



HAL
open science

Modélisation chimique de la réaction alcali-silice: prise en compte de l'influence de la distribution granulaire réactive

Stéphane Poyet, Alain Sellier, Geneviève Thevenin-Foray, Bruno Capra, Jean-Michel Torrenti, Hélène Tournier-Cognon, Eric Bourdarot

► To cite this version:

Stéphane Poyet, Alain Sellier, Geneviève Thevenin-Foray, Bruno Capra, Jean-Michel Torrenti, et al.. Modélisation chimique de la réaction alcali-silice: prise en compte de l'influence de la distribution granulaire réactive. *Revue Française de Génie Civil*, 2004, 8 (8), pp.905 - 929. 10.1080/12795119.2004.9692634 . cea-03293493

HAL Id: cea-03293493

<https://cea.hal.science/cea-03293493>

Submitted on 21 Jul 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

This article was downloaded by: [CEA Saclay]

On: 29 January 2015, At: 00:50

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK

Revue Française de Génie Civil

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/tece18>

Modélisation chimique de la réaction alcali-silice: prise en compte de l'influence de la distribution granulaire réactive

Stéphane Poyet ^a, Alain Sellier ^b, Geneviève Thevenin-Foray ^a, Bruno Capra ^c, Jean-Michel Torrenti ^d, Hélène Tournier-Cognon ^e & Eric Bourdarot ^f

^a LaM—UMLV, 5 Boulevard Descartes, F-77454, Marne-la-Vallée cedex 2 E-mail:

^b LMDC, INSA/UPS, Dpt GC, 135 avenue de Ranguel, F-31077, Toulouse cedex 4 E-mail:

^c OXAND S.A., 36 bis avenue Franklin Roosevelt, F-77210, Avon E-mail:

^d IRSN, BP 17, 92262, Fontenay-aux-Roses cedex E-mail:

^e EDF/DER, Site des Renardières, Route de Sens, Ecuelles, F-77818, Moret-sur-Loing E-mail:

^f Direction de l'Équipement, CIH, Savoie-Technolac, F-73373, Le Bourget-du-Lac E-mail:
Published online: 05 Oct 2011.

To cite this article: Stéphane Poyet, Alain Sellier, Geneviève Thevenin-Foray, Bruno Capra, Jean-Michel Torrenti, Hélène Tournier-Cognon & Eric Bourdarot (2004) Modélisation chimique de la réaction alcali-silice: prise en compte de l'influence de la distribution granulaire réactive, *Revue Française de Génie Civil*, 8:8, 905-929, DOI: [10.1080/12795119.2004.9692634](https://doi.org/10.1080/12795119.2004.9692634)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/12795119.2004.9692634>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Modélisation chimique de la réaction alcali-silice : prise en compte de l'influence de la distribution granulaire réactive

Stéphane Poyet¹ — Alain Sellier² — Geneviève Thevenin-Foray¹
Bruno Capra³ — Jean-Michel Torrenti⁴ — Hélène Tournier-Cognon⁵
Eric Bourdarot⁶

1. LaM – UMLV, 5 Boulevard Descartes, F-77454 Marne-la-Vallée cedex 2
2. LMDC, INSA/UPS – Dpt GC, 135 avenue de Ranguel, F-31077 Toulouse cedex 4
3. OXAND S.A., 36 bis avenue Franklin Roosevelt, F-77210 Avon
4. IRSN – BP 17, 92262 Fontenay-aux-Roses cedex
5. EDF/DER, Site des Renardières, Route de Sens, Ecuelles, F-77818 Moret-sur-Loing
6. Direction de l'Équipement, CIH, Savoie-Technolac, F-73373 Le Bourget-du-Lac

poyet@univ-mlv.fr – sellier@insa-tlse.fr – capra@oxand.com – foray@univ-mlv.fr
jean-michel.torrenti@irsn.fr – helene.cognon@edf.fr – eric.bourdarot@edf.fr

RÉSUMÉ. Les mécanismes réactionnels de la réaction alcali-silice sont suffisamment bien connus pour savoir comment s'en prémunir pour tous les ouvrages à construire. En revanche, pour tous les ouvrages en service atteints par cette pathologie, un outil d'aide à l'expertise apparaît nécessaire. Cet article présente un modèle qui permet de comprendre et sous certaines conditions de prédire la cinétique et l'amplitude du gonflement induit par la réaction alcali-silice. Il est basé sur la description du transport et de la réaction des ions dans le béton. Il permet notamment de tenir compte de l'influence de la distribution granulaire réactive. L'article présente aussi les résultats d'une série d'essais concernant l'influence de la taille et de la distribution granulaires des granulats réactifs. La comparaison avec les résultats des simulations numériques correspondantes est enfin présentée.

ABSTRACT. Nowadays, knowledge about ASR mechanisms is good enough to prevent new cases. Nevertheless a numerical tool seems necessary for all affected structures. This article deals with a new modelling based on the description of alkalis and calcium transport within concrete. It takes into account the effect of the size and distribution of reactive aggregates. Results from an experimental campaign and corresponding numerical simulations are presented and compared.

MOTS-CLÉS : réaction alcali-silice, modélisation, prédiction, expansion, mécanismes réactionnels, transport, alcalins, calcium.

KEYWORDS: alkali-silica reaction, modelling, prediction, expansion, reaction mechanisms, transport, alkalis, calcium.

1. Introduction

La réaction alcali-silice est une pathologie des bétons mondialement connue. Elle est causée par une réaction chimique interne au béton entre la silice amorphe ou mal cristallisée contenue dans les granulats réactifs et les ions de la solution interstitielle (ions hydroxydes, ions sodium et potassium et ions calcium) [DEN 81], [POO 92]. Elle engendre une attaque des granulats réactifs, la précipitation de produits dits « gonflants » et le gonflement du matériau atteint. Au niveau des ouvrages, cela se traduit par des déplacements et des déformations des structures voire des chutes des caractéristiques mécaniques [MAR 03] qui peuvent affecter leur bon fonctionnement. Après plus de soixante années d'étude, la connaissance des mécanismes réactionnels a permis de définir des techniques de formulation pour pouvoir prévenir de nouveaux cas [GUI 94], [MAT 99]. En revanche, il existe de par le monde un parc important de structures atteintes par cette pathologie. De plus, il peut arriver dans certains cas de construction de nouveaux ouvrages qu'il soit nécessaire pour des raisons économiques ou de disponibilité de matières premières d'utiliser des granulats réactifs. Dans ces deux cas, un outil prédictif paraît nécessaire pour aider les gestionnaires à déterminer les tendances de gonflement, l'efficacité et la fréquence des interventions de réhabilitation pour les ouvrages atteints. Le modèle proposé ici peut être utilisé pour aider à la formulation des bétons de façon à limiter les effets de la réaction en ajustant la répartition granulométrique des granulats réactifs.

2. Revue des modèles existants

Quelques modélisations permettant de prédire la cinétique et l'amplitude des gonflements ont été présentées dans la littérature, citons par exemple le modèle UFO proposé par Uomoto *et al.* [UOM 92] puis par Furusawa *et al.* [FUR 94], celui proposé par Sellier [SEL 95] et ceux proposés par Xi *et al.* [XI 99] et Bažant *et al.* [BAŽ 00]. Toutes ces modélisations se ramènent à l'étude d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER). Ils supposent que le matériau est périodique et isotrope et que les granulats sont sphériques. Pour les modélisations proposées par Sellier [SEL 95] et Bažant *et al.* [BAŽ 00], les granulats réactifs ont, de plus, tous le même diamètre, le VER ne contient donc qu'un seul granulat réactif.

