

## New approach for monitoring the reactivity of SiO<sub>2</sub> phases subject to Alkali Silica Reaction (SAR)

## Nouvelle approche pour le suivi de la réactivité de phases SiO<sub>2</sub> soumises à la Réaction Alkali Silice (RAS)

E.Jabkhiro<sup>1\*</sup>, A.Hamoudi<sup>1</sup>, L.Khouchaf<sup>1\*</sup>, F.Boinski<sup>2</sup>, M.Harfouche<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univ Lille Nord of France, Ecole des Mines, BP.838, 59508 Douai, France.

<sup>2</sup> Centre d'Etudes Tech.d'Equ. Ile de France, Laboratoire Ecomatériaux, Le Bourget, France

<sup>3</sup> Paul Scherrer Instiut, General Energy Department – CH 5232 Villigen Switzerland

\* Auteurs correspondants : [elhassan.jabkhiro@mines-douai.fr](mailto:elhassan.jabkhiro@mines-douai.fr), [lahcen.khouchaf@mines-douai.fr](mailto:lahcen.khouchaf@mines-douai.fr)

**Résumé.** Nous avons suivi- au moyen de la microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) la diffraction X et la spectroscopie d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron (XANES)- la réactivité de certaines phases SiO<sub>2</sub> lors du processus de la Réaction Alkali Silice (RAS). Cette réactivité est étroitement liée à la structure locale autour des atomes de silicium ainsi qu'à la présence d'impuretés comme le fer. Dans le cas du silex brut, la raie blanche du seuil K du fer ressemble davantage à celle de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ce qui permet de déduire la présence d'un mélange de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> dans le silex de départ. Après réaction, l'allure du spectre d'absorption des rayons X au seuil K du fer du silex est conservée avec un léger déplacement de la raie blanche vers les hautes énergies. Cette augmentation montre une prédominance de la valence Fe<sup>3+</sup> au détriment de la valence Fe<sup>2+</sup>. Les résultats montrent que le fer participe à la stabilisation de la structure des phases formées. Cette étude peut être étendue à d'autres éléments traces présents dans la structure du silex de départ.

**Abstract.** In this study the reactivity of some SiO<sub>2</sub> phases under Alkali Silica Reaction (RAS) process is followed, using the environmental scanning electron microscopy (ESEM) X-ray diffraction and absorption spectroscopy X-ray synchrotron radiation (XANES). This reactivity is closely related to the local structure around the silicon atoms and the presence of impurities such as iron. In the case of flint raw skate white iron K line is more like that of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> which allows to deduce the presence of a mixture of Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> in the flint to start. After reaction, the shape of the spectrum of X-ray absorption K edge of iron in the flint is retained with a slight displacement of the white stripe to high energies. This increase shows a predominance of the valence Fe<sup>3+</sup> at the expense of Fe<sup>2+</sup> valence. The results show that iron is involved in stabilizing the structure of phases formed. This study can be extended to other trace elements present in the structure of the flint to start.

## 1 Introduction

Les études menées sur la pathologie du béton sont nombreuses et anciennes. Les plus récentes mentionnent que, lorsque les conditions sont réunies, on observe le démarrage de la Réaction Alkali Silice (RAS) [1]. La réaction acido-basique correspondante signifie que les silanols ( $\text{Si—OH}$ ) présents à la surface de la silice du granulats réagissent avec les ions hydroxydes pour former des sites négativement chargés [2]. Cette ionisation est favorisée par des pH très basiques, comme ceux trouvés dans les bétons naturels. Ce phénomène d'ionisation est à l'origine d'un mouvement des ions à travers la solution interstitielle. La seconde réaction consiste à couper des ponts siloxanes ( $\text{Si—O—Si}$ ) entraînant la formation de sites négativement chargés ou protonés [3-6]. Suite à l'attaque de la silice du granulats, à pH très basique, il y a création de sites négativement chargés à la surface, tandis que simultanément des silicates passent en solution. À la surface de la silice, la présence de sites de charge négative attire les cations alcalins et calcium, il se forme ensuite des complexes. Il s'agirait du développement d'une couche de Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H) au travers de laquelle diffusent les cations hydratés et les ions hydroxydes, afin de poursuivre l'attaque [7-9]. Les produits de cette réaction, surtout le gel alkali silice, présentent une structure qui dépend de l'âge du béton et de sa composition. Des réactions accélérées provoquées sur des échantillons au laboratoire par une augmentation de réactifs ou par élévation de la température sont en bonne corrélation avec les résultats obtenus avec un béton jeune de sept années [10]. Dans une étude récente [2], nous avons exposé les premiers résultats issus de l'initiation d'une approche multi techniques et multi échelles pour l'étude d'un matériau hétérogène tel que le silex soumis au processus de la RAS. A grande échelle, une diminution de tailles de grains provoquée par la dissolution de la partie amorphe et désordonnée du réseau  $\text{SiO}_2$  est démontrée [11]. A faible échelle, l'environnement silicium constitué de quatre atomes d'oxygène est préservé avec un effet de relaxation. D'autres travaux ont été réalisés pour avancer dans la compréhension des mécanismes impliqués dans la réactivité des phases  $\text{SiO}_2$  (silex, silice amorphe, quartz) [12-13]. L'objectif de notre étude est de caractériser les produits de réaction à différentes échelles en abordant le changement de l'ordre atomique du fer présent en tant qu'impureté.

