composée de portlandite et de C-S-H avec des concentrations obtenues à partir de Socié et al. (2022). La concentration initiale en ions alcalins (ions sodium Na^+ ou potassium K^+) est égale à 1 mol/L. Le pH dans les granulats est initialisé à 10. La concentration de silice solide est calculée à partir des données de Gao et al. (2013). Les valeurs initiales des hydrates sont données en mol/L de solution en fonction de la porosité du milieu, conformément au formalisme du transport réactif, et la valeur initiale de la silice solide est donnée en mol/ m^3 de granulat.

Tableau 2. Valeurs initiales du modèle après calcul d'hydratation (modèle de Socié et al., 2022)

Pâte	Granulat
CH = 6,13 mol/L	Si(s) = 3000 mol/ m^3
C-S-H(1.6) = 4,41 mol/L	pH = 10
Alcalins = 1 mol/L	

Les paramètres de diffusion retenus pour l'étude sont donnés dans le Tableau 3 (Goto et Roy, 1981; Qiu et al., 2022).

Les paramètres à identifier pour caractériser la dissolution de la silice sont le coefficient de dissolution de la silice k en mol/ $\text{m}^2\cdot\text{s}$ et la surface spécifique des grains de silice réactive A en m^2/L . Dans ce travail, nous prenons une valeur représentant $k \cdot A = 1 \cdot 10^{-10}$ mol/L.s (Brady et Walther, 1990; Kim et Olek, 2014; Guthrie et Carey, 2015).

Tableau 3. Paramètres de diffusion

	Pâte	Granulat
Coefficient de diffusion (m^2/s)	10^{-11}	10^{-13}
Porosité (-)	0,25	0,01

3.2 RÉSULTATS

3.2.1 Formation des produits dans un sable (1 mm)

La taille du granulat est de 1 mm. Les résultats obtenus à 1 an sont affichés dans la Figure 2.

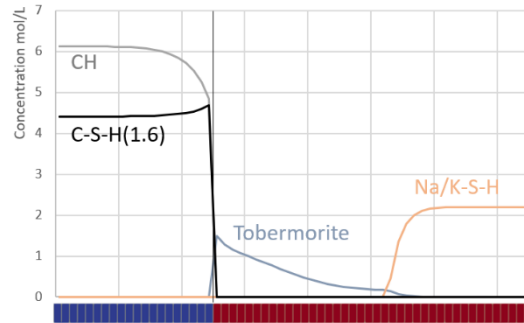


Figure 2. Profils de concentration des phases solides à 1 an : la tobermorite se forme proche de l'interface et le Na/K-S-H à cœur du granulât

Avec les paramètres retenus, la modélisation par transport réactif conduit à la formation de la tobermorite proche de l'interface pâte/granulât alors que le produit de type Na/K-S-H se forme à cœur du granulât.

La dissolution de la silice en fonction du temps est tracée dans la Figure 3.

La quantité de silice réactive (calcul de l'intégrale sur le volume du granulât) diminue linéairement avec le temps, conformément à l'hypothèse d'homogénéité de la réactivité de la silice dans le granulât.

Les concentrations des espèces aqueuses sont présentées dans la Figure 4. Le pH est un paramètre important car il contrôle la solubilité des phases solides mais aussi l'ionisation de la silice. En effet, un pH élevé favorise la formation d'espèces ioniques siliceuses négatives (sorption des ions OH^- sur les espèces neutre H_4SiO_4) afin équilibrer les charges. Nous pouvons voir que la concentration des espèces aqueuses siliceuses chargées négativement ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ et HSiO_3^-) sont dominantes au cœur du granulât et que le pH est globalement à l'équilibre au sein du granulât (Figure 4) (Fleming et Crerar, 1982; Maraghechi et al., 2016).

