

APROXIMAÇÃO CINÉTICA PARA MODELAR O INÍCIO DE EXPANSÃO DEVIDA À REACÇÃO ALCALIS SILICA (RAS) NO BETÃO

Luís Mayor Gonzalez*¹, António Santos Silva², Dora Soares², Said Jalali¹

¹Universidade do Minho. Depart. Eng^a Civil, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

²Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Av. do Brasil, 101, 1700-066, Lisboa, Portugal

*Email: lmgonzalez@mail.telepac.pt

RESUMO :

O tempo de vida útil (“service life”), tempo de utilização normal dum estrutura, indica a sua durabilidade. Este trabalho tenta estimá-lo pelo tempo de indução, para betões afectados pela Reacção Alcalis-Silica (RAS).

Ajustaram-se dois modelos cinéticos clássicos, topoquímico (controlado por difusão) e de nucleação e crescimento, a dados experimentais de expansão de provetes de argamassa de agregados reactivos do Vale do Tejo, a temperaturas entre 80 e 50 °C, a alcalinidade constante.

Os efeitos da alcalinidade e humidade estimam-se de correlações da literatura; o efeito da temperatura ajusta-se por regressão dos parâmetros cinéticos das isotérmicas, a uma dependência tipo Arrhenius.

Relativamente a dados experimentais, a previsão a 37 °C, mostra melhor precisão para interface esférica, comparativamente à plana.

Testou-se o modelo com dados dum estrutura de betão com RAS incipiente.

INTRODUÇÃO

O tempo de vida útil (“service life”) é usado comumente como indicador da durabilidade. No caso dum betão afectado pela Reacção Alcalis-Silica (RAS) é a idade a que a expansão deixa de permitir a utilização normal dum estrutura. Tal nível de expansão depende do tipo de estrutura, referindo-se valores de 0.02 a 0.2%. Considera-se por defeito o valor de 0.04%, geralmente aceite como aquele a que aparece a fissuração.

A expansão em geral é lenta no início, após o que acelera rapidamente. Este comportamento assemelha-se ao dum reacção com tempo de indução, e a abordagem do actual trabalho é tomar o tempo de vida útil como um período de indução a estimar pelos métodos usados em cinética química de reacções.

Como método global, esta aproximação permitiria usar modelos de expansão sem entrar em detalhes sobre a verdadeira natureza e influência dos processos subjacentes. A presença destes continua-se a manifestar, contudo, em outros aspectos da reacção como a morfologia ou desenvolvimento da porosidade. É uma aproximação útil, mas sujeita a verificação e a concordância do modelo com a realidade.

Do ponto de vista de modelo físico, o tempo de indução foi interpretado por alguns autores como o tempo necessário para o gel formado e expandido preencher o espaço entre a superfície externa dos agregados e os poros da massa cimentícia.

Não é necessária como se referiu, uma compreensão exacta. Basta que se saiba que o período de indução está associado ao aparecimento das primeiras fissuras que, com o decorrer da expansão leva a aumento da porosidade e permeabilidade e conseqüente facilidade de difusão.

Para modelar o tempo de indução, interessa fazê-lo em condições o mais estacionárias possível, para se isolar o efeito dos principais factores reconhecidos, alcalinidade, humidade e temperatura. Dado o melhor conhecimento e definição das condições dos ensaios de reactividade, procurou-se tomar estes como base de organização dos ensaios a efectuar.

Dos principais ensaios de reactividade, o ASTM C 1260, baseado na medição da dilatação de barras de argamassa imersas numa solução de NaOH 1 Molar, é o único que garante uma relativa estabilidade da alcalinidade, humidade e temperatura, necessária para se poder referir aos principais factores os valores determinados.

Os outros ensaios de reactividade decorrem em condições saturantes, pelo que a alcalinidade diminui devido à lixiviação e à própria RAS (que no caso anterior é parcialmente compensada pela influência do meio de imersão).