## 2 Préparation des échantillons

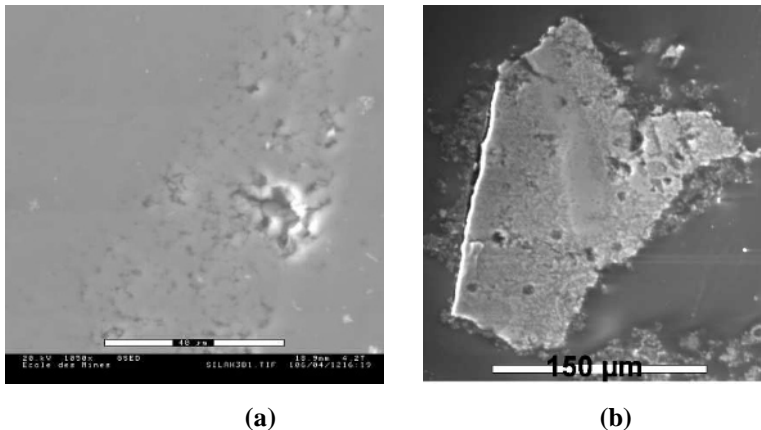
Nous avons utilisé dans cette étude trois types de matériaux, qui sont le quartz, la silice et un granulats naturel (le silex :  $\text{g-SiO}_2$ ). Le quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) utilisé dans cette étude est un quartz alpha (SRM 1878a, NIST) qui se présente sous forme de poudre. Le deuxième matériau utilisé dans notre travail est une poudre de silice amorphe synthétique ( $\text{a-SiO}_2$ ) de type MERCK. Dans un autoclave nous avons mélangé 1g d'échantillon  $\text{SiO}_2$  à tester sous forme de poudre avec 378,4 mg de chaux vive ( $\text{CaO}$ ) pour simuler la matrice cimentaire [13]. Nous avons rajouté au mélange ( $\text{SiO}_2+\text{CaO}$ ) 10ml de KOH à 0,79 mol/L pour simuler la solution interstitielle, le tout se trouve dans un environnement très basique  $\text{PH} = 13,9$ . Nous avons fait subir au mélange une accélération de la réaction par effet thermique ( $80^\circ\text{C}$  dans une étuve) pendant le temps de réaction souhaité. Après réaction les autoclaves sont retirés de l'étuve et placés dans un bain d'eau glacée à  $0^\circ\text{C}$  afin de stopper la réaction. A ce stade de la préparation, les autoclaves contiennent de la silice résiduelle non dissoute, des réactifs non consommés et des produits de réactions. On récupère directement toutes les phases solides de la réaction par filtration sous vide, puis rinçage avec de l'alcool éthylique, acétone et éther. Tous les échantillons sont conservés dans des dessiccateurs à l'abri de l'humidité et du  $\text{CO}_2$  contenant de la chaux vive afin d'éviter la carbonatation et du silica gel pour éviter leur hydratation.