La modélisation proposée par Sellier [SEL 95] se base sur les mécanismes réactionnels décrits par Dent Glasser et Kataoka [DEN 81]. L'ensemble des processus chimiques se produisant au sein du site de réaction (diffusion des ions, dissolution et réactions) est modélisé par un front de réaction progressant dans le granulat avec une cinétique constante.

$$\frac{dr}{dt} = V_{eq} \quad [1]$$

La consommation des alcalins (Na^+ et K^+) au voisinage du granulat réactif entraîne la diffusion de ces espèces vers le site de réaction.

$$\frac{\partial \bar{C}_X}{\partial t}(r, t) = -\text{div}\left[-D_X \overrightarrow{\text{grad}}(\bar{C}_X)\right] + S(X) \quad [2]$$

– \bar{C}_X est la concentration moyennée à une distance donnée du granulat,

– D_X est le coefficient de diffusion de l'espèce X,

– $S(X)$ est un terme de source qui permet de prendre en compte l'apport d'alcalins (libérés par le ciment ou les granulats) ou leur consommation par la réaction.

La réaction entre les alcalins et la silice dissoute entraîne la création d'un gel visqueux à l'interface granulat/pâte. La pression générée par la formation du gel est supposée ouvrir et propager une fissure discoïdale en mode I. Sous l'effet de la pression, le gel migre dans la porosité connectée autour du granulat réactif et dans le volume créé par l'ouverture de la fissure. Le gonflement ε_{asr} engendré par la réaction est proportionnel au volume de fissures ouvertes.

La modélisation proposée par Bažant *et al.* [BAŽ 00] diffère sensiblement. La cinétique locale est déterminée par la diffusion de l'eau à travers la couche de gel qui se forme autour du granulat. Cette dernière représente en réalité la diffusion de toutes les espèces ioniques dans le granulat. La solution est estimée par la solution de l'équation différentielle en régime permanent.

$$\xi_w(x, t) = w_s \frac{1 - z(t)/x}{1 - 2z(t)/D} \quad [3]$$

– ξ_w est la concentration en eau,

– w_s est la concentration en eau à l'interface granulat/pâte,

– x est le rayon courant dans le VER,

– D est le diamètre initial du granulat,

– $z(t)$ est le rayon du granulat à l'instant t .

La réaction entre la silice réactive et les ions entraîne la formation d'un gel basique qui a la propriété de s'imbiber pour former un fluide dont le volume augmente en fonction de la quantité d'eau absorbée. Le processus d'imbibition est modélisé par une cinétique du premier ordre :

$$\dot{w}_i = \frac{n(p)m(h)\xi_g - w_i}{\delta_c^2 / C_{w_i}} \quad [4]$$

– w_i est la masse d'eau absorbée par le gel basique,

- ξ_g est la concentration en gel basique,
- δ_c et C_{w_i} sont des constantes.

Les fonctions $n(p)$ et $m(h)$ représentent respectivement l'influence de la pression dans le gel et de l'humidité relative dans les pores sur le processus : plus la pression dans le gel basique est forte et plus la quantité d'eau qu'il peut absorber est faible, de plus, en deçà d'un seuil d'humidité relative dans les pores de 85 %, le processus d'imbibition s'arrête. La transformation du gel basique en fluide entraîne le transport de l'eau par macrodiffusion vers le granulat réactif.

$$\dot{h} = k(h) \operatorname{div}[-a(h) \operatorname{grad}(h)] - \dot{h}_s(t_e) - k(h)(\dot{w}_g + \dot{w}_i) \quad [5]$$

- h est l'humidité relative dans les pores,
- $a(h)$ est la diffusivité de l'eau,
- $k(h)$ représente l'inverse de l'isotherme de sorption,
- $h_s(t_e)$ représente la perte d'eau due à l'autodessiccation,
- w_g et w_i représentent respectivement la consommation d'eau correspondant à la formation du gel basique et à son imbibition.

Ces modèles permettent de mettre en évidence des phénomènes et l'influence de certains paramètres sur la réaction. Par exemple, ils permettent de montrer l'influence de la diffusivité et du diamètre des grains sur la cinétique globale de la réaction. De plus, le modèle de Sellier [SEL 95] permet de montrer que la cinétique globale de la réaction est tour à tour gouvernée par la cinétique locale puis par la diffusion des espèces ioniques. Le modèle proposé par Bažant *et al.* [BAŽ 00] permet quant à lui de reproduire les effets pessimum de la taille des granulats réactifs observés expérimentalement et de mettre en évidence la grande influence de l'eau sur la réaction. Néanmoins, ils ne prennent en compte qu'une seule taille de granulats réactifs. Ils ne sont donc pas adaptés à la description du gonflement des mortiers ou des bétons pour lesquels les granulats réactifs sont présents simultanément, suivant plusieurs classes granulaires.

Le modèle UFO (des noms de ses auteurs) [UOM 92], [FUR 94] permet de prendre en compte l'influence de la distribution granulaire sur la cinétique et l'amplitude de la réaction. Les mécanismes réactionnels retenus sont : diffusion des alcalins dans les granulats réactifs, réaction entre la silice réactive et les alcalins et formation de produits autour des granulats. L'étape limitante est la diffusion dans le granulat. Cette dernière est décrite de manière simplifiée :

$$\frac{dx_i}{dt}(C, t) = k \frac{C}{x_i(C, t)} \quad [6]$$

- x_i est l'épaisseur de la couche de produit formé pour le granulat i ,
- C est la concentration en alcalins à l'interface granulats/pâte,
- k est le coefficient de diffusion apparent des alcalins dans les granulats.

L'avancement α_i de la réaction pour le granulat i (de rayon moyen R_i) est alors défini par rapport au volume de granulat réactif qui a réagi (équation (7)).

$$\alpha_i = \frac{V_i^a(0) - V_i^a(t)}{V_i^a(0)} = 1 - \left(1 - \frac{x_i}{R_i}\right)^3 \quad [7]$$

– α_i est l'avancement de la réaction pour le granulat i ,

– R_i est le rayon moyen du granulat i ,

– $V_i^a(0)$ et $V_i^a(t)$ sont respectivement les volumes initial et à l'instant t du granulat i .

La consommation des alcalins par les granulats réactifs engendre une baisse homogène de la concentration $C(t)$ à l'interface granulats réactifs/pâte :

$$C(t) = \frac{1}{W_f} (C_{ini} - C_{surf} - P_t RS) \quad [8]$$

– W_f est le volume d'eau libre par unité de volume de mortier,

– C_{ini} est la concentration initiale en alcalins par unité de volume de mortier,

– le terme $P_t RS$ représente la quantité alcalins consommés pour former du gel,

– C_{surf} représente la diminution de concentration en alcalins due à la consommation par les autres granulats réactifs présents dans le VER. Il est calculé comme suit :

$$C_{surf} = 3C_{unit} V_a \sum_{i=1}^n \frac{\beta_i}{R_i} \quad [9]$$

– V_a est le volume total de granulats réactifs par unité de volume de mortier,

– β_i est la fraction volumique des granulats de rayon moyen R_i ,

– C_{unit} représente la quantité d'alcalins consommés par les granulats réactifs par unité de surface extérieure, c'est un paramètre de calage.

Le volume total des produits formés P_t est la somme des volumes créés par tous les granulats réactifs :

$$P_t = \frac{V_a \rho_a}{\rho_{SiO_2}} \sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_i \quad [10]$$

– ρ_a et ρ_{SiO_2} sont respectivement les densités spécifique des granulats et molaire de la silice.

Les produits se forment dans la porosité entourant les granulats réactifs. Lorsque le volume de gel devient supérieur au volume poreux disponible, un gonflement apparaît. Ce dernier est calculé par une approche élastique.

$$\varepsilon_{asr}(t) = B(P_t - P_{abs}) \quad [11]$$

- ε_{asr} est le gonflement engendré par la réaction alcali-silice,
- P_{abs} est le volume poreux disponible par unité de volume de mortier,
- B est un paramètre de calage constant.

