

# Inhibition de la Réaction Alkali-Silice (RAS) par le lithium – Apport de la ToF-SIMS sur la compréhension des mécanismes d'inhibition

Angélique Rousselet<sup>1</sup>, Vincent Thiéry<sup>2</sup>, David Bulteel<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mines Douai, LGCgE-GCE, F-59508 Douai / Univ. Lille, F-59000 Lille, France, mail : [angelique.rousselet@mines-douai.fr](mailto:angelique.rousselet@mines-douai.fr)

<sup>2</sup>Mines Douai, LGCgE-GCE, F-59508 Douai / Univ. Lille, F-59000 Lille, France, mail : [vincent.thiery@mines-douai.fr](mailto:vincent.thiery@mines-douai.fr)

<sup>3</sup>Mines Douai, LGCgE-GCE, F-59508 Douai / Univ. Lille, F-59000 Lille, France, mail : [david.bulteel@mines-douai.fr](mailto:david.bulteel@mines-douai.fr)

---

*RÉSUMÉ. Afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes d'inhibition de la réaction alcali-silice (RAS) par le lithium, l'expansion d'éprouvettes de mortiers (4×4×16cm) contenant différentes quantités de lithium a été étudiée à 60°C, 100% HR. Les éprouvettes étaient composées d'un granulats réactif (silex), d'un ciment CEM I et étaient dopées en alcalins réactif (Na) et inhibiteur (Li) introduits sous forme d'hydroxydes. Le suivi des expansions des éprouvettes montre que l'inhibition est atteinte pour un rapport  $Li/Na_{eq}$  de 0,41 et que la réduction d'expansion n'évolue pas de manière linéaire avec la quantité de lithium introduite : c'est l'effet seuil. L'utilisation de la spectrométrie de masse ToF-SIMS sur des sections polies de ces éprouvettes a révélé qu'à l'instar des alcalins réactifs (Na et K), le lithium présente une affinité pour les produits de réaction de type C-S-H formés au cours de la RAS. De plus, une diffusion du lithium au cœur des grains de silex a été observée dans la formulation inhibée étudiée. Notre étude remet en question l'hypothèse selon laquelle le lithium inhiberait la RAS grâce à la création d'une barrière de protection formée par des produits de réaction autour des grains puisqu'une telle barrière n'a pas été observée.*

*ABSTRACT. To improve the understanding of lithium role in the inhibition of the alkali-silica reaction (ASR), the expansion of mortar bars (4×4×16cm) mixed with different  $Li/Na_{eq}$  ratio and stored at 60°C, 100% R.H was studied. Mortar bars were made using a flint aggregate, an OPC and lithium and sodium hydroxides. Expansion results revealed that inhibition is complete for  $Li/Na_{eq}=0,41$  and is not proportional to the quantity of lithium introduced in mixes: this is the threshold effect. ToF-SIMS mass spectrometry was used to determine lithium location in mortar bars. Observations of polished sections of mortar bars revealed that lithium, like reactive alkalis (Na and K), has an affinity for the C-S-H reaction products formed during ASR and that lithium is able to diffuse within the flint particles when the reaction is inhibited. Our study questions the mechanism of a protection barrier inhibiting ASR as no such barrier was observed.*

*MOTS-CLÉS : réaction alcali-silice, hydroxyde de lithium, inhibition, ToF-SIMS, silex, mortier.*

*KEY WORDS: alkali-silica reaction, lithium hydroxide, inhibition, ToF-SIMS, flint aggregate, mortar.*

---

## 1. Introduction

La réaction alcali-silice (RAS) engendre une dégradation des bétons qui se traduit macroscopiquement par un gonflement de ces derniers. Cette réaction a lieu entre la silice présentant des défauts de cristallisation contenue dans les granulats et les alcalins (sodium et potassium) présents dans la solution interstitielle issus de l'hydratation du ciment. Il faut tout de même noter que les alcalins ne présentent pas tous le même comportement vis-à-vis de la RAS. En effet, alors que le sodium et le potassium sont connus pour participer à la réaction de dégradation, le lithium, quant à lui, présente un effet inhibiteur sur la RAS. Cet effet a été découvert par McCoy & Caldwell en 1951 [MCC 51] et a fait l'objet de nombreuses études depuis lors. Bien que le lithium ait montré une capacité certaine à réduire les expansions dues à la RAS sur des éprouvettes de mortier et de béton [DIA 92, DIA 99, KAW 03, LUM 97, MO 05a, MO 05b, RAM 98, STA 92, THO 00], les mécanismes par lesquels il agit restent encore mal connus [FEN 05].

Néanmoins, plusieurs hypothèses sont couramment avancées dans la littérature pour expliquer l'effet inhibiteur du lithium. Dans un premier temps, la présence de lithium est soupçonnée de modifier les équilibres en solution. En effet, ce dernier ferait diminuer la solubilité de la silice, ce qui aurait pour conséquence de réduire la dissolution du réseau siliceux et ainsi limiter la dégradation du granulat réactif [COL 04, LEE 14, QI 04, QI 07, TRE 10]. Dans un second temps, ce sont les produits de réaction formés en présence de lithium qui sont soupçonnés de jouer un rôle dans l'inhibition, soit en créant une barrière de protection autour des granulats, empêchant ainsi les ions hydroxydes de continuer leurs attaques sur le réseau siliceux [FEN 10a, FEN 10b, LEE 14, MIT 04], soit en étant moins expansifs que ceux formés en l'absence de lithium [FEN 10b, MO 05c, MO 07].