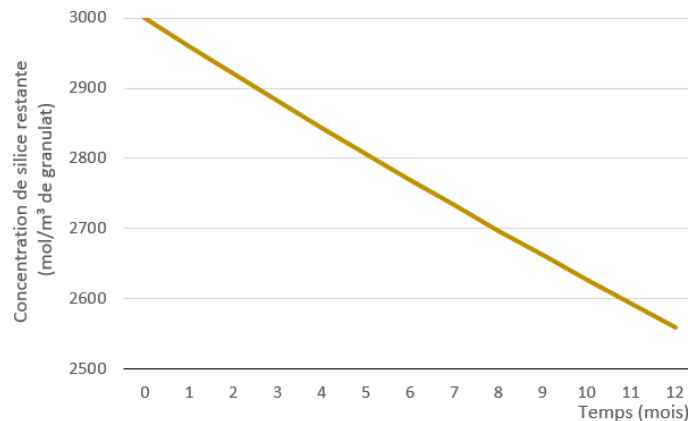


Figure 3. Concentration de la silice solide à l'interface pâte/granulât au cours du temps

Concernant la concentration des ions calcium, elle est élevée dans la pâte (dû à la dissolution de la portlandite) et forme un front de diffusion avec une concentration qui diminue de l'interface vers le cœur du granulât (Figure 4).

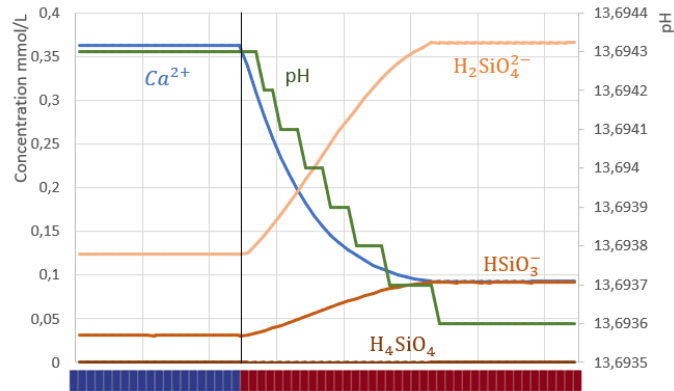


Figure 4. Profils de concentration des espèces aqueuses : Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_3^- , H_4SiO_4 et pH en fonction de la position à 1 an

Tout d'abord, le modèle permet de reproduire la séquence complète de la réaction : dissolution de la portlandite qui libère dans la solution des ions calcium, ions qui sont donc disponibles pour former des C-S-H proches de l'interface. Ensuite, les produits de réaction se formant dans le granulat sont conformes à ceux décrits dans la littérature : tobermorite proche de l'interface (produit contenant du calcium, semblables à des C-S-H) et du Na/K-S-H au cœur du granulat (Urhan, 1987; Ichikawa et Miura, 2007; Albinski, 2022). Nous pouvons voir que les profils des concentrations des espèces solides sont liés aux concentrations des espèces aqueuses, ce qui est attendu car les équilibres thermodynamiques sont calculés à partir des concentrations locales. En effet, les ions alcalins sont présents à cœur du granulat et les ions calcium sont présents à l'interface. Il en résulte la formation du produit de type C-S-H à l'interface (calcium et silice aqueuse) et le gel alcali-silice est favorable à cœur du granulat.

3.2.2 Effet de la taille du granulat

L'effet de la taille du granulat sur l'expansion macroscopique est souvent discuté dans la littérature : l'expansion augmenterait avec le diamètre du granulat. De plus, du moins pour certains types de roches, il y aurait un diamètre pessimum où l'expansion serait maximale.

Pour les diamètres élevés (> quelques mm) : le temps de diffusion des ions OH^- dans le granulat est très long pour les granulats de gros diamètres, ce qui limite la dissolution et donc la quantité de silice aqueuse disponible en solution (Rajabipour et al., 2015). D'autre part, Saha et al. (2018) supposent qu'une grande quantité de silice en solution favorise la formation d'alcali-silicates, limitant la formation de l'auréole de réaction (Ichikawa et Miura, 2007).

Pour les petits diamètres (< 1mm) : un petit diamètre implique une augmentation de la surface spécifique de l'ensemble des granulats. Il y a donc une plus grande quantité de silice aqueuse disponible à l'issue de la dissolution, ce qui augmente l'expansion (Broekmans, 2004). Rajabipour et al. (2015), quant à eux, estiment que la très faible quantité de silice réactive contenue dans les particules ne pourrait pas engendrer une RAS.