La modélisation proposée par Xi *et al.* [XI 99] est une évolution du modèle UFO. Comme précédemment, la diffusion des ions dans les granulats réactifs est supposée être l'étape limitante. L'équation de diffusion est résolue analytiquement en supposant que la concentration à l'interface est constante et égale à C_0 .

$$C_X(r, t) = C_0 + 2C_0 \frac{R_i}{\pi r} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-\frac{D_X n^2 \pi^2}{B_X R_i^2} t\right) \sin\left(n \frac{\pi r}{R_i}\right) \quad [12]$$

- D_X et B_X sont les caractéristiques de diffusion des ions,
- R_i est le rayon moyen du granulat i .

La définition d'un seuil sur la concentration C_X pour que la réaction se développe permet de calculer comme précédemment l'épaisseur de granulat ayant réagi et donc le volume de gel formé par le granulat i .

$$V_{gel}^i = \frac{4\pi}{3} R_i^3 \left[1 - \left(1 - \frac{x(t)}{R_i} \right)^3 \right] \eta V_a \phi_i \quad [13]$$

- η est le coefficient de dilatation du gel, c'est un paramètre de calage,
- V_a est le volume total de granulats réactifs par unité de volume de mortier,
- ϕ_i est la fraction volumique des granulats de rayon moyen R_i .

Sous l'effet de la pression, le gel formé se déplace dans le volume poreux autour des granulats réactifs. La concentration en gel dans la pâte C_{gel} est calculée en résolvant l'équation de perméation :

$$\frac{\partial C_{gel}}{\partial t} = \nabla \left[\frac{K_{gel}}{\eta_{gel}} \nabla (\beta C_{gel}) \right] \quad [14]$$

- K_{gel} et η_{gel} sont respectivement la rigidité et la viscosité du gel créé,
- β est une constante reliant la concentration en gel à la pression.

Le volume de gel V_{pg}^i contenu dans la porosité de la pâte ne crée pas de gonflement. L'expansion du granulat i est donc directement reliée à la différence entre le volume de gel formé et le volume de gel contenu dans la porosité :

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta V_i}{V_{ai}} = \frac{V_{gel}^i - V_{pg}^i}{\phi_i V_a} \quad \text{avec} \quad V_{pg}^i = V_a \phi_i \int_{R_i}^{R_f} 4\pi r^2 C_{gel}(r, t) dr \quad [15]$$

Le gonflement total est calculé par une approche élastique au moyen d'une analogie thermique en utilisant le modèle composite [XI 97].

$$\varepsilon(t) = \frac{K_a V_a (3K_m + 4G_m)}{K_m (3K_a + 4G_m) - 4V_a G_m (K_m - K_a)} \sum_{i=1}^n \phi_i \varepsilon_i(t) \quad [16]$$

– K_a , K_m , G_a et G_m représentent respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement des granulats et de la matrice.

Les deux modèles présentés (UFO et celui proposé par Xi *et al.* [XI 99]) permettent de prendre en compte la présence de granulats réactifs de différentes tailles. Cela se traduit par la présence simultanée de plusieurs sources de gonflement distinctes (équations [10] et [16]). De plus, dans le modèle UFO, il existe un terme C_{surf} (équations [8] et [9]) qui représente l'abaissement de concentration en alcalins à l'interface granulats/pâte dû à la consommation des ions par la réaction alcali-silice.

Cependant, aucun de ces deux modèles ne décrit les phénomènes mis en jeu de manière entièrement satisfaisante. Dans le modèle proposé par Xi *et al.* [XI 99] la concentration à l'interface granulats/matrice est supposée constante. Il n'y a donc pas d'interaction entre les différents granulats réactifs sur la consommation des alcalins. Dans le modèle UFO, ce couplage est pris en compte, mais la quantité d'alcalins consommés par les granulats est calculée de manière forfaitaire à partir d'un paramètre de calage (C_{unit} équation [9]). De plus aucun de ces deux modèles n'a été appliqué pour un matériau contenant plusieurs granulats réactifs de diamètres différents.

		Sellier	Bažant	UFO	Xi
Mécanismes réactionnels modélisés	Diffusion dans les granulats	Non	Oui	Oui	Oui
	Diffusion dans la matrice	Oui	Oui	Non	Non
	Perméation du gel	Oui	Non	Non	Oui
	Imbibition du gel	Non	Oui	Non	Non
Multi granulats	Plusieurs granulats	Non	Non	Oui	Oui
	Baisse concentration	Non	Non	Non	Oui
	Applications à une granularité non uniforme	Non	Non	Non	Non

Tableau 1. Récapitulatif des modèles présentés

3. Présentation du modèle proposé

La modélisation proposée est une évolution du modèle proposé par Sellier [SEL 95] qui est écrite de manière à prendre en compte la présence simultanée de plusieurs classes granulaires réactives différentes au sein d'un même matériau. Nous nous sommes pour cela inspirés du modèle UFO [UOM 92], [FUR 94] en écrivant des équations de transport pour les alcalins et les ions calcium, tout en décrivant plus précisément les interactions entre les différents granulats sur la consommation de ces ions.

3.1. Mécanismes réactionnels et hypothèses constitutives

Les mécanismes réactionnels retenus pour cette modélisation sont ceux définis par Dent Glasser et Kataoka [DEN 81]. Les ions hydroxydes et les alcalins pénètrent dans le granulat. Les liaisons silanols puis les ponts siloxanes composant la silice réactive sont attaqués par les ions hydroxydes (voir figure 1).

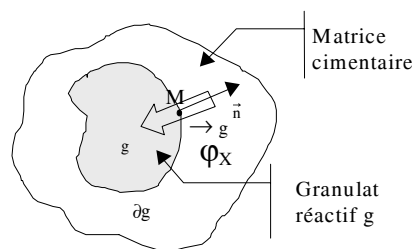


Figure 1. Granulat réactif entouré par une matrice cimentaire

Cela conduit à la formation d'un gel silico-calco-alcalin qui peut migrer dans la porosité connectée au site de réaction (auréole de transition). La quantité de produits formés dépend de la quantité d'ions qui ont pénétré dans le granulat et réagi. Lorsque le volume de gel devient supérieur au volume poreux disponible, la matrice est mise en pression, se déforme et s'endommage. La consommation des ions par la réaction entraîne la diffusion des espèces dans la matrice vers les granulats. La diffusion est supposée être le mécanisme le plus lent, c'est donc lui qui détermine la cinétique globale de la réaction. Le modèle va donc se réduire à l'écriture d'équations de diffusion. Nous supposons de plus que :

- les granulats sont sphériques et répartis de façon homogène dans le béton (ou le mortier),
- l'attaque des granulats est isotrope,
- les granulats et le béton sont isotropes et homogènes,

– tous les ions qui pénètrent dans les granulats réactifs sont consommés par la réaction tant qu'il reste de la silice réactive.

3.2. Conséquences

Ces hypothèses nous permettent de nous ramener à l'étude d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) sphérique dans lequel toutes les grandeurs étudiées ne dépendent que du rayon r (voir figure 2).

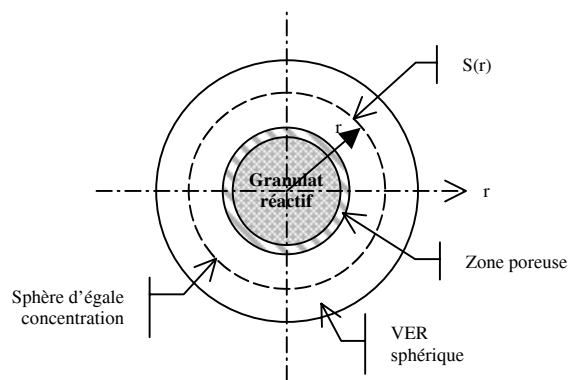


Figure 2. Exemple de VER pour un granulat réactif

Les concentrations en ions dans le VER sont homogénéisées sur les sphères S centrées sur les granulats réactifs. Nous définissons alors la concentration moyenne en espèce X dans le VER autour du granulat i à la distance r du centre du granulat.

$$\forall i \in \{1, \dots, n\} \quad \bar{X}_i = \frac{1}{4\pi r^2} \int_{S(r)} X dS \quad [17]$$

Il y a autant de concentrations moyennes dans le VER qu'il y a de classes granulaires réactives différentes (nombre noté n dans notre cas). Ces concentrations représentent les champs de concentrations autour des granulats réactifs.