Le but de cette étude est d'améliorer notre compréhension des mécanismes d'inhibition de la RAS par le lithium. Pour ce faire, le comportement expansif d'éprouvettes de mortier a tout d'abord été suivi, puis des sections polies de ces éprouvettes ont été observées en spectrométrie de masse de type ToF-SIMS (*Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry* / Spectrométrie de masse à ion secondaire – Temps de vol). Cette technique a été employée afin de localiser le lithium en matrice cimentaire et s'avère, à cette fin, être nécessaire puisque le lithium, de par son faible numéro atomique, n'est pas détectable par les techniques couramment utilisées dans le domaine des matériaux cimentaires (telle que l'EDS couplée au MEB par exemple). Cette technique a d'ailleurs récemment été employée dans le cadre de la détection du lithium dans des produits de RAS [BER 15, LEE 14, LEE 15].

## 2. Protocoles expérimentaux

Afin d'observer l'effet du lithium sur l'inhibition de la RAS, des éprouvettes de mortier confectionnées à l'aide d'un granulat réactif ont été réalisées avec différentes quantités de lithium.

### 2.1. Matériaux

Le granulat réactif utilisé pour réaliser les éprouvettes de mortier est un silex originaire du nord de la France. Une caractérisation détaillée de ce granulat peut être trouvée dans [BUL 04]. Le silex utilisé est composé à 99% de silice qui se trouve majoritairement sous forme de micro-quartz, néanmoins, la silice peut également être observée sous forme de calcédoine dans ce matériau.

Quant au ciment utilisé, il s'agit d'un CEM I 52,5N fourni par Holcim (Lumbres) dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 1. La teneur en sodium équivalent  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ <sup>1</sup> de ce ciment est de 0,8%.

**Tableau 1.** Composition chimique du ciment

Oxyde	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Perte au feu
% massique	63,9	20,0	5,2	3,4	3,1	0,8	0,75	0,33	1,9

<sup>1</sup>  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  est le pourcentage massique en oxyde de sodium équivalent contenu dans le ciment, il est défini par la formule suivante :  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O}$  où  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  représentent les pourcentages massiques des oxydes de sodium et potassium respectivement.

## 2.2. Formulation et traitement thermique

Les éprouvettes de mortier 4×4×16cm sont confectionnées en s'inspirant de la norme française AFNOR XP P18-594 [AFN 13]. Le silice est utilisé sous la forme d'un faisceau de 0,16/5mm divisé en 5 fractions granulométriques définies par la norme précédemment citée.

Les mortiers présentent des rapports E/C et C/G de 0,5. La procédure de gâchage respecte également la norme, seulement, les solutions de gâchages sont dopées en hydroxydes de sodium et de lithium. L'apport de sodium étant nécessaire afin d'accélérer la réaction, sodium et lithium ont été introduits sous forme d'hydroxyde afin de faire varier le rapport  $Li/Na_{\text{éq}}$  de la formulation (rapport entre la quantité de lithium apportée par la solution de gâchage et la quantité d'alcalins réactifs apportée par la solution sous forme d'hydroxyde et déjà présents dans le ciment), tout en conservant une quantité en ions hydroxydes constante. Ce dernier paramètre est d'une grande importance puisque les ions hydroxydes sont responsables de la découpe du réseau siliceux [DEN 81, PRI 93]. L'augmentation de la quantité de lithium dans une formulation (accroissement du rapport  $Li/Na_{\text{éq}}$ ) s'obtient donc par substitution du sodium par le lithium à quantité en ions hydroxydes constante. Ainsi, lorsque la solution ne contient que de l'hydroxyde de sodium ( $Li/Na_{\text{éq}}=0$ ), la teneur en  $Na_2O_{\text{éq}}$  est de 2,8%. De plus, l'ajout du lithium sous forme d'hydroxyde, et non pas sous forme de sel (par exemple :  $LiNO_3$ ) permet de s'affranchir des effets éventuels du contre-ion accompagnant le lithium sur la RAS.

En tout, huit rapports  $Li/Na_{\text{éq}}$  différents ont été testés. Pour chacune de ces formulations, une série de 3 éprouvettes a été réalisée. La cure subie par les éprouvettes diffère de la norme citée précédemment puisqu'après 24h de conservation à 20°C et environ 90% HR, les éprouvettes sont démoulées, leur longueur est mesurée puis elles sont placées dans un environnement à 60°C, 100% HR. Les mesures d'expansion longitudinale des éprouvettes sont régulièrement mesurées pendant 15 semaines. Avant chaque mesure, les éprouvettes sont laissées à refroidir 24h dans une enceinte à 20°C et environ 90%HR.

## 2.3. Mesure des expansions

L'expansion  $\varepsilon$  d'une éprouvette est calculée selon [1] où  $l$  est la longueur finale de l'éprouvette (après traitement à 60°C, 100% HR),  $l_0$  la longueur initiale (après démoulage) et  $L$  la longueur de référence (16cm dans le cas d'éprouvettes 4x4x16cm).