### 3 Techniques expérimentales

Les diagrammes de diffraction X (DRX) ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 Advance en mode géométrie Bragg-Brentano avec une configuration « $\theta$ - $\theta$ ». Equipé d'un tube à rayons X à anticathode en cobalt ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur linéaire PSD (Position Sensitive Detector) avec une ouverture de  $4^\circ$  permettant un gain important en intensité. La reconnaissance de phase a été effectuée avec le programme EVA (Diffrac<sup>plus</sup>). Les images MEB ont été obtenues grâce à un microscope MEB ElectroScan 2020 équipé d'un système de microanalyse X EDS et d'un détecteur Si(Li). Les acquisitions des spectres XANES sont faites au voisinage du seuil K du fer (en mode transmission) au centre de rayonnement synchrotron en Suisse en utilisant le monochromateur Si(111) à température ambiante. Un seul passage est suffisant pour les échantillons références, pour les autres échantillons trois passages au minimum ont été réalisés afin d'avoir un spectre moyenné de bon rapport signal sur bruit. Les conditions d'analyse : intervalle d'acquisition en eV [7050-7200], le pas est de 1eV, le temps d'acquisition est de 2secondes par point.

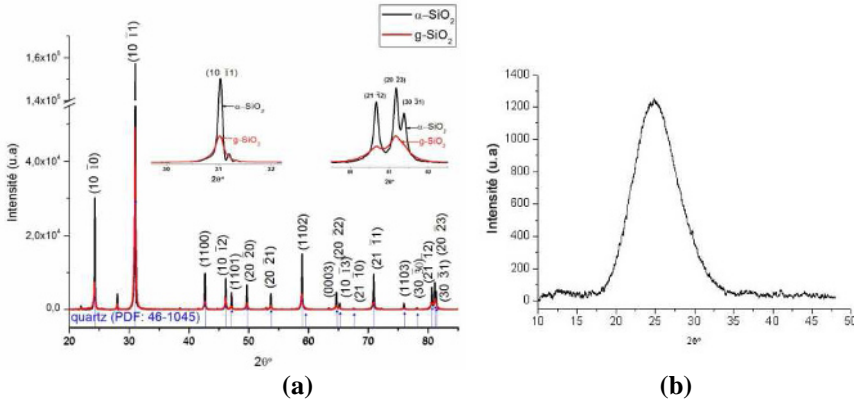
### 4 Résultats et discussion

Le silex est un matériau hétérogène, comme le montre la figure ci-dessous (figure 1) qui met en évidence l'existence de nombreuses porosités du silex brut Fig. 1a. Chacune de ces porosités peut être considérée comme étant une zone de défauts dans la structure cristallographique  $\text{SiO}_2$ . C'est, par ces zones de défauts, que s'initiera plus facilement le phénomène de dégradation structurale. Après réaction, on constate une altération du réseau  $\text{SiO}_2$  du silex (Fig. 1b) accompagnée d'une augmentation de la porosité. Afin d'apprécier le comportement à longue distance des phases étudiées, nous avons enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X.



**Fig. 1.** images MEBE du silex (a) de départ, (b) après réaction.

La figure 2 montre les diagrammes des phases brutes de départ réalisés sur trois états cristallographiques différents de  $\text{SiO}_2$ .

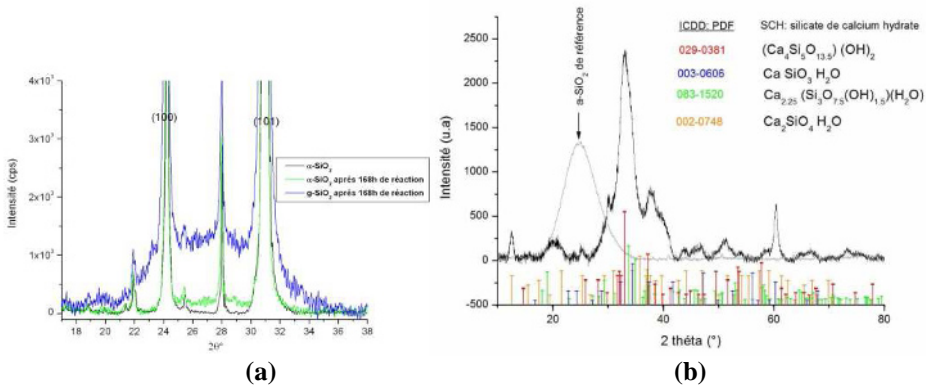


**Fig. 2.** (a) Diagrammes du silex (g-SiO<sub>2</sub>) et du quartz (α-SiO<sub>2</sub>) - (b) Diagramme de la silice amorphe.