3.3. Définition du VER

Le volume du VER et le nombre de granulats réactifs qu'il contient sont déterminés à partir de la composition du béton et la granulométrie réactive.

$$R_{VER} = \max_{i=1, \dots, n} \left(\frac{R_i}{\sqrt[3]{\phi_i \xi_g}} \right) \quad [18]$$

– R_{VER} est le rayon du VER,

– R_i et ϕ_i sont respectivement le rayon moyen et la fraction volumique des granulats réactifs de la classe granulaire i ,

– ξ_g est la concentration volumique totale des granulats réactifs. Elle est déterminée par la composition du béton.

$$\xi_g = \frac{M_g}{\rho_g} \quad [19]$$

– M_g est la masse totale de granulats réactifs pour 1 m^3 de béton,

– ρ_g est la masse volumique des granulats réactifs.

Le nombre de granulats réactifs N_i^g pour la classe granulaire i pour 1 m^3 de béton est calculé d'après la granulométrie des granulats réactifs :

$$N_i^g = \frac{3\xi_g \phi_i}{4\pi R_i^3} \quad [20]$$

Le nombre de granulats réactifs contenus dans le VER pour chaque classe granulaire est donc :

$$n_i^g = \frac{N_i^g}{\min_{j=1, \dots, n} (N_j^g)} \quad [21]$$

3.4. Modélisation proposée

La diffusion des espèces ioniques dans les granulats réactifs et dans la matrice est modélisée par la seconde loi de Fick.

$$\frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t} = \bar{D}_i^X \Delta \bar{X}_i + \bar{S}_i(X) \quad [22]$$

– \bar{D}^X est le coefficient de diffusion moyen de l'espèce X (dans les granulats réactifs \bar{D}_g^X ou dans le mortier \bar{D}_m^X) supposé statistiquement indépendant de la concentration,

– le terme $\bar{S}_i(X)$ est une source. Dans les granulats réactifs il représente la consommation des ions par la réaction, tant qu'il reste de la silice réactive.

$$\bar{S}_i(X) = \bar{S}_i^{réac}(X) = -\bar{D}_i^X \Delta \bar{X}_i(r) \quad [23]$$

Dans le mortier qui entoure les granulats réactifs, il représente la consommation homogénéisée de tous les autres granulats réactifs présents dans le VER. C'est-à-dire une baisse homogène de la concentration reliée à la somme de tous les flux rentrant dans tous les granulats réactifs autres que celui étudié ($j \neq i$ pour les granulats correspondants aux autres classes i pour tous les autres granulats de la même classe).

$$\bar{S}_i(X) = \bar{S}_i^{coup}(X) = -\frac{4\pi}{V_{VER} - V_i^g} \sum_{j \neq i} R_j^2 n_j^g \bar{D}_j^X \frac{\partial \bar{X}_j}{\partial r} \Big|_{\partial g_j} - \frac{4\pi(n_i^g - 1)}{V_{VER} - V_i^g} \bar{D}_i^X \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial r} \Big|_{\partial g_i} \quad [24]$$

Cette modélisation est appliquée aux alcalins et aux ions calcium en solution. Les alcalins Na^+ et K^+ sont supposés avoir le même effet, nous les regroupons et ils sont désignés par Na dans tout ce qui suit.

3.5. Application de la modélisation aux alcalins

Dans les granulats réactifs, tous les alcalins qui pénètrent dans les granulats sont supposés entièrement consommés (tant qu'il reste de la silice réactive) :

$$\frac{\partial \bar{Na}_i}{\partial t} = \bar{D}_g^{Na} \Delta \bar{Na}_i + \bar{S}_i^{réac}(Na) \quad [25]$$

Dans le mortier qui entoure les granulats réactifs, la concentration en alcalins diminue de façon homogène en fonction de la consommation simultanée de tous les granulats réactifs :

$$\frac{\partial \bar{Na}_i}{\partial t} = \bar{D}_m^{Na} \Delta \bar{Na}_i + \bar{S}_i^{coup}(Na) \quad [26]$$

3.6. Application de la modélisation au calcium

Dans les granulats réactifs, les ions calcium diffusent et réagissent en présence de silice réactive :

$$\frac{\partial \bar{Ca}_i}{\partial t} = \bar{D}_g^{Ca} \Delta \bar{Ca}_i + \bar{S}_i^{réac}(Ca) \quad [27]$$

Dans le mortier, il y a un équilibre entre les ions calcium en solution et la portlandite, d'une part, et, d'autre part, un équilibre entre les alcalins et les ions calcium en solution. Cet équilibre peut être décrit au moyen des équations suivantes ($[X]$ et (X) désignent respectivement la concentration et l'activité ionique) :

– équilibre de la portlandite avec la solution interstitielle

$$(Ca^{2+})(OH^-)^2 = 10^{-p_{KCH}} \quad [28]$$

– électricité simplifiée (nous ne considérons que les espèces majoritaires en solution)

$$2[Ca^{2+}] + [Na^+] \approx [OH^-] \quad [29]$$

Les activités chimiques sont déduites des concentrations :

$$(OH^-) = \gamma_{OH} [OH^-] \quad \text{et} \quad (Ca^{2+}) = \gamma_{Ca} [Ca^{2+}] \quad [30]$$

avec γ_X est le coefficient d'activité de Davies [TRE 93] pour l'espèce X :

$$\log(\gamma_X) = -Az_x^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad [31]$$

– A est une constante qui dépend de la température (elle vaut 0,533 à 20 °C),

– z_X est la valence de l'ion,

– I est la force ionique de la solution calculée comme suit :

$$I = \frac{1}{2} \sum_X z_X^2 [X] \quad [32]$$

Un calcul itératif nous a permis de déterminer la courbe définissant l'équilibre entre les alcalins et les ions calcium en solution (figure 3). Il est à noter que cet équilibre n'est valable qu'en présence de portlandite.

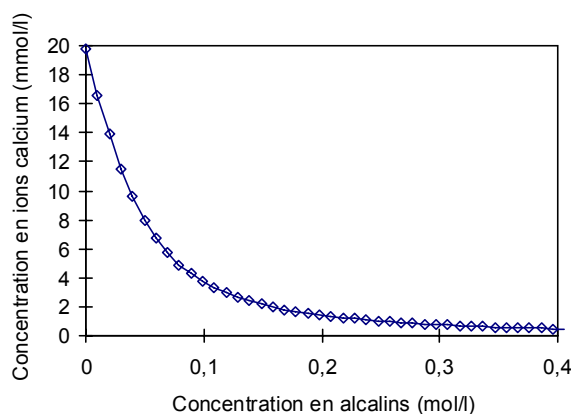


Figure 3. Equilibre alcalins/ions calcium en solution en présence de portlandite

Lorsqu'il n'y a pas d'alcalins, la concentration en ions calcium en solution est égale à 20 mmol/l, et la concentration en ions calcium décroît rapidement et tend vers une valeur nulle en présence d'alcalins. Ainsi les concentrations en alcalins et en ions calcium sont interdépendantes tant qu'il reste de la portlandite ; cette relation peut s'écrire :

$$\frac{\partial \overline{Ca}_i}{\partial t} = \alpha(\overline{Na}_i) \frac{\partial \overline{Na}_i}{\partial t} \quad [33]$$