D'autre part, la réduction du diamètre peut engendrer un effet pouzzolanique (Urhan, 1987; Ichikawa, 2009; Rajabipour et al., 2015; Saha et al., 2018) : la diffusion des espèces étant plus rapide (à cause du diamètre faible du granulat), la dissolution est plus rapide ce qui rend la silice aqueuse disponible rapidement. La cinétique élevée engendre aussi une dissolution de la portlandite plus élevée, rendant des ions calcium disponibles en solution. Il en résulte que l'équilibre thermodynamique en solution est favorable à la formation de produits de type C-S-H (à des différents ratios), bloquant la formation de gel d'alcali-silice. Cet effet est positif pour le matériau qui gagne en résistance malgré la dissolution de la silice réactive (Cyr et al., 2006).

Pour mettre en évidence ces résultats et étudier la capacité du modèle à reproduire de tels phénomènes, trois tailles de granulat sont considérées : 0,1 mm, 0,5 mm et 5 mm.

Dans la Figure 5, il est observé que pour des petits diamètres du granulat, la formation de tobermorite prend le dessus sur la formation de Na/K-S-H, supposant donc qu'il n'y aurait pas d'effet délétère de la réaction car la tobermorite est peu expansive. De plus, lorsque le diamètre augmente, la quantité de produit Na/K-S-H formée est plus élevée, validant que les gros diamètres impliquent plus d'expansion. Ces résultats montrent que, à partir d'une hypothèse sur la réactivité de la silice simple, le modèle est capable de retrouver les observations de la littérature.

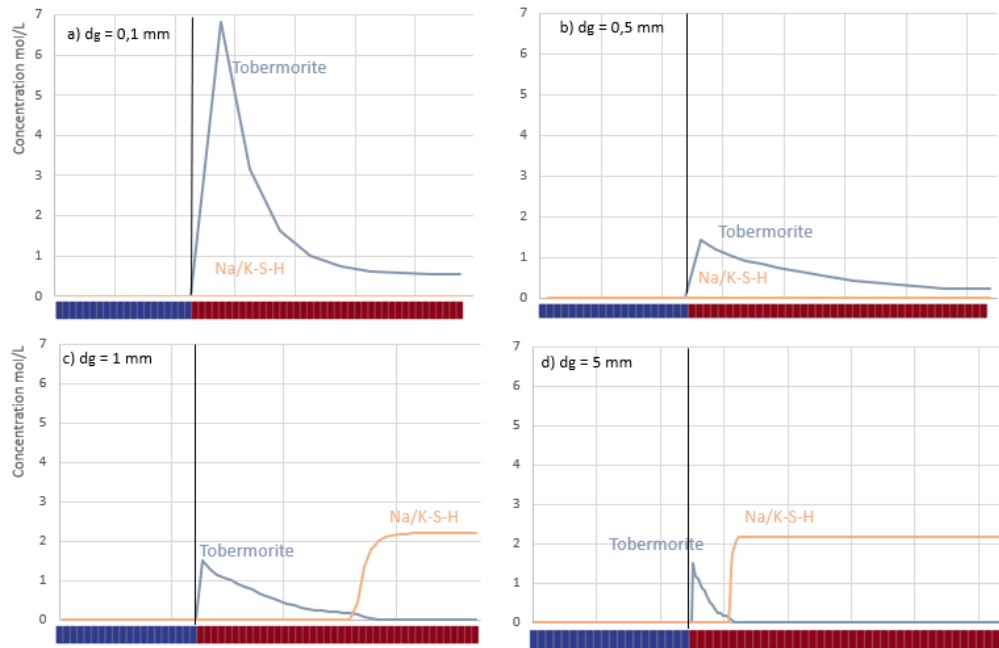


Figure 5. Profils de concentration des produits de réaction en fonction de la position à 1 an pour les diamètres de granulats : a) $d_g = 0,1$ mm, b) $d_g = 0,5$ mm, c) $d_g = 1$ mm et d) $d_g = 5$ mm

Néanmoins, il est souvent noté dans la littérature qu'un diamètre de granulat de 0,5 mm est suffisant pour induire de l'expansion (Gao et al., 2013).

On pourrait donc s'attendre à la formation de gel d'alcali-silice (Na/K-S-H) pour cette taille de particule, ce qui n'est pas le cas (Figure 5, b).

Afin de retrouver les tendances expérimentales, une étude paramétrique sur le coefficient de diffusion a été menée. Plusieurs coefficients de diffusion ont été testés sur le diamètre de granulat de 0,5 mm.