La figure 2a montre la possibilité de mettre en évidence un même composé par l'analyse de son état cristallin. L'état cristallin est un paramètre important dans le phénomène de la réactivité du matériau face au processus de la RAS. Le silex est caractérisé par des pics plus larges et moins intenses comparés au quartz. Cette différence est attribuée au désordre structural à longue distance dans le silex ainsi qu'à la présence de défauts. Le diagramme de la silice amorphe (Fig2b), sous forme d'un halo amorphe, dû à la diffusion non cohérente, est bien caractéristique. Afin de mettre en évidence les différents niveaux de réactivité de ces structures vis-à-vis de la RAS, il a été appliqué sur chacune d'elles un même protocole chimique reproduisant, en laboratoire, les effets accélérés de la RAS [9].

La figure ci-dessous (figure 3) montre les diagrammes de diffraction du quartz (a) et de la silice amorphe (b) avant et après réaction. La comparaison des caractéristiques des pics de la figure (3) montre que plus la structure est amorphe (plus elle présente de défauts), plus la réactivité est grande. En effet, cette réactivité est caractérisée par la présence du halo vitreux plus important dans le silex que dans le quartz (Fig 3a). Dans ce cas, et même après réaction, on constate toujours la présence des phases de départ ce qui indique une transformation partielle du réseau SiO<sub>2</sub>.

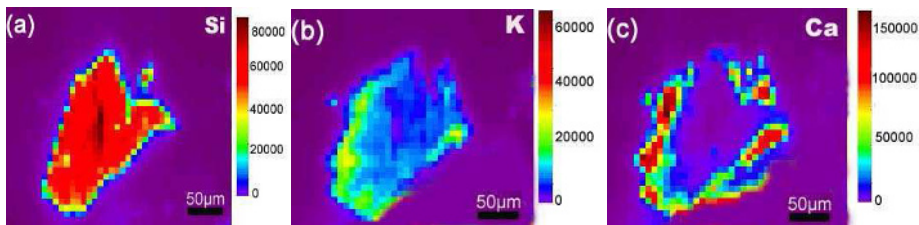
En revanche, on constate une transformation complète de la structure du réseau de la silice amorphe de départ (Fig 3b).



**Fig. 3.** (a) Diagrammes du quartz (α-SiO<sub>2</sub>) avant et après réaction, et du silex de référence (g-SiO<sub>2</sub>), (b) Diagrammes de la silice amorphe avant (gris) et après réaction (noir).

On peut donc conclure sur le lien étroit entre la cinétique de réaction et l'état structural du réseau de SiO<sub>2</sub>. De cette relation va dépendre le mode de diffusion des cations et alcalins lors de la formation

des silicates de calcium. La figure 4 montre les cartographies X obtenues sur le grain de la figure 1b en mode micro fluorescence X sous rayonnement synchrotron [7]. On observe, la distribution des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  ainsi que celle du silicium. En effet, au cours de la réaction, le potassium progresse plus rapidement au sein de la structure du silex que le calcium. Cette différence s'explique, d'une part par un rayon hydraulique du calcium supérieur à celui du potassium, et d'autre part par la formation de Silicates de Calcium Hydratés (CHS). Ces éléments expliquent le ralentissement de la progression de l'élément calcium. Ceci confère également au granulats une barrière protectrice, limitant la diffusion rapide des ions hydroxydes [14]. Le potassium, quant à lui, peut être décrit comme un « marqueur » de l'avancement de la dégradation de la structure  $\text{SiO}_2$ , car il progresse en phase avec les ions hydroxydes responsables des coupures des liaisons siloxanes (Si-O-Si). Ils assurent également la neutralité électrique.