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{L} \quad [1]$$

Les barres d'erreur relatives aux valeurs d'expansion utilisées dans le graphe présenté plus loin correspondent aux écarts-types par rapport aux moyennes des expansions des 3 éprouvettes que compte chaque formulation.

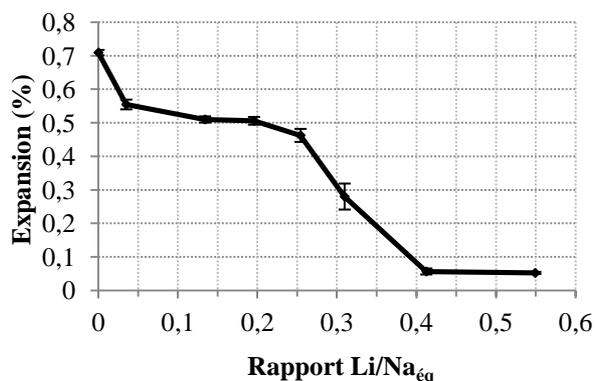
## 2.4. Analyses en ToF-SIMS

Les analyses en spectrométrie de masse de type ToF-SIMS sont réalisées à l'aide d'un appareil ToF-SIMS<sup>5</sup> fourni par ION-TOF GmbH. Un faisceau d'ions primaires de  $Bi^{3+}$  (25keV) est utilisé en mode « burst-alignment ». Les images sont obtenues après 100 scans sur une zone de 500x500 $\mu$ m (soit 512x512 pixels). Seuls les ions positifs sont détectés. Avant chaque analyse, les échantillons sont décapés sur quelques nanomètres de profondeur à l'aide d'un faisceau d'ions  $O_2^+$  (2kV, 500nA) car il a été constaté que la préparation des échantillons (sciage et polissage) pollueait les surfaces.

## 3. Résultats

### 3.1. Comportement expansif

Les expansions des éprouvettes de mortier en fonction du rapport  $Li/Na_{\text{éq}}$  (Figure 1) révèle que l'inhibition de la RAS n'est pas proportionnelle à la quantité de lithium introduite. En effet, lorsque peu de lithium est introduit, l'inhibition est très limitée : l'expansion de la formulation ne contenant pas de lithium est de 0,71% tandis qu'elle est comprise entre 0,51-0,55% pour des rapports  $Li/Na_{\text{éq}}$  de 0,03 à 0,20. À partir d'une certaine quantité de lithium, l'expansion entre dans une zone (comprise entre  $Li/Na_{\text{éq}}=0,25$  et  $Li/Na_{\text{éq}}=0,41$ ) où cette dernière diminue de manière significative jusqu'à atteindre une inhibition totale qui se traduit par une expansion minimale (0,06%) pour un rapport  $Li/Na_{\text{éq}}$  de 0,41.



**Figure 1.** Expansion des éprouvettes de mortier en fonction du rapport Li/Na<sub>éq</sub>

### 3.2. Analyses ToF-SIMS

En se basant sur les résultats d'expansion donnés dans la Figure 1, deux formulations ont été sélectionnées pour être observées en ToF-SIMS : la formulation expansive contenant du lithium à Li/Na<sub>éq</sub>=0,25 et la formulation non expansive à Li/Na<sub>éq</sub>=0,41.

#### 3.2.1. Formulation expansive à Li/Na<sub>éq</sub>=0,25

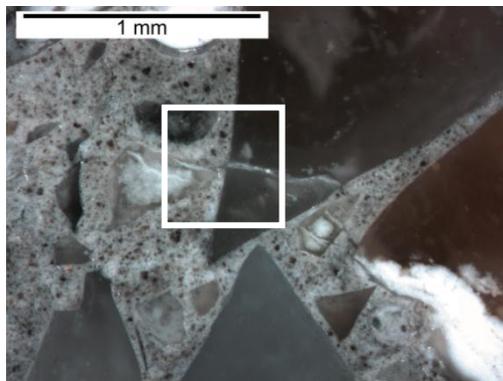
La formulation expansive présente des signes d'altération visibles en microscopie optique. Le cliché réalisé à la loupe binoculaire de la zone étudiée en ToF-SIMS (Figure 2) révèle d'ailleurs la présence de fissures traversant les grains de silex et la pâte de ciment environnante, ainsi que celle de produits de réaction blanchâtres remplissant ces fissures ou visibles en bordure de grain (grain de silex dans le coin inférieur droit).