La fonction α représente la courbe d'équilibre de la figure 3. La quantité de portlandite qui a été dissoute ou précipitée afin de maintenir la concentration en ions calcium en solution est alors :

$$\overline{\Pi}_i(Ca) = \alpha(\overline{Na}_i) \frac{\partial \overline{Na}_i}{\partial t} - \overline{D}_m^{Ca} \Delta \overline{Ca}_i - \overline{S}_i^{coup}(Ca) \quad [34]$$

Les variations du nombre total de moles de portlandite dans le VER sont déterminées à partir des quantités dissoutes pour chaque classe granulaire.

$$\frac{\partial \overline{CH}}{\partial t} = -\overline{\Pi}_i(Ca) - \frac{1}{V_{VER} - V_i^g} \sum_{j \neq i}^{R_{VER}} \int_{R_i} 4\pi r^2 \overline{\Pi}_j(Ca) dr \quad [35]$$

3.7. Détermination simplifiée du gonflement

Les équations précédentes nous permettent de déterminer l'évolution des concentrations dans le VER et des flux entrant dans les granulats. En supposant qu'il se forme deux types de produits en fonction des concentrations locales : un gel silico-alcalin formé de deux moles d'alcalins pour une mole de silice réactive et un produit proche d'un C-S-H formé d'une mole de silice réactive pour une mole de calcium.

$$\begin{cases} \text{Gel :} & \text{Rapport Na / Si} = 2 \\ \text{C-S-H :} & \text{Rapport Ca / Si} = 1 \end{cases} \quad [36]$$

Nous pouvons calculer le volume de produits formés V_i^{gel} pour chaque classe granulaire :

$$V_i^{gel}(t) = 4\pi R_i^2 V_{mol}^{gel} \int_0^t \left[\frac{1}{2} \varphi_{\overline{Ca}_i}^{Na}(\tau) + \varphi_{\overline{Ca}_i}^{Ca}(\tau) \right] d\tau \quad [37]$$

– $\varphi_{\overline{Ca}_i}^{Na}$ et $\varphi_{\overline{Ca}_i}^{Ca}$ sont respectivement les flux d'alcalins et d'ions calcium entrant dans le granulat de la classe i au cours du temps (cette expression reste valable tant qu'il reste de la silice réactive),

- R_i est le rayon moyen des granulats de la classe granulaire i ,
- V_{mol}^{gei} est le volume molaire des produits formés, il est égal à $21,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [LOM 00].

Le gel se forme dans la porosité connectée au voisinage des granulats réactifs. La pression dans le gel est donc de la forme :

$$P_i^g(t) = K_i^g \langle V_i^g - V_i^p \rangle^+ \quad [38]$$

- K_i^g est une constante qui dépend de la compressibilité du gel, des caractéristiques mécaniques du mortier et du volume du VER,
- V_i^p représente le volume poreux accessible au gel, il est égal à :

$$V_i^p = (4\pi R_i^2) p_m l_c \quad [39]$$

- R_i est le rayon moyen des granulats de la classe i ,
- l_c est l'épaisseur de la zone poreuse entourant les granulats réactifs,
- p_m est la porosité du mortier entourant les granulats réactifs.

L'énergie volumique générée par la pression dans le gel est [POY 03] :

$$dE_i^g = \sum_{i=1}^n K_i^g (1-D) d \left[V_i^g \langle V_i^g - V_i^p \rangle^+ \right] \quad [40]$$

d représente la variation infinitésimale et D l'endommagement scalaire du béton. Cette énergie entraîne la formation de microfissures dans le VER :

$$\sum_{i=1}^n K_i^g (1-D) d \left[V_i^g \langle V_i^g - V_i^p \rangle^+ \right] = -G_f dD \quad [41]$$

L'endommagement dans le VER est alors :

$$D(t) = 1 - \exp \left[- \sum_{i=1}^n k_i^g V_i^g \langle V_i^g - V_i^p \rangle^+ \right] \quad [42]$$

La déformation du VER engendrée par la réaction alcali-silice est alors supposée de la forme [CHE 88] :

$$\varepsilon^{ras}(t) = \varepsilon_0^{ras} \frac{D(t)}{1-D(t)} \quad [43]$$

où ε_0^{ras} est une constante égale 0,3 % [SEL 97].

3.8. Mise en œuvre numérique du modèle

Les équations différentielles couplées précédentes sont transformées en un système d'équations linéaires à chaque pas de temps par une méthode numérique en utilisant une discrétisation en temps et en espace de type différences finies et un algorithme de résolution implicite. Les principaux résultats obtenus sont l'évolution du gonflement isotrope engendré par la réaction et les profils de concentration des réactifs (silice réactive, alcalins, ions calcium et portlandite) et des produits de la réaction (gel et C-S-H) dans le VER autour de chaque classe granulatoire. Un exemple de résultats est présenté ci-après, les paramètres utilisés pour effectuer la simulation sont ceux de la formulation IVC3 (tableau 3).

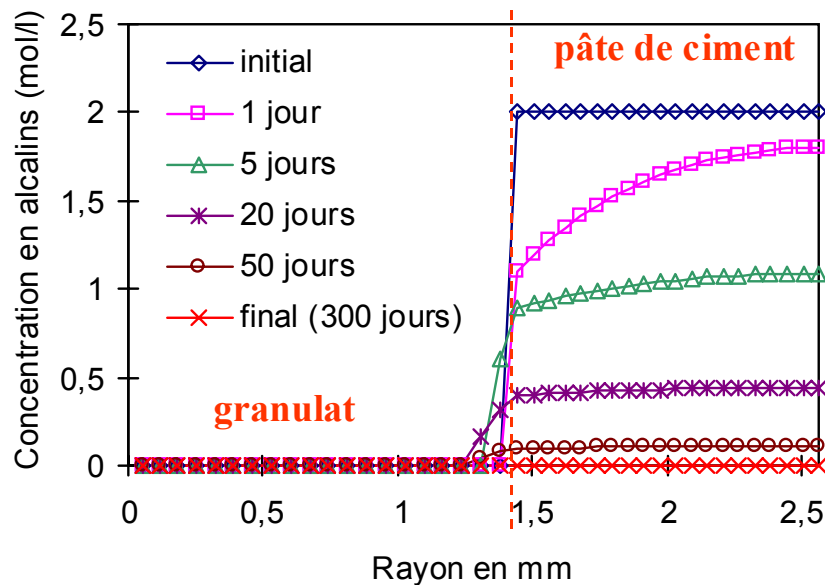


Figure 4. Evolution de la concentration en alcalins dans le VER

La concentration en alcalins (figure 4) dans le VER décroît en fonction de la pénétration et de la réaction des ions dans le granulat. Un profil caractéristique de la diffusion apparaît. Tous les ions qui rentrent dans le granulat sont consommés car la concentration en alcalins dans le granulat est nulle. Au-delà de cinq jours, il apparaît une concentration non nulle dans la zone du granulat où toute la silice réactive a été consommée. Il y a alors un front de réaction qui progresse à l'intérieur du granulat.

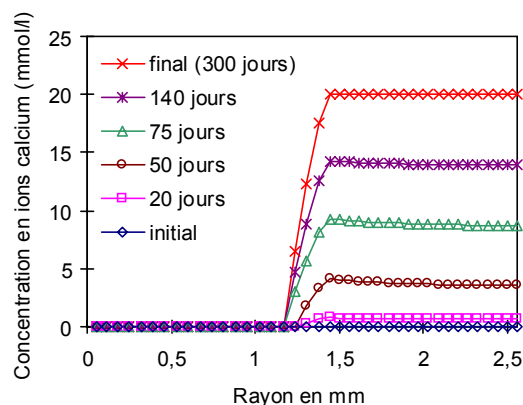


Figure 5. Evolution de la concentration en ions calcium dans le VER

En ce qui concerne le calcium en solution (figure 5), la concentration moyenne dans le VER augmente à cause de la baisse de la concentration moyenne en alcalins (figure 3) jusqu'à atteindre la valeur maximale de 20 mmol/l correspondant à l'équilibre de la portlandite.