Les résultats de l'étude sont présentés dans la Figure 6. Il est observé qu'une diminution du coefficient de diffusion dans le granulat (D_a) entraîne une formation de Na/K-S-H (Figure 6, b et d). D'autre part, la diminution du coefficient de diffusion dans la pâte (D_c) n'influence pas la formation de produit dans le granulat dès lors que la diffusion dans le granulat est faible (Figure 6, b et c). Nous pouvons donc penser que ce n'est pas le ratio D_c/D_a qui gère la formation de produit mais seulement la valeur de diffusion dans le granulat.

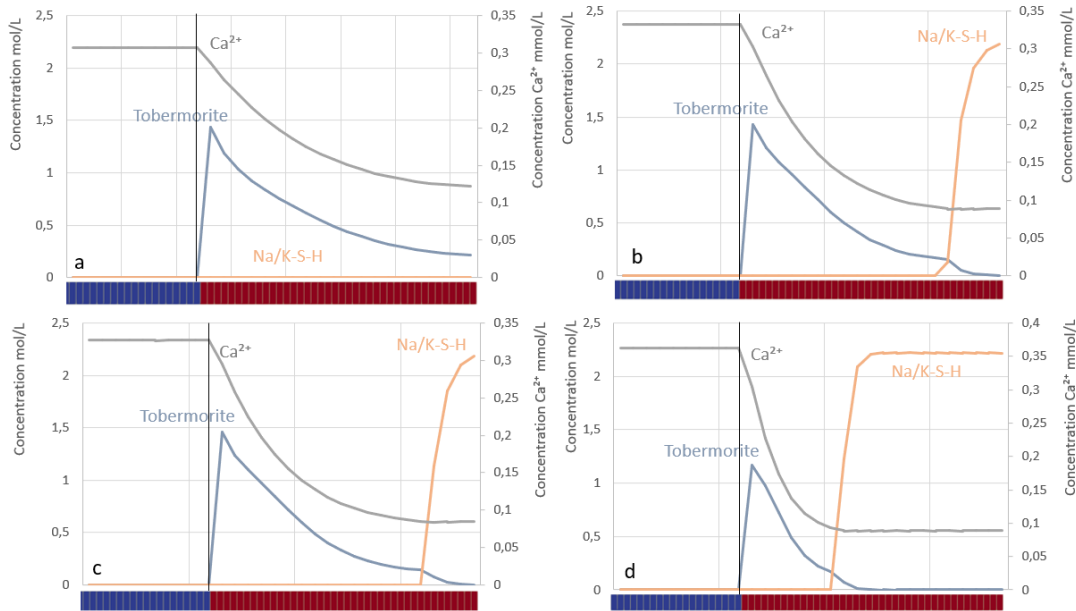


Figure 6. Profils de concentration des produits de réaction et du calcium à 1 an en fonction de la position pour un granulat de diamètre = 0,5 mm : a) $D_c = 1.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_a = 1.10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (cas de référence), b) $D_c = 1.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_a = 5.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, c) $D_c = 1.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_a = 5.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, d) $D_c = 1.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_a = 1.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$

Ces observations peuvent être expliquées de la manière suivante.

Lorsque le coefficient de diffusion dans le granulat est élevé, les espèces pénètrent rapidement vers le cœur du granulat. Ainsi, les concentrations en ions calcium et alcalins sont élevées dans l'ensemble du volume. Dans cette situation, il en résulte une compétition entre les constantes de solubilité des différentes réactions avec la formation de tobermorite, et donc la consommation des ions, bloquant la formation de Na/K-S-H.

La raison est que dans le cas où le diamètre du granulat est petit, la cinétique chimique est plus lente que la cinétique de diffusion, c'est-à-dire que les ions calcium vont diffuser plus vite que le temps nécessaire pour que les réactions de dissolution de la silice se fassent. Il en résulte que la formation de la tobermorite est pilotée par le front de diffusion du calcium, les courbes représentant leurs concentrations ayant des tendances identiques (Figure 6).

Lorsque le coefficient de diffusion dans le granulat est faible, les espèces pénètrent lentement, la différence entre la cinétique de diffusion et la cinétique chimique est moins marquée. Il en résulte que l'équilibre thermodynamique pour la formation de tobermorite est atteint au cours de la diffusion des ions calcium, ce qui permet la précipitation du Na/K-S-H au cœur du granulat.