Les clichés obtenus en ToF-SIMS pour cette même zone sont donnés en Figure 3. Il est rappelé que les intensités avec lesquelles apparaissent les éléments ne sont pas quantitatives puisque les éléments étudiés présentent des potentiels d'ionisation différents. Le grain présent dans le coin supérieur gauche n'est pas un grain de silex, il ne sera donc pas pris en compte dans la discussion des résultats – il s'agit d'un grain exotique issu d'une roche détritique comme peuvent en contenir les bancs de silex utilisés dans cette étude [PET 62]. Le fragment Si<sup>+</sup> (Figure 3 a) est observable dans les grains de silex (traduisant la présence de silice) ainsi que dans les produits de réaction remplissant les fissures. Le calcium (Figure 3 b) se trouve, bien évidemment, dans la pâte de ciment, mais aussi dans les produits de réactions et il semble aussi qu'il ait légèrement diffusé dans les grains de silex, ce qui est particulièrement visible pour le grain se trouvant sur la gauche du cliché. Le sodium et le potassium (Figure 3 c et d) sont observables dans les produits de réaction ainsi que dans la pâte de ciment environnante. Quant au lithium (Figure 3 e), il semblerait qu'il soit particulièrement concentré dans les produits de réaction remplissant la fissure intra-granulaire au même titre que les autres alcalins.

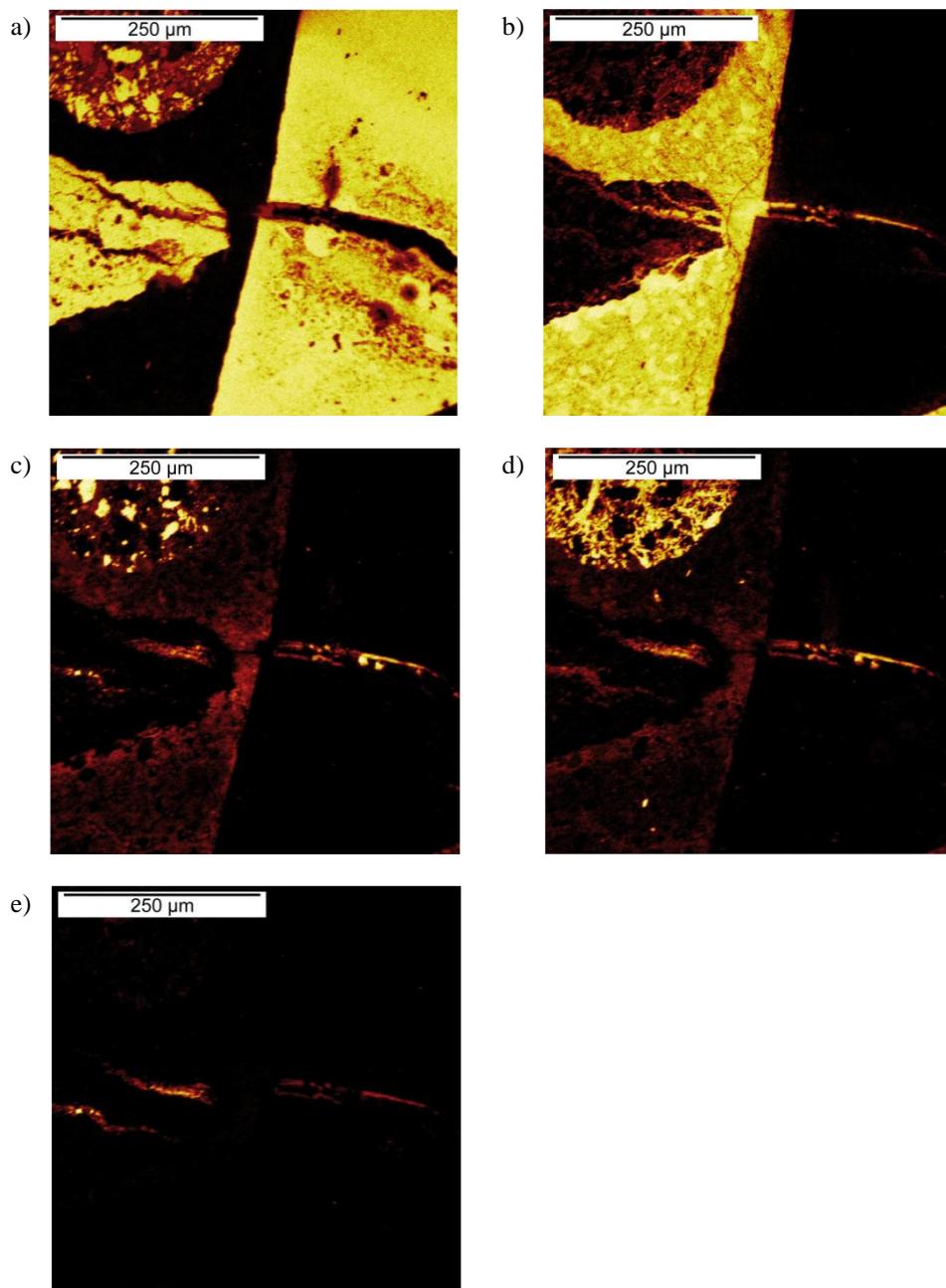
#### 3.2.2. Formulation non expansive à Li/Na<sub>éq</sub>=0,41

La formulation non expansive à Li/Na<sub>éq</sub>=0,41 présente globalement peu de signes d'altération, ce qui n'empêche cependant pas d'observer occasionnellement des grains de silex altérés. Le cliché optique présentant la zone étudiée en ToF-SIMS (Figure 4) présente d'ailleurs un grain altéré par la RAS (grain blanc dans le coin supérieur droit du cliché). Ce dernier présente une fissure le long du bord gauche tandis que tous les autres grains présents sur ce cliché ne présentent aucun signe d'altération.