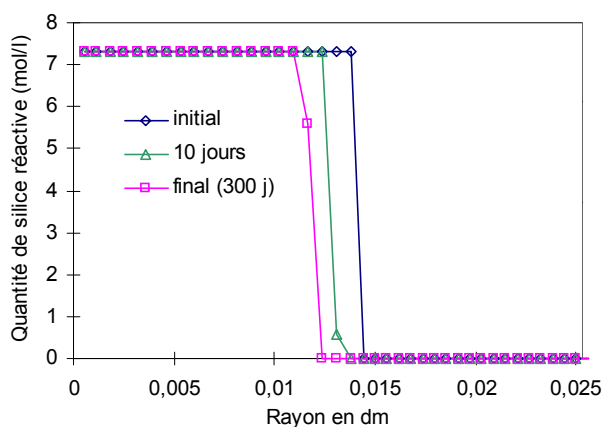


Figure 6. Evolution de la teneur en silice réactive dans le VER

La pénétration des ions dans le granulat réactifs entraîne la dissolution de la silice réactive (figure 6) et la création d'un gel silico-alcalin et d'un C-S-H (figure 7). La silice réagit de manière indifférenciée avec les alcalins ou les ions calcium. La quantité des produits formés dépend des concentrations locales. Au début de la simulation (pour une date antérieure à 50 jours), il se forme

majoritairement du gel à cause de la concentration élevée en alcalins dans le VER. Ensuite, après épuisement des alcalins, il ne se forme quasiment que du C-S-H.

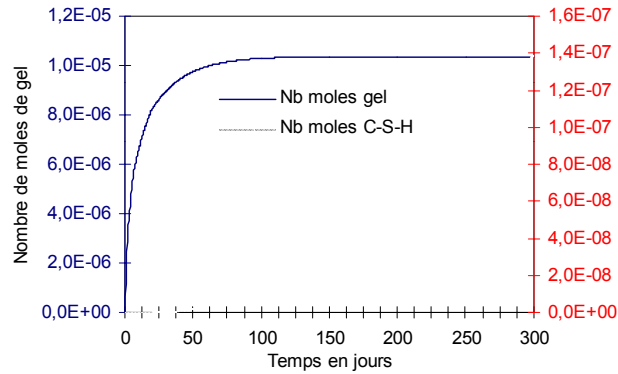


Figure 7. Cinétiques de formation du gel et du C-S-H

4. Campagne expérimentale

Afin de tester la pertinence de la modélisation, une campagne expérimentale a été menée. Elle vise à mettre en évidence l'influence de la granulométrie sur la cinétique et l'amplitude du gonflement engendré par la réaction alcali-silice. Des éprouvettes prismatiques (4*4*16 cm) de mortier (la formulation est donnée dans le tableau 2) ont été coulées avec un sable modèle non réactif constitué de trois classes granulaires distinctes (figure 8) :

- C1, classe fine, diamètre moyen compris entre 80 et 160 μm ,
- C2, classe moyenne, diamètre moyen compris entre 0,63 et 1,25 mm,
- C3, grosse classe, diamètre moyen compris entre 2,5 et 3,15 mm.

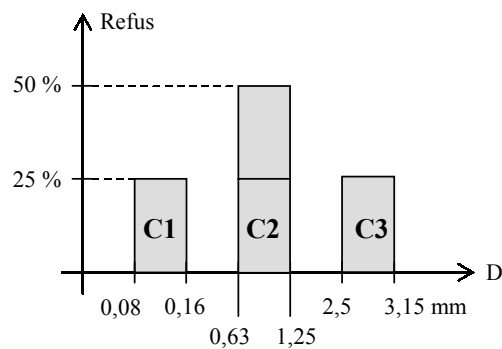


Figure 8. Granulométrie modèle utilisée pour le mortier

Un volume constant de sable réactif est substitué suivant chaque classe granulaire (les formulations utilisées sont présentées sur la figure 9). Le seul paramètre qui change entre ces formulations est le diamètre moyen des granulats réactifs. Le volume de silice réactive est le même pour les formulations IVC1 et IVC3 et il est doublé pour la formulation IVC1C3.

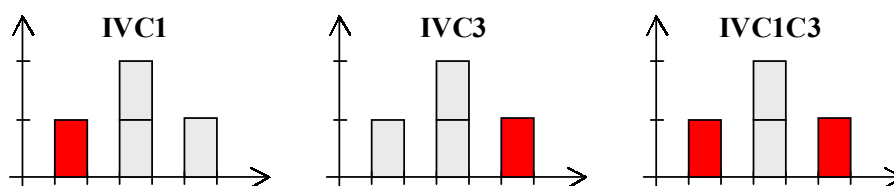


Figure 9. Différentes formulations testées

Constituant	Quantité	Unité
Ciment	537,8	kg/m ³
Eau	268,9	l/m ³
Sable	1613,4	kg/m ³
Soude (Na(OH))	9,86	kg/m ³

Tableau 2. Formulation du mortier d'étude

Deux séries d'éprouvettes sont coulées pour chaque formulation, une réactive et une référence. Les éprouvettes sont démoulées après une période de cure de 10 jours passées enveloppées dans un film plastique imperméable à 20 °C. Elles sont ensuite placées dans un environnement à 60 °C et 95 % d'humidité relative. Les variations de longueur et de poids sont suivies au cours du temps, l'allongement engendré par la réaction alcali-silice est calculé en retirant l'allongement des éprouvettes de référence à celui des éprouvettes réactives (figure 10).

$$\varepsilon^{ras}(t) = \varepsilon^{réac}(t) - \varepsilon^{réf}(t) \quad [44]$$

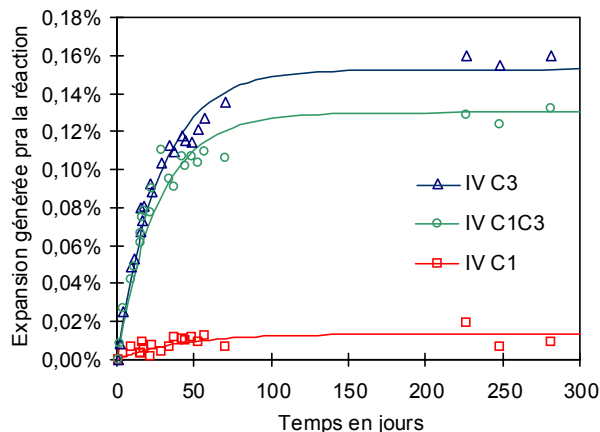


Figure 10. Expansions expérimentales pour les trois classes granulaires

Nous pouvons remarquer que la formulation IVC1 (formulation qui ne fait intervenir que les fines) ne crée pratiquement pas de gonflement, puisque celui-ci reste inférieur à 0,02 % après 150 jours. La formulation IVC3 (qui fait intervenir les gros granulats) présente un allongement engendré par la réaction de l'ordre de 0,16 %. Contrairement à ce qui a été observé expérimentalement pour l'opale [DIA 74], [HOB 79] le gonflement augmente avec le diamètre du granulat. Ce phénomène peut s'expliquer si nous considérons que l'épaisseur de la zone poreuse accessible au gel est constante en fonction du rayon du granulat réactif. Le volume de gel formé est alors proportionnellement plus important vis-à-vis du volume poreux pour les gros granulats. Le gonflement est donc d'autant plus important que le diamètre des granulats réactifs est important.