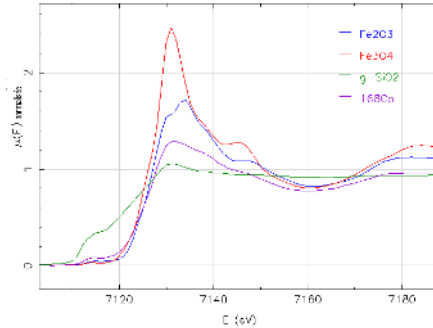
**Fig. 4.** Cartographies X des éléments Si (a), Ca (b) et K (c) issues du rayonnement synchrotron.

Les résultats présentés ci-dessus, montrent l'effet de certains cations et phases majeures dans la composition et le comportement du béton. En effet, comme le montre l'image optique (Fig. 5), la couleur du silex est due aux impuretés de fer. On peut constater la couleur noire. Nous avons également constaté d'autres grains transparents et marron. Le rôle du fer dans le mécanisme de vieillissement des phases  $\text{SiO}_2$  reste à montrer. Or à pH élevé, l'hydroxyde de fer se dissout. Différents ferrites alcalins (de sodium, potassium, lithium..) peuvent se former. Le mécanisme d'adsorption des impuretés influe sur le mode de réactivité du composé. La présence du fer sous forme de traces rend sa détection plus difficile par les méthodes et techniques standards. Afin de suivre son rôle dans le comportement atomique des phases  $\text{SiO}_2$ , il est important de faire appel à des techniques sensibles à l'ordre atomique local d'une part, et aux faibles teneurs d'autre part.



**Fig. 5.** Image optique d'un grain de silex.

La spectroscopie d'absorption sous rayonnement synchrotron XANES permet de surmonter ces limites en sondant l'ordre local du fer, même à faible teneur, quelque soit son état structural : cristallin ou amorphe.



**Fig. 6.** Spectres XANES au seuil K du fer.

La figure 6 montre les spectres XANES au seuil K du fer du silex avant et après traitement ( $\mu$  représente le coefficient d'absorption). Les spectres sont comparés avec l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  utilisées comme références.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  également appelé oxyde ferrique est de couleur ocre mais grise à noire sous forme cristallisée. Il est l'un des trois oxydes principaux du fer, les deux autres sont l'oxyde de fer(II)  $\text{FeO}$ , et l'oxyde de fer (II,III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  contient à la fois des cations ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ . Sa structure est de type spinelle dans laquelle les cations ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  occupent la moitié des sites octaédriques alors que les cations ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les sites octaédriques restants ainsi que sur les sites tétraédriques. En général, lorsqu'on passe du fer (II) au fer (III) on constate un déplacement sensible du seuil vers les énergies élevées dans le spectre XANES. La magnétite se situe entre ces deux seuils, sans qu'il s'agisse d'une simple translation : le maximum d'absorption coïncide avec celui de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alors que le début du seuil est plus proche de  $\text{FeO}$  [15]. Le spectre XANES de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la figure 6, présente un dédoublement de la raie blanche située vers 7130 eV qui caractérise la présence du fer dans un état d'oxydation  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans le cas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on constate un pic plus fin situé vers les faibles énergies en comparaison avec celui de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ce qui montre une diminution de la valence du fer dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (présence d'un mélange  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ). Dans le cas du silex brut, la raie blanche ressemble davantage à celle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ce qui permet d'en déduire la présence d'un mélange de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans le silex de départ. En revanche, le prépic dans le silex semble plus prononcé que dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Après réaction, le silex a conservé l'allure du spectre avec un léger déplacement de la raie blanche vers les hautes énergies. Cette augmentation montre une prédominance de la valence  $\text{Fe}^{3+}$  au détriment de la valence  $\text{Fe}^{2+}$ . Or, dans le cas du fer (III), les distances  $\text{Fe-O}$  (2,07Å) sont plus courtes que les distances  $\text{Fe-O}$  (1,91Å) dans  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, une variation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  observée dans le silex au cours de la réaction est synonyme d'une diminution de distance interatomique moyenne  $\text{Fe-O}$  dans la structure des phases formées. Cette diminution va induire une diminution des contraintes dans le matériau et donc une augmentation de sa stabilité.