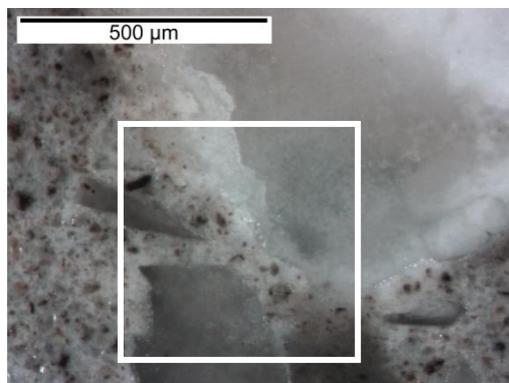
La dégradation du grain altéré est d'ailleurs particulièrement visible sur le cliché ToF-SIMS du fragment Si<sup>+</sup> (Figure 5 a). Les produits de réaction contenus dans les fissures présentes dans le grain altéré contiennent du silicium. Quant aux autres grains, aucun signe d'altération n'est visible en ToF-SIMS. Le calcium (Figure 5 b) se situe dans la pâte de ciment mais aussi dans les produits contenus dans les fissures parcourant le grain altéré. Quant au sodium et au potassium (Figure 5 c et d), ils sont particulièrement concentrés dans le grain altéré mais sont également observables dans la pâte de ciment. En ce qui concerne les grains sains, le potassium y est détecté alors que le sodium n'est présent que dans quelques zones du grain sain dans le coin inférieur gauche. Pour finir, le lithium (Figure 5 e) se trouve à l'intérieur du grain altéré ainsi que dans produits remplissant les fissures qu'il contient tout comme les alcalins réactifs. Il est aussi particulièrement présent dans le grain sain qui se trouve dans le coin inférieur gauche du cliché.



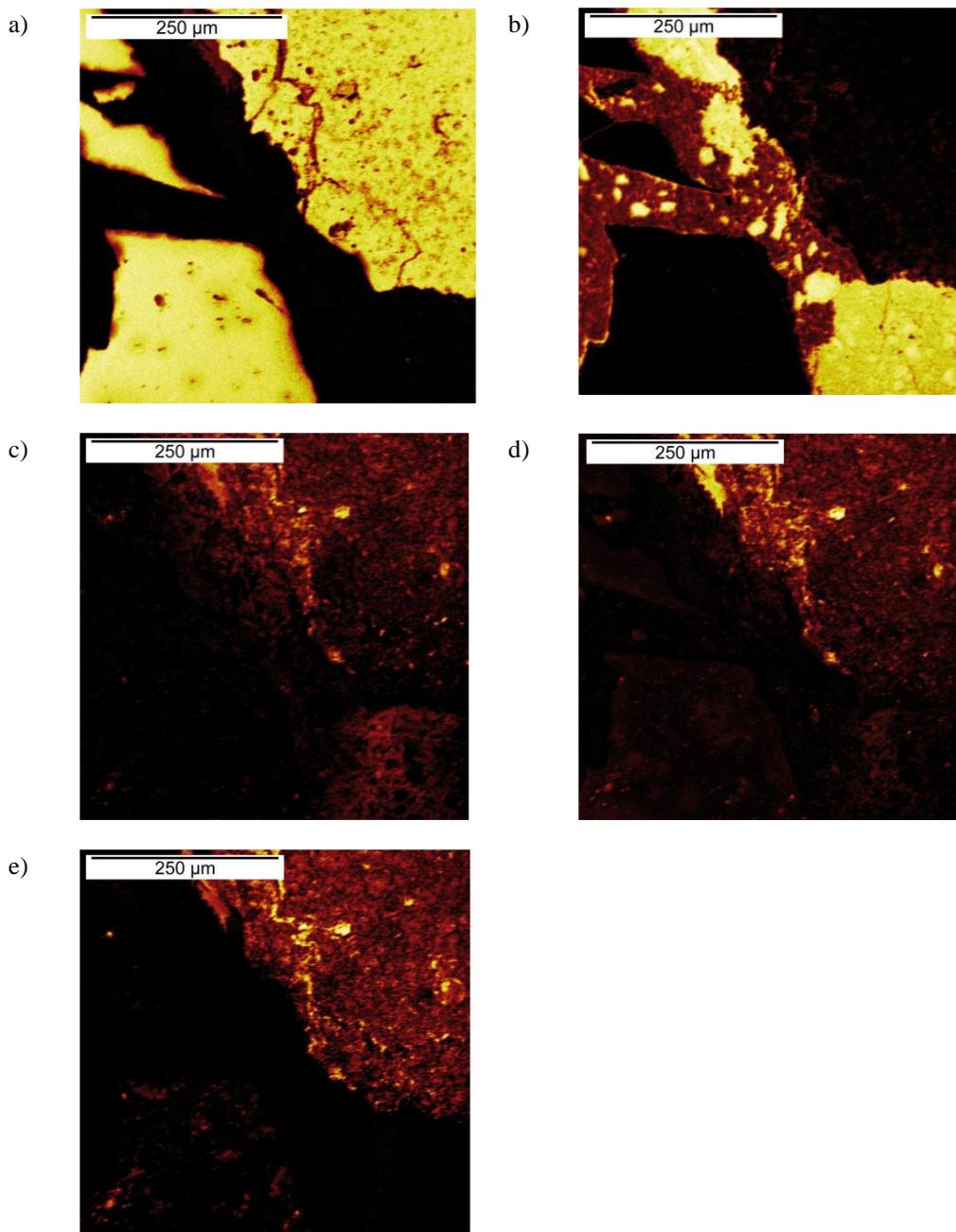
**Figure 2.** Cliché obtenu à la loupe binoculaire de la zone observée en ToF-SIMS (cadre) pour la formulation à  $Li/Na_{eq}=0,25$