De plus, la formulation IVC1C3 qui fait intervenir à la fois les fines et les plus gros granulats présente une expansion inférieure à celle de la formulation IVC3 qui ne fait intervenir que les plus gros granulats (0,12 % pour IVC1C3 contre 0,16 % pour IVC3). Il est à noter que la quantité de silice réactive est le double pour la formulation IVC1C3 que pour la formulation IVC3. Ce phénomène de réduction des gonflements par l'ajout de fines particules de silice a déjà été mis en évidence expérimentalement pour des fillers [GUE 00], les cendres volantes [BLE 97], [SHE 00], [MU 00], les fumées de silice [MU 00], [HAS 00], [GUD 99], la poussière de riz [HAS 00], [YU 99], [JAU 00], l'argile broyée [TUR 03] ou les laitiers [RAM 98], [LAN 99]. Il peut s'expliquer par la concurrence entre les granulats réactifs des différentes classes granulaires sur la consommation des ions. Par exemple, pour la formulation IVC1C3, les ions consommés par les fines réactives génèrent très peu de gonflement (figure 10). Ces ions ne sont plus disponibles pour réagir avec les gros granulats. Ils forment ainsi un volume de gel moins important que pour la formulation IVC3. Le gonflement s'en trouve donc réduit d'autant.

5. Simulations numériques

Des simulations numériques des essais précédents ont été effectuées avec le modèle présenté précédemment. Comme ce dernier prend en compte les interactions sur la consommation des ions entre les différents granulats présents dans un VER, il devrait permettre de reproduire le phénomène de réduction de gonflement par ajout de fines observé expérimentalement.

Les différents paramètres ont été calés à partir des courbes d'expansions expérimentales pour les formulations IVC1 et IVC3 (tableau 3 et figure 11). Les coefficients de diffusion dans les granulats définissent la cinétique globale des gonflements et les coefficients de gonflement k_i^g définissent la valeur maximale du gonflement. Les autres données ont été mesurées (pourcentage de silice réactive) ou estimées (diamètres moyens et nombres des granulats réactifs).

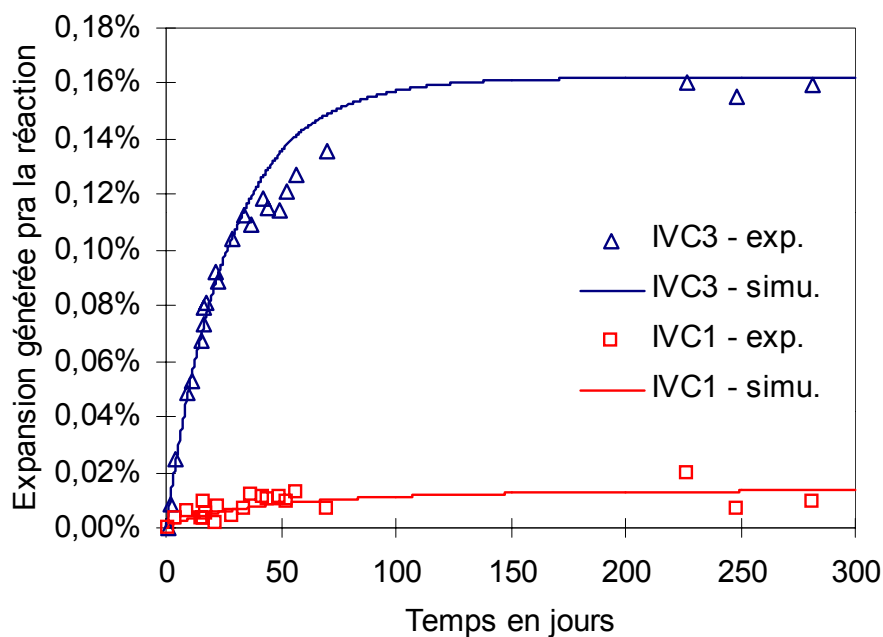


Figure 11. Calage des paramètres d'après les résultats expérimentaux pour les formulations IVC1 et IVC3

Donnée	Explication	IVC1	IVC3	IVC1C3		Unité
				C1	C3	
R_{VER}	Rayon du VER	0,13	2,59	2,59		mm
R_i	Rayon moyen du granulat réactif	0,07	1,41	0,07	1,41	mm
n_i^g	Nombre de granulats dans le VER	1	1	7 000	1	-
p_{SiO_2}	Pourcentage de silice réactive dans les granulats	5 %	5 %	5 %		-
\bar{D}_m^{Na}	Coefficient de diffusion des alcalins dans la matrice	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$		dm ² /s
\bar{D}_g^{Na}	Coefficient de diffusion des alcalins dans les granulats	$5 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-10}$	dm ² /s
\bar{D}_m^{Ca}	Coefficient de diffusion des ions calcium dans la matrice	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-10}$		dm ² /s
\bar{D}_g^{Ca}	Coefficient de diffusion des ions calcium dans les granulats	$5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$		dm ² /s
k_i^g	Coefficient de gonflement	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^7$	dm ⁻⁴

Tableau 3. Données pour les simulations numériques

Une simulation numérique de la formulation IVC1C3 a été effectuée avec les paramètres et les données déterminées par le calage précédent. Le nombre de granulats réactifs de la classe granulaire C1 (tableau 3) a été calculé au moyen des équations [20] et [21]. La réduction du gonflement engendrée par l'ajout des fines réactives est reproduit (figure 12) puisque l'expansion prédite pour la formulation IVC1C3 est inférieure à celle de la formulation IVC3 (0,05 % pour IVC1C3 contre 0,16 % pour IVC3).

Cependant, il existe un important écart entre les expansions prédites et mesurées (0,05 % pour la simulation numérique contre 0,13 % pour la mesure). Il est dû au fait que, numériquement la réaction ne s'arrête que lorsque l'un des ingrédients nécessaires à la réaction vient à manquer (silice réactive ou ions). Le calage des paramètres est effectué sur des formulations qui ne font intervenir qu'une seule classe granulaire réactives (dans notre cas IVC1 pour les fines et IVC3 pour les plus gros granulats). Cela suppose donc que le gonflement maximal de ces formulations correspond à la consommation complète des alcalins (dans notre cas, le nombre de moles d'alcalins est inférieur au nombre de moles de silice réactive).

Ainsi, lors du couplage de deux classes granulaires réactives, par exemple pour la formulation IVC1C3, la quantité d'alcalins disponible est la même que pour les

formulations qui ne font intervenir qu'une seule classe granulaire réactive. Il en résulte que la quantité d'alcalins disponibles pour les granulats réactifs de chaque classe est réduite par rapport aux formulations précédentes. La quantité de gel et le gonflement induit sont donc réduits d'autant.

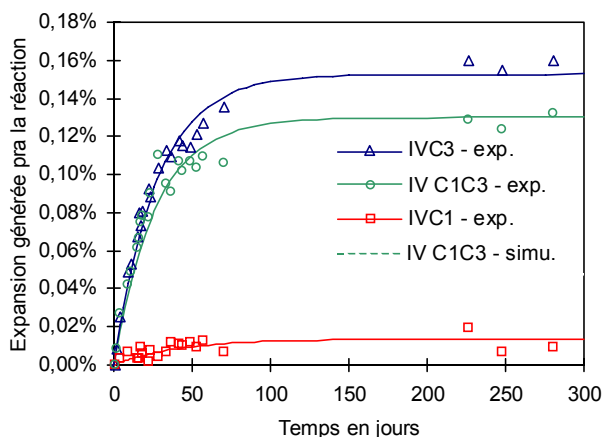


Figure 12. Simulation de la formulation IVC1C3 – reproduction numérique de l'effet de réduction du gonflement par l'ajout de fines réactives

6. Conclusion

Un nouveau modèle chimique de la réaction alcali-silice est présenté. Il est basé sur la description du transport simultané des alcalins et des ions calcium dans un VER vers des granulats réactifs de différentes classes granulaires. Les mécanismes réactionnels locaux sont pris en compte de manière simplifiée (précipitation immédiate d'un gel silico-alcalin et d'un C-S-H de stœchiométrie fixe). Il est tenu compte de l'équilibre chimique entre les alcalins, les ions calcium en solution et la portlandite. L'utilisation de termes de source dans les équations de transport permet de décrire la consommation des alcalins et des ions calcium par la réaction et la baisse de concentration correspondante dans le VER. Cela permet de rendre compte de l'influence de la granulométrie réactive sur la réaction alcali-silice.