## 5 Conclusion

L'étude de la réactivité de certaines phases  $\text{SiO}_2$  lors du processus de la Réaction Alkali Silice (RAS) a été réalisée. Cette réactivité est étroitement liée à la structure locale autour des atomes de silicium ainsi qu'à la présence d'impuretés comme le fer. La diffusion du calcium et des alcalins est également une fonction de la porosité spécifique à chaque réseau  $\text{SiO}_2$ . Les résultats XANES montrent que dans le cas du silex brut, il y a présence d'un mélange de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Après réaction le silex a conservé l'allure du spectre avec un léger déplacement de la raie blanche vers les hautes énergies. Cette augmentation montre une prédominance de la valence  $\text{Fe}^{3+}$  au détriment de la valence

Fe<sup>2+</sup>. Les résultats montrent que le fer participe à la stabilisation de la structure des phases formées. D'autre part, l'augmentation du rapport Fe<sup>3+</sup> /Fe<sup>2+</sup> permet d'assurer en partie la neutralisation des charges négatives dues à la rupture des liaisons Si-O-Si et donc ralentir la diffusion des cations K<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>. Dans la suite de notre étude nous utiliserons la spectroscopie Mössbauer pour conforter l'interprétation des résultats.

## Références

1. Ponce J.M., Batic O.R. Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate Cement and Concrete Research **36**, 1148–1156 (2006)
2. Khouchaf L., Verstraete J, Multi-technique and multi-scale approach applied to study the structural behavior of heterogeneous materials: natural SiO<sub>2</sub> case. Journal of Materials Science, **42**, 7, 2455 (2007).
3. Verstaete J., Khouchaf L., Bulteel D., Garcia-Diaz E., Flank A. M. and Tuilier M. H, Cement and Concrete Research **34**, 581 (2004)
4. Chatterji S., The role of Ca(OH)<sub>2</sub> in the breakdown of portland cement concrete due to alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research **9** pp. 185-188 (1979)
5. Dent Glasser L.S., Kataoka N. ,The chemistry of Alkali-Aggregate Reaction – Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Cape Town. National Building Research Institute of the CSIR S252/23 (1981)
6. Poole AB., Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete - The alkali silica reaction in concrete. SWAMY R.N. pp. 1-28 (1992)
7. Khouchaf L., Boinski F., Tuilier M-H, Flank A.M. Characterization of heterogeneous SiO<sub>2</sub> materials by scanning electron microscope and micro fluorescence XAS techniques. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B(NIMB), 252, 333 (2006)
8. Khouchaf L., Boinski F., Environmental Scanning Electron Microscope study of SiO<sub>2</sub> heterogeneous material with helium and water vapor. Vacuum, **81**, 599 (2007)
9. Hamoudi A., Khouchaf L., Depecker C., Revel B., Montagne L., Cordier P., Microstructural evolution of amorphous silica following Alkali-Silica Reaction. Journal of non Cryst. **354**, 5074 (2008)
10. Šachlová Š., Příkryl R., Pertold Z., Alkali-silica reaction products: Comparison between samples from concrete structures and laboratory test specimens Materials Characterization **61**, 1379 – 1393 (2010)
11. Boinski F., Khouchaf L., and Tuilier M-H., Study of the mechanisms involved in reactive silica. Materials Chemistry and Physics **122**, 311–315 (2010)
12. Khouchaf L., Verstraete J., Prado R.J. and Tuilier M.H., XANES, EXAFS and RMN contributions to follow the structural evolution induced by Alkali-Silica Reaction in SiO<sub>2</sub> aggregate. Physica Scripta **T115**, 552 (2005)
13. Khouchaf L., Hamoudi A. and Cordier P., Evidence of depolymerisation of amorphous silica at medium and short range order: XANES, NMR and CP-SEM contributions. Journal of H. Materials, **168**, 1188 (2009)
14. Verstraete J. , Khouchaf L., and Tuilier M. H., Contributions of the Environmental Scanning Electron Microscope and X-ray diffraction in investigating the structural

evolution of a SiO<sub>2</sub> Aggregate attacked by Alkali-Silica Reaction, Journal of Materials Science, **39**,20, 6221-6226(2004)

15. [15] Calas G., Levitz P., Petiau J., Bondot P., Loupiau G., Etude de l'ordre local autour du fer dans des verres silicatés naturels et synthétiques à l'aide de la spectrométrie d'absorption X , Revue Phys.Appl. **15** 1161-1167 (1980)