**Figure 3.** Clichés ToF-SIMS pour la formulation à  $Li/Na_{eq}=0,25$  a)  $Si^+$ , b)  $Ca^+$ , c)  $Na^+$ , d)  $K^+$ , e)  $Li^+$



**Figure 4.** Cliché obtenu à la loupe binoculaire de la zone observée en ToF-SIMS (cadre) pour la formulation à  $Li/Na_{\text{éq}}=0,41$



**Figure 5.** Clichés ToF-SIMS pour la formulation à  $Li/Na_{\text{éq}}=0,41$  a)  $Si^+$ , b)  $Ca^+$ , c)  $Na^+$ , d)  $K^+$ , e)  $Li^+$

#### 4. Discussion

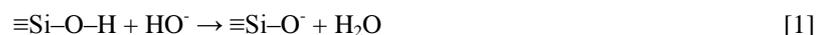
Le suivi des expansions des éprouvettes de mortier a permis de mettre en évidence que l'inhibition de la RAS n'est pas proportionnelle à la quantité de lithium introduite dans les formulations (Figure 1). En effet, l'inhibition de la RAS présente un effet seuil, c'est-à-dire que dans les conditions expérimentales de cette étude, l'inhibition peut être découpée en 4 zones : une première zone (de  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0$  à 0,03) où l'ajout de lithium fait diminuer l'expansion de 0,16%, soit de manière insuffisante ; cette zone d'inhibition partielle est suivie d'un plateau (pour des rapports  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$  compris entre 0,03 et 0,25) puis, le lithium prend effet, ce qui se traduit par une diminution conséquente de l'expansion ( $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$  de 0,25 à 0,41) et pour finir, une zone d'inhibition complète où l'expansion est minimale (à partir de  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,41$ ). Nos observations sont à rapprocher des travaux de Bulteel qui avaient révélé l'existence d'un effet seuil similaire dans des milieux réactionnels modèles contenant du lithium [BUL 12].

La formulation à  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,25$  ne présente pas assez de lithium pour permettre une inhibition significative de la RAS (diminution de l'expansion de 0,71% à 0,55%). Des fissures et des produits de réaction sont observés, ces derniers ont certainement une composition chimique de type C-(Na/K/Li)-S-H d'après les observations en ToF-SIMS mettant en évidence la présence de silicium, calcium et alcalins. Ainsi, il apparaît que le lithium présente une affinité pour les produits de réaction de type C-S-H formés au cours de la réaction, au même titre que le sodium et le potassium. Contrairement à Bernard & Leemann [BER 15], aucune anti-corrélation n'a été observée entre les présences des alcalins réactifs (Na et K) et celle de l'alcalin inhibiteur (Li) dans les produits de réaction. Dans la formulation ne contenant pas assez de lithium pour inhiber la RAS, le lithium a uniquement été observé dans les produits de réaction et non pas dans les grains eux-mêmes. Ainsi, l'incorporation du lithium dans les produits de réaction ne semble pas avoir un impact majeur dans l'inhibition de la RAS.

Néanmoins, la présence de lithium dans les produits de réaction pourrait être responsable de la faible diminution de l'expansion observée entre  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0$  et  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,03$ . En effet, il est possible que, comme proposé dans la littérature, la présence de lithium dans les produits modifie les propriétés de ces derniers et notamment leurs propriétés expansives [FEN 10b, MO 05c, MO 07]. Ce phénomène ne semble cependant pas suffisant pour fournir une inhibition complète.

Dans la formulation à  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,41$ , la RAS est complètement inhibée. Ceci n'empêche cependant pas de trouver quelques grains altérés (tel que le grain dans le coin supérieur droit des clichés en Figure 5), bien que ces derniers ne soient pas en quantité suffisante pour engendrer de dégradations au niveau de l'éprouvette. Ce grain altéré présente des fissures qui semblent contenir des produits de type C-(Na/K/Li)-S-H comme précédemment observé dans la formulation réactive, ce qui confirme l'affinité du lithium pour ce type de produit. Contrairement au cas précédent, les analyses ToF-SIMS ont mis en évidence la diffusion des alcalins au cœur des grains : le grain altéré observé contient, en son sein, sodium, potassium et lithium ; en revanche, dans le grain sain (coin inférieur gauche de la Figure 5), seul le lithium y est particulièrement présent tandis que le potassium et le sodium y ont une présence respectivement faible et marginale.