Definido este método de medição de expansão é de referir que as condições usadas neste ensaio para determinação de reactividade, e escolhidas para modelar o tempo de indução, diferem muito das condições normais de utilização dum betão, pelo que não são apropriadas para simular a expansão durante a vida do mesmo, para além do tempo de indução a que a expansão é muito pequena. No ensaio a alcalinidade total, disponibilizada pela solução em que as barras são imersas, é muito maior, o que tem um efeito estabilizador.

Os modelos tradicionalmente usados para prever quantitativamente as expansões do betão são validados para condições normais de utilização do betão, (por exemplo, os referidos nas revisões de Moranville-Regourd 1997 e Poyet 2003) podem não se ajustar às condições escolhidas. Neles, a diminuição de alcalinidade tem por vezes um papel relevante na redução da velocidade e termo da reacção, e não são apropriados porque se baseiam ou consideram o efeito do consumo de alcalis.

Dados de ensaios ASTM foram modelados usando modelos topoquímico de difusão e de nucleação e crescimento. O primeiro, a partir do ensaio ASTM C 289, com interface plana, é usado por Furusawa et al. 1994; o segundo é referido por Pade e Struble 2000 e por Johnston e Fournier 2000. Estes últimos autores usam o ensaio ASTM C 1260 para modelar a expansão e caracterizar a reactividade pelo parâmetro cinético associado à velocidade de crescimento.

O modelo topoquímico de difusão é consistente com as observações de muitos autores sobre a importância da difusão na RAS, sendo mesmo apontado por vários autores como sendo controlante. O tempo de indução pode ser introduzido neste modelo como uma constante aditiva (Usui 1994), considerando a expansão nula para valores de tempo inferiores ao tempo de indução.

O período de indução é uma noção abstracta; a sua formulação depende do modelo considerado. Para melhor explicação, os modelos descrevem-se sumariamente a seguir.

O **modelo USC** (“**unreacted shrinking core**” ou de núcleo são em retracção, ou de núcleo não reagido), aplica-se na sua forma original [Levenspiel 1972] a reacções heterogéneas com reagente sólido não poroso, assumindo que a reacção ocorre por remoção ou incorporação de parte do reagente fluido, na interface entre reagente e produto sólido. A conversão de reagente

sólido a produto, ocorrendo localizada onde a reacção tem lugar, desloca, no seu conjunto, a interface para o interior do reagente, progredindo a reacção na direcção normal à interface.

O progresso físico da frente da reacção, igual ao da interface, mede assim a extensão da transformação global, podendo exprimir-se através da quantidade de reagente sólido remanescente (à frente da interface) ou de produto formado (atrás da interface).

Na sua forma original, o modelo considera 3 etapas potencialmente controlantes, que podem surgir em controle simples (por cada etapa), e em controle misto por 2 ou mesmo 3 etapas de controle. As 3 etapas de controle consideradas são a reacção à superfície, a difusão de reagente fluido através da camada de produtos ou “cinza”, e a difusão de reagente fluido na camada livre exterior à partícula. O mecanismo completo considera mais duas etapas de difusão dos produtos na fase fluida até ao seio do fluido, com tratamento semelhante às de difusão dos reagentes (a distinção entre efeitos destas duas etapas e os das anteriores é difícil e raramente se faz).

A força motora da reacção global é a diferença de concentrações do reagente fluido, no seio do fluido e à superfície do sólido, que se fracciona para cada uma daquelas 3 etapas, considerando a concentração de reagente fluido à superfície da partícula. Neste modelo a velocidade da reacção por unidade de área da interface assume-se constante; nas outras etapas definidas as concentrações inicial e final para cada uma, assume-se o processo regido pelas leis da difusão, com pressupostos simplificativos, como a ocorrência num estado pseudo estacionário.

O modelo é fácil de desenvolver para o caso duma reacção única, supondo constante a concentração no seio do fluido, como se pode razoavelmente considerar em ensaios com provetes imersos como o ensaio ASTM C 1260, e em certas condições conduz a expressões relativamente simples [Levenspiel 1972], para interfaces com forma plana, de cilindro alongado e esférica. Usui apresenta modelos mais complexos para várias reacções sequenciais, ou intermédias (em geral apenas uma destas por ser a controlante).