Le modèle permet d'estimer les concentrations en alcalins et en ions calcium et les quantités de silice réactive, de portlandite, de gel et de C-S-H au voisinage de chaque granulat réactif et le gonflement résultant. Il a été utilisé pour reproduire les résultats d'une série d'essais lancée à dessein. Cette dernière a mis en évidence, d'une part, la corrélation entre la taille des granulats réactifs et le gonflement résultant et, d'autre part, l'effet réducteur des fines lors des mélanges entre classes granulaires réactives.

La simulation du mélange entre les gros granulats et les fines, calée sur les résultats de gonflement des classes seules, permet de reproduire l'effet réducteur des fines sur le gonflement. Néanmoins, il existe un écart entre le gonflement prédit et les résultats expérimentaux. Ce dernier est dû à l'hypothèse de consommation complète des alcalins. Pour remédier à ce problème, il est envisagé, d'une part, de modifier le calcul du gonflement engendré par la réaction alcali-silice par l'intermédiaire d'une modélisation micromécanique et, d'autre part, de modifier les mécanismes réactionnels (modification de la stœchiométrie des produits de la réaction, libération des alcalins et substitution par des ions calcium...). Ces modifications feront l'objet de publications ultérieures.

Remerciements

Les premiers auteurs voudraient remercier les départements d'Etude et de Recherche (DER) et le Centre d'Ingénierie Hydraulique (CIH) d'Electricité de France et plus particulièrement Hélène Tournier-Cognon et Eric Bourdarot pour leur soutien financier et leur suivi scientifique.

7. Bibliographie

- [BAŽ 00] BAŽANT Z.P., STEFFENS A., "Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 419-428, 2000.
- [BLE 97] BLESZYNSKI R.F., THOMAS M.D.A., "Microstructural studies of alkali-silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions", *Advanced Cement Based Materials*, vol. 7, p. 66-78, 1997.
- [DEN 81] DENT-GLASSER L.S., KATAOKA N., "The chemistry of alkali-aggregate reaction", *Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in concrete*, S 252/23, Cape Town, South Africa, 1981.
- [DIA 74] DIAMOND S., THAULOW N., "Study of expansion due to ASR as conditioned by the grain size of the aggregate", *Cement and Concrete Research*, vol. 4 n° 4, p. 591-607, 1974.
- [FUR 94] FURUSAWA Y., OHGA H., UOMOTO T., "An analytical study concerning prediction of concrete expansion due to alkali-silica reaction", *Proceedings of the 3rd International Conference on Durability of Concrete*, p. 757-779, Nice, France, 1994.
- [GUD 99] GUDMUNDSSON G., OLAFSSON H., "Alkali-silica reactions and silica fume, 20 years of experience in Iceland", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 1289-1297, 1999.
- [GUE 00] GUEDON-DUBIED J.S., CADORET G., DURIEUX V., MARTINEAU F., FASSEU P., VAN OVERBECKE N., "Study of Tournai limestone in Antoing Cimescaut quarry, petrological, chemical and alkali-reactivity approach", *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in concrete*, p. 335-344, Québec City, Québec, 2000.

- [GUI 94] GUIDE LCPC, *Recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction*, Presses du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.
- [HAS 00] HASPARYK N.P., MONTEIRO P.J.M., CARASEK H., "Effect of silica fume and rice husk on alkali-silica reaction", *ACI Materials Journal*, vol. 97, p. 486-492, 2000.
- [HER 88] HERMANN K., KESTIN J., "On thermodynamic foundations of damage theory in elastic solids", *Proceedings of the CNRS-NSF Workshop on Strain Localization and Size Effects due to Damage and Cracking*, ed. J. Mazars and Z.P. Bažant, Publications Elsevier, p. 228-232, 1988.
- [HOB 79] HOBBS D.W., GUTTERIDGE W.A., "Particle size of aggregate and its influence upon the expansion caused by the alkali-silica reaction", *Magazine of Concrete Research*, vol. 31 n° 109, p. 235-242, 1979.
- [JAU 00] JAUBERTHIE R., RENDELL F., TAMBA S., CISSE I., "Origin of the pozzolanic effect of rice husks", *Construction and Building Materials*, vol. 14, p. 419-423, 2000.
- [LAN 99] LANE D.S., OZYILDIRIM C., "Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems)", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 1281-1288, 1999.
- [LOM 00] LOMBARDI J., PERRUCHOT A., MASSARD P., "Experimental evaluation of composition and volume variability of Ca-Si gels, first products of alkali silica reaction (ASR)", *Compte rendu de la 11^e Conférence Internationale sur les Réactions Alcalis Granulats (ICAAR-CIRAG)*, Québec, p. 81-87, 2000.
- [MAR 03] MARZOUK H., LANGDON S., "The effect of alkali-aggregate reactivity on the mechanical properties of high and normal strength concrete", *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, p. 549-556, 2003.
- [MAT 99] MATHER B., "How to make concrete that will not suffer deleterious from alkali-silica reaction", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 1277-1280, 1999.
- [MU 00] MU B., LI Z., "Mechanical properties and microstructures of alkali-silica reacted concrete with fly ash, silica fume and calcium nitrite salt", *Concrete Science and Engineering*, vol. 2, p. 2-7, 2000.
- [POO 92] POOLE A.B., "Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion", *Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in concrete*, London, England, p. 782-789, 1992.
- [POY 03] POYET S., Etude de la dégradation des ouvrages en béton atteints par la réaction alcali-silice : approche expérimentale et modélisation numérique multiéchelles des dégradations dans un environnement hydro-chemo-mécanique variable, Thèse de doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée, 2003.
- [RAM 98] RAMACHANDRAN V.S., "Alkali-aggregate expansion inhibiting admixtures", *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, p. 149-161, 1998.
- [SEL 95] SELLIER A., Modélisations probabilistes du comportement de matériaux et de structures en génie civil, Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 1995.
- [SEL 97] SELLIER A., CAPRA B., « Modélisation physico-chimique de la réaction alcali-granulats, apport au calcul des structures dégradées », *Revue française de génie civil*, vol. 1 n° 3, p. 445-481, 1997.

- [SHE 00] SHEHATA M.H., THOMAS M.D.A., "The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 1063-1072, 2000.
- [TRE 93] TREMILLON B., *Electrochimie analytique et réactions en solutions – Tome 1 : traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation*, Masson, France, 1993.
- [TUR 03] TURANLI L., BEKTAS F., MONTEIRO P.J.M., "Use of ground clay brick as a pozzolanic material to reduce the alkali-silica reaction", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 1539-1542, 2003.
- [UOM 92] UOMOTO T., FURUSAWA Y., OHGA H., "A simple kinetics based model for predicting alkali-silica reaction", *Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, p. 1077-1084, London, 1992.
- [XI 97] XI Y., JENNINGS H.M., "Shrinkage of cement paste and concrete modelled by a multiscale effective homogeneous theory", *Materials and Structures*, vol. 30, p. 329-339, 1997.
- [XI 99] XI Y., SUWITO A., WEN X., MEYER C., JIN W., "Testing and modeling alkali-silica reaction and the associated expansion of concrete", *Mechanics of quasi-brittle materials and structures*, p. 217-232, Hermès Science Publications, Paris, 1999.
- [YU 99] YU Q., SAWAYAMA K., SUGITA S., SHOYA M., ISOJIMA Y., "The reaction between rice husk and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the nature of its product", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 37-43, 1999.