Cette diffusion du lithium au cœur des grains n'a été observée que dans la formulation inhibée à  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,41$ . Ce faciès pourrait être à l'origine de l'inhibition. En effet, les groupements silanols initialement présents dans la silice réactive pourraient être déprotonés par l'attaque des ions hydroxydes selon l'équation [1] ; l'équilibrage par le lithium selon l'équation [2] des charges négatives ainsi créées pourrait être à l'origine d'une plus grande stabilité de la silice réactive. Ce dernier point viendrait alors appuyer les observations faites par différents auteurs sur la plus faible solubilité de la silice en présence de lithium [COL 04, LEE 14, QI 04, QI 07, TRE 10].



De plus, des différents mécanismes proposés par la littérature pour expliquer l'effet inhibiteur du lithium, notre étude remet en question l'hypothèse selon laquelle les produits de réaction formés en présence de lithium précipiteraient autour des grains de silex et formeraient une barrière de protection autour de ces derniers [FEN 10a, FEN 10b, LEE 14, MIT 04]. En effet, une telle barrière n'a pas été observée dans nos formulations.

#### 5. Conclusion

Au cours de cette étude, des éprouvettes de mortier contenant des granulats réactifs (silex) et différentes quantités de lithium ont été réalisées. Le suivi de l'expansion des éprouvettes de mortier en fonction du rapport  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$  qu'elles contiennent a permis de mettre en évidence que, dans nos conditions expérimentales (éprouvettes initialement dopées à 2,8% en  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , conservées à 60°C, 100% HR pendant plusieurs semaines),

le rapport  $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}$  permettant l'inhibition des formulations étudiées est de 0,41. De plus, l'inhibition de la RAS n'est pas proportionnelle à la quantité de lithium introduite. En effet, la réduction de l'expansion engendrée par l'ajout de lithium n'est pas proportionnelle à la quantité introduite de l'élément. Ainsi, l'efficacité du lithium présente un effet seuil, c'est-à-dire qu'il faut introduire une certaine quantité de lithium avant que ce dernier ne prenne effet et n'inhibe la RAS.

L'analyse de sections polies de mortier en spectrométrie de masse de type ToF-SIMS a tout d'abord permis de mettre en évidence l'affinité du lithium pour les produits de réaction de type C-S-H formés au cours de la RAS. En effet, le lithium, comme les alcalins réactifs (sodium et potassium) se fixe à ces produits. Cependant, ce phénomène ne semble pas avoir un grand impact sur la réaction puisqu'il a été observé aussi bien dans la formulation réactive qu'inhibée. Dans un second temps, l'observation de sections polies de la formulation inhibée ( $\text{Li}/\text{Na}_{\text{eq}}=0,41$ ) a mis en évidence un phénomène de diffusion du lithium à l'intérieur des grains sains (contrairement au sodium et au potassium qui ont respectivement des présences marginale et faible dans les grains non altérés). La présence de lithium au cœur des grains pourrait être à l'origine de la diminution de la solubilité de la silice observée par d'autres auteurs [COL 04, LEE 14, QI 04, QI 07, TRE 10].

De plus, nos observations remettent en question l'une des hypothèses souvent avancée pour expliquer l'inhibition de la RAS par le lithium : à savoir une barrière de protection formée par les produits de réaction contenant du lithium autour des grains [FEN 10a, FEN 10b, LEE 14, MIT 04]. En effet, une telle barrière n'a pas été observée.

## 6. Remerciements

Les auteurs remercient les Fonds Européens de Développement Régional (FEDER), le CNRS, la Région Nord-Pas de Calais et le Ministère de l'Éducation Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour leur financement des équipements (notamment le spectromètre ToF-SIMS) au sein du Pôle Régional d'Analyse de Surface. Les auteurs voudraient témoigner de leur gratitude envers Nicolas Nuns de l'Université de Lille 1 (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Institut Chevreul) pour la réalisation des analyses en ToF-SIMS. Pour finir, les auteurs sont reconnaissants de l'aide apportée par Holcim Technology Ltd et Holcim Suisse SA et plus particulièrement envers Jean-Gabriel Hammerschlag, Manuel Eggimann, Stéphane Cuchet et Alain Bonvalat.