Les concentrations des espèces aqueuses (ions calcium et silice) sont alors élevées à l'interface, permettant la formation de tobermorite. Les ions calcium sont consommés par cette réaction et ne sont plus disponibles pour diffuser jusqu'au cœur du granulat. Cependant, les ions alcalins, non impliqués dans cette réaction, peuvent diffuser vers le cœur. Le Na/K-S-H est formé en partant du cœur vers l'interface pâte/granulat, tant que la concentration locale des ions calcium est faible.

Néanmoins, il est important de noter que le coefficient de dissolution est identique pour toutes les études. La cinétique de dissolution de la silice est tout de même impactée par le coefficient de diffusion car elle dépend du pH (par l'activité des ions hydroxydes), qui dépend de la diffusion des ions alcalins.

Cette hypothèse est limitante car les deux phénomènes sont liés, par exemple : une diffusion plus rapide est peut-être due à une porosité plus élevée, ce qui augmenterait la surface réactive du granulat et donc possiblement sa cinétique de dissolution. De plus, les paramètres gérant ces phénomènes dépendent de

la composition minéralogique et chimique, de la structure du réseau mais aussi de la porosité (plus ou moins connectée) du granulat étudié.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les principes de la modélisation proposée prennent en compte les étapes principales de la séquence de la RAS : diffusion des espèces aqueuses, dissolution de la silice réactive et précipitation de produits à partir des équilibres thermodynamiques. Les résultats du modèle montrent une bonne capacité à retrouver les observations de la littérature. Il est remarqué que l'interface pâte/granulat est le lieu préférentiel des interactions chimiques : le gradient de concentration induit par la diffusion provoque la dissolution locale de la portlandite. Des ions calcium se retrouvent disponibles en solution; de plus, la dissolution de la silice au contact des ions OH⁻ rend disponible la silice aqueuse en solution. Il en résulte une formation de produits de type C-S-H à l'interface côté pâte et côté granulat (tobermorite). Les deux produits sont similaires dans leurs compositions (calcium + silice aqueuse) mais le produit précipitant à l'interface présente un ratio Ca/Si plus élevé que celui se formant du côté du granulat. Il est aussi observé la formation d'un produit de type gel d'alcali-silice au cœur du granulat; ce produit est qualifié comme expansif et bien que la composition soit connue, la constante de solubilité n'est pas définie dans les bases de données et a donc été déterminée par une étude paramétrique. Avec la valeur retenue, la tendance de la formation est conforme aux observations de la littérature (Hou et al., 2004; Leemann et al., 2011). Deux études ont été présentées, la première portait sur l'effet de la taille du granulat sur la réaction. Il a été observé que la formation de Na/K-S-H est bloquée quand le diamètre est réduit, alors que la quantité de produit formé dans le granulat augmente proportionnellement avec le diamètre. Une deuxième étude paramétrique sur le coefficient de diffusion a montré que le ralentissement de la diffusion dans le granulat augmentait la formation de Na/K-S-H. Ce phénomène serait dû à une compétition entre les produits de solubilité, jouant sur l'équilibre thermodynamique de la solution. Dans cette situation, la formation de tobermorite domine celle du Na/K-S-H quand la concentration en ions calcium est élevée par rapport à celle des ions alcalins.

Des études complémentaires sont prévues :

- Le coefficient de diffusion en solution est différent pour chaque ion; or ici tous les ions ont les mêmes paramètres de diffusion. Sachant que les ions alcalins sont plus mobiles que les ions calcium (du fait de leurs charges et rayons hydratés), l'équilibre thermodynamique à cœur de granulat sera différent, ce qui aura une influence sur la compétition entre les produits.
- L'introduction d'un produit composé de calcium, alcalins et silice (C-Na/K-S-H) pourrait aussi influencer l'équilibre.
- L'hypothèse sur l'homogénéité de la réactivité de la silice est correcte seulement pour quelques types de granulats. Une étude sur l'hétérogénéité du granulat et avec la prise en compte d'une fissure préexistante aura un impact sur la diffusion et la dissolution.
- L'ITZ (Interfacial Transition Zone) n'est pas prise en compte ici. Prendre en compte une maille d'ITZ pourrait influencer les réactions à l'interface.