O modelo encontrou aplicação fora do seu âmbito inicial de validade, nomeadamente em materiais porosos em certas condições, em reacções reversíveis e em velocidades de reacção relativamente lentas com alguma carência de reagente diluído. Em parte por isso, foram desenvolvidos modelos derivados ou baseados nele, como o modelo de núcleo fissurado (“crackling core model”), o modelo de grão ou estrutural (aplicável a materiais porosos), e o de Sohn, este associando às etapas controlantes uma de nucleação e crescimento.

Para o controle por difusão simples a expressão do modelo é [Levenspiel 1972]:

$$\text{Para simetria plana} \quad t = \rho_B / (6bD_e C_A) (\Delta x)^2 \quad (1)$$

$$\text{Para simetria esférica} \quad t = \rho_B R^2 / (6bD_e C_A) (\Delta r/R)^2 [1 - 3(r/R)^2 + 2(r/R)^3] \quad (2)$$

sendo ρ_B a densidade molar do reagente sólido, b um coeficiente estequiométrico, D_e a difusão efectiva no interior do sólido, C_A a concentração do reagente fluido na fase fluida, Δx a espessura da camada de produto sólido, R o raio do agregado, suposto esférico, e $\Delta r = R - r$ espessura da concha de produto sólido.

O tempo de indução não entra neste modelo original. Quando a curva é sigmoidal, adiciona-se um termo constante que dá o tempo de indução [Usui et al. 1994]. O modelo assim definido tem uma descontinuidade pela mudança de valor brusco da derivada, e não pode traduzir o que se passa neste período de indução de modo contínuo. Pressupõe-se, na sua aplicação [Gonzalez et al. 2001], que este período não tem relevância para além de permitir o ajustamento temporal das etapas subsequentes.

Para simetria plana $t = t_{ind} + \rho_B / (6bD_e C_A) (\Delta x)^2$ (3)

Para simetria esférica $t = t_{ind} + \rho_B R^2 / (6bD_e C_A) (\Delta r/R)^2 [1 - 3(r/R)^2 + 2(r/R)^3]$ (4)

O **modelo de nucleação e crescimento**, ou de Avrami (a designação de Erofeev, ou Kolmogorov, aparece também com frequência, embora por vezes com pequenas variações) assume que a transformação de reagente sólido em produto ocorre pela formação contínua de núcleos, igualmente provável em todo o espaço ainda ocupado pelo reagente, e pelo crescimento em cada núcleo da interface reagente-produto, em várias direcções, a velocidade constante dentro de cada domínio de reagente deste espaço, terminando o crescimento quando encontra outra interface, i.e., consome localmente o reagente. A correspondente expressão é:

$$\alpha = 1 + \alpha_o - e^{-k(t-t_o)^M} \quad (5)$$

sendo α a conversão (entre 0 e 1), α_o a expansão inicial a t_o , 4º dia de cura, k a constante cinética e M o expoente.

Para este modelo, com forma intrinsecamente sigmoideal, não existe qualquer período de indução, que a existir ocorreria antes da nucleação. Contudo, podemos fisicamente associá-lo à formação inicial de núcleos, embora o modelo considere esta formação de núcleos como um processo contínuo, decorrendo com igual probabilidade desde o instante em que se considera aplicado, até à reacção se completar.

Em termos de curva de conversão, esta ideia de “indução” circunscrita ao período inicial com velocidade de transformação baixa, é aceite e aplicada correntemente, p.e. sobre o gráfico da curva de conversão, tomando-se o “tempo de indução” como a abcissa do ponto onde o eixo dos tempos é cortado pelo prolongamento da tangente à curva de conversão, onde esta seja o mais linear possível: se no modelo USC com tempo de indução, isto conduz exactamente ao valor aditivo considerado, no modelo de nucleação e crescimento a tangente parte do ponto de inflexão. A expressão deste modelo, sendo uma função contínua, permite porém a avaliação analítica da posição do ponto de inflexão (segunda derivada nula), do valor da tangente nesse ponto (valor da primeira derivada nesse ponto) e conseqüentemente, por geometria analítica elementar, da abcissa do ponto onde a tangente corta o eixo dos tempos, como o “tempo de indução” correspondente [Gonzalez et al., 2001].