## 7. Référence

- [AFN 13] AFNOR NF P18-594, *Granulats – Méthodes d'essai de réactivité aux alcalis*, 2013.
- [BER 15] BERNARD L., LEEMANN A., "Assessing the potential of ToF-SIMS as a complementary approach to investigate cement-based materials – Applications related to alkali-silica reaction", *Cement and Concrete Research*, vol. 68, 2015, p. 156-165.
- [BUL 04] BULTEEL D., RAFAI N., DEGRUGILLIERS P., GARCIA-DIAZ. E., "Petrography study on altered flint aggregate by alkali-silica reaction", *Materials Characterization*, vol. 53, 2004, p. 141–154.
- [BUL 12] BULTEEL D., "Threshold effect of LiOH, LiCl or LiNO<sub>3</sub> on alkali-silica reaction", *14th International Conference on Alkali Aggregate Reaction*, Austin, Texas, Etats-Unis.
- [COL 04] COLLINS C.L., IDEKER J.H., WILLIS G.S., KURTIS K.E., "Examination of the effects of LiOH, LiCl, and LiNO<sub>3</sub> on alkali-silica reaction", *Cement and Concrete Research*, vol.34, 2004, p. 1403–1415
- [DEN 81] DENT GLASSER L.S., KATAOKA N., "The chemistry of 'alkali-aggregate' reaction", *Cement and Concrete Research*, vol. 11, 1981 p. 1–9.
- [DIA 92] DIAMOND S., ONG S., "The mechanisms of lithium effects on ASR", *9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAAR)*, Londres, Royaume-Uni, 1992, 269–278.
- [DIA 99] DIAMOND, S., "Unique response of LiNO<sub>3</sub> as an alkali silica reaction - preventive admixture." *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1271–1275.
- [FEN 05] FENG X., THOMAS M.D.A., BREMNER T.W., BALCOM B.J., FOLLIARD K.J., "Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review", *Cement and Concrete Research* vol. 35, 2005, 1789–1796.
- [FEN 10a] FENG X., THOMAS M.D.A., BREMNER T.W., FOLLIARD K.J., FOURNIER B., "New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR)", *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010, p. 94–101.
- [FEN 10b] FENG X., THOMAS M.D.A., BREMNER T.W., FOLLIARD K.J., FOURNIER B., "Summary of research on the effect of LiNO<sub>3</sub> on alkali-silica reaction in new concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010, p. 636–642.
- [KAW 03] KAWAMURA M., FUWA H., "Effects of lithium salts on ASR gel composition and expansion of mortars", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 2003, p. 913–919.

- [LEE 14] LEEMANN A., LÖRTSCHER L., BERNARD L., LE SAOUT G., LOTHENBACH B., ESPINOSA-MARZAL R.M. ; “Mitigation of ASR by the use of  $\text{LiNO}_3$  - Characterization of the reaction products”, *Cement and Concrete Research*, vol. 59, 2014, p. 73–86.
- [LEE 15] LEEMANN A., BERNARD L., ALAHRACHE S., WINNEFELD F., “ASR prevention - Effect of aluminum and lithium ions on the reaction products”, *Cement and Concrete Research*, vol. 76, 2015, p. 192–201.
- [LUM 97] LUMLEY J.S., “ASR suppression by lithium compounds”, *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 1997, p. 235–44.
- [MCC 51] MCCOY W.J., CALDWELL A.G., “New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion”, *Journal of the American Concrete Institute*, vol. 22, 1951, p. 693–706.
- [MIT 04] MITCHELL L.D., BEAUDOIN J.J., GRATAN-BELLEW P., “The effects of lithium hydroxide solution on alkali silica reaction gels created with opal”, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, p. 641–49.
- [MO 05a] MO X., “Laboratory study of  $\text{LiOH}$  in inhibiting alkali-silica reaction at  $20^\circ\text{C}$ : a contribution”, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, p. 499–504.
- [MO 05b] MO X., JIN T., LI G., WANG K., XU Z., TANG, M., “Alkali-aggregate reaction suppressed by chemical admixture at  $80^\circ\text{C}$ ”, *Construction and Building Materials*, vol. 19, 2005, p. 473–479.
- [MO 05c] MO I.X.Y., XU Z.Z., WU K.R., TANG, M.S., “Effectiveness of  $\text{LiOH}$  in inhibiting alkali-aggregate reaction and its mechanism”, *Materials and Structures*, vol. 38, 2005, p. 57–61.
- [MO 07] MO X., FOURNIER B., “Investigation of structural properties associated with alkali-silica reaction by means of macro- and micro-structural analysis”, *Materials Characterization*, vol. 58, 2007, p. 179–189.
- [PET 62] PETIT R., « Observations nouvelles sur les bancs anciens de galets du Marquenterre », *Annales de la Société Géologique du Nord*, vol. 82, 1962, p. 135–148.
- [PRI 93] PRINCE W., PERAMI R., « Mise en évidence du rôle essentiel des ions  $\text{OH}^-$  dans les réactions alcali-silice », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, 1993, p. 1121-1129.
- [QI 04] QI Y., ZI-YUN W., “Effects of lithium hydroxide on alkali silica reaction gels”, *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*, Beijing, Chine, 2004, p. 801–804.
- [QI 07] QI Y., ZI-YUN W., “Effects of lithium hydroxide on alkali silica reaction gels created with opal”, *Construction and Building Materials*, vol. 21, 2007, p. 1656–1660.
- [RAM 98] RAMACHANDRAN V.S., “Alkali-aggregate expansion inhibiting admixtures”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, 1998, p. 149–161.
- [STA 92] STARK D.C., “Lithium salt admixtures - An alternative method to prevent expansive alkali-silica reactivity”, *9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*, Londres, 1992, p. 1017–1025.
- [THO 00] THOMAS M.D.A., HOOPER R., STOKES D., “Use of lithium-containing compounds to control expansion in concrete due to alkali-silica reaction”, *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*, Québec, 2000, p. 783–792.
- [TRE 10] TREMBLAY C., BÉRUBÉ M.A., FOURNIER B., THOMAS M.D., FOLLIARD K.J., “Experimental investigation of the mechanisms by which  $\text{LiNO}_3$  is effective against ASR”, *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010, p. 583–597.