5. RÉFÉRENCES

- Albinski S. A.-L. (2022) Concrete cancer: characterization of Alkali Silica Reaction early-stage products by electron microscopy. *PhD thesis*, EPFL, Lausanne.
- Blanc Ph., Lassin A., Piantone P., Azaroual M., Jacquemet N., Fabbri A., Gaucher E.C. (2012) Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials, *Applied Geochemistry*, 27(10): 2107-2116.
- Brady P. V., Walther J. V. (1990) Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chemical Geology*, 82 : 253–264.
- Broekmans M. A.T.M. (2004) Structural properties of quartz and their potential role for ASR. *Materials Characterization*, 53 : 129–140.
- Bulteel D., Garcia-Diaz E., Vernet C., Zanni H. (2002) Alkali-silica reaction: A method to quantify the reaction degree. *Cement and Concrete Research*, 32(8) : 1199–1206.

- Cyr M., Lawrence P., Ringot E. (2006) Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36(2) : 264–277.
- Dent Glasser L.S., Kataoka N.S. (1981) The chemistry of 'alkali-aggregate' reaction. *Cement and Concrete Research*, 11 : 1-9.
- Fleming B.A., Crerar D.A. (1982) Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH application to geothermal fluid processing and reinjection. *Geothermics*, 11 : 15–29.
- Gao X. X., Multon S., Cyr M., Sellier A. (2013) Alkali-silica reaction (ASR) expansion: Pessimism effect versus scale effect. *Cement and Concrete Research*, 44 : 25–33.
- Goto S., Roy D.M. (1981) Diffusion of ions through hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 11 : 751-757.
- Guo S., Dai Q., Chang L., Hu Y., Xie X., Si R., Wang J. (2019) Kinetic analysis and thermodynamic simulation of alkali-silica reaction in cementitious materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(3) : 1463–1478.
- Guthrie G.D., Carey W. (2015) A thermodynamic and kinetic model for paste-aggregate interactions and the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 76 : 107–120.
- Hou X., Struble L.J., Kirkpatrick R.J. (2004) Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. *Cement and Concrete Research*, 34(9) : 1683–1696.
- Ichikawa T., Miura M. (2007) Modified model of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 37(9) : 1291–1297.
- Ichikawa T. (2009) Alkali-silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect. *Cement and Concrete Research*, 39(8) : 716–726.
- Kim T., Olek J. (2014) Chemical Sequence and Kinetics of Alkali-Silica Reaction Part II. A Thermodynamic Model. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(7) : 2204–2212.
- Leemann A, Le Saout G., Winnefeld F., Rentsch D., Lothenbach B. (2011) Alkali-Silica Reaction: the influence of Calcium on Silica Dissolution and the Formation of Reaction Products. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(4) : 1243–1249.
- Leemann A. (2017) Raman microscopy of alkali-silica reaction (ASR) products formed in concrete. *Cement and Concrete Research*, 102 : 41–47.
- Maraghechi H., Rajabipour F., Pantano C.G., Burgos W.D. (2016) Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity. *Cement and Concrete Research*, 87 : 1–13.
- Qiu X., Chen J., Ye G., De Schutter G. (2022) A 3D reactive transport model for simulation of the chemical reaction process of ASR at microscale. *Cement and Concrete Research*, 151 : 106640.
- Rajabipour F., Giannini E., Dunant C., Ideker J.H., Thomas M. D.A. (2015) Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. *Cement and Concrete Research*, 76 : 130–146.
- Saha A.K., Khan M.N.N., Sarker P.K., Shaikh F.A., Pramanik A. (2018) The ASR mechanism of reactive aggregates in concrete and its mitigation by fly ash: A critical review. *Construction and Building Materials*, 171 : 743–758.
- Socié A., Dubois F., Monerie Y., Perales F. (2021) Multibody approach for reactive transport modeling in discontinuous-heterogeneous porous media. *Computational Geosciences*, 25 : 1473–1491.
- Socié A., Dubois F., Monerie Y., Neji M., Perales F. (2022) Simulation of internal and external sulfate attacks of concrete with a generic reactive transport-poromechanical model. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 1-28.
- Van Der Lee J., De Windt L., Lagneau V., Goblet P. (2003) Module-Oriented Modeling of Reactive Transport with HYTEC. *Computers and Geosciences*, 29 : 265–275.
- Urhan S. (1987) Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 1: Interpretation of published results and a hypothesis concerning the mechanism. *Cement and Concrete Research*, 17(1) : 141–152.