Contudo, **este modelo foi eliminado** por, apesar de proporcionar bons ajustamentos aos dados de curvas a temperaturas mais elevadas, a estimativa do tempo de indução pelo modelo de Avrami mostrar dificuldades para as temperaturas mais baixas, em que a parte inicial é menos curva. Johnston e Fournier 2000 referem uma dependência, embora mal quantificada, entre o expoente do modelo e a alcalinidade. Esta dependência torna difícil a aplicação dum modelo estabelecido para um agregado com um tipo de cimento, a betões com os mesmos agregados mas diferente teor de alcalis (por diferente qualidade do cimento, ou influências externas).

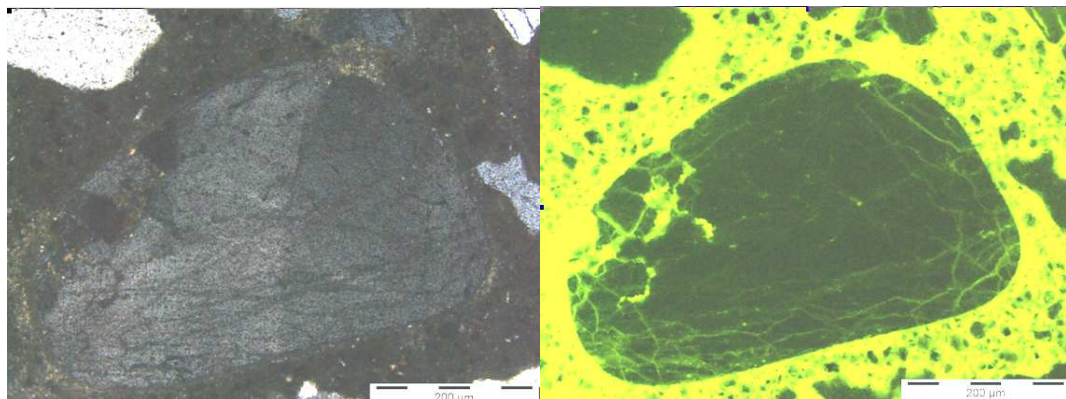
O actual trabalho adapta as expressões do modelo USC com controle por difusão, para as interfaces plana e esférica ao caso presente, considerando a expansão proporcional à reacção.

Uma série de dados é então usada para determinar os parâmetros cinéticos por ajustamento pelos mínimos quadrados, e a dependência desses parâmetros do factor temperatura. Este modelo da cinética da expansão é complementado com modelos, obtidos da literatura, para os efeitos da humidade e alcalinidade em função da qualidade do cimento usado.

EXPERIMENTAL

Observação por microscopia óptica

No caso da RAS, alguns trabalhos (Helmut et al. 1993, Scrivener e Monteiro 1994, Kawamura 1997), referem a existência duma camada externa alterada por fissuração, presença de íões alcalinos e de cálcio, e uma variação de microdureza. Uma orla de reacção é referida em alguns casos [Ichikawa 2007, Rivard 2002]. A existência dum núcleo são a partir de certa profundidade do ataque foi registada nestes trabalhos. À excepção do caso da orla, não referem porém a existência duma interface claramente definida, o que não altera o essencial do tratamento efectuado.



Figures 1 e 2: Um grão monocristalino mostra deformação com os nicois cruzados e, por penetração de resina, microfissuração intracristalites, periféricas. Um padrão geral de fissuração, de fissuras tangenciais e radiais, adensa-se nas zonas de maior curvatura deixando um núcleo menos afectado, sugerindo expansão preferencial periférica. Notar a fissura no canto inferior direito do grão. (cf Golterman 1994, 1995, Pade e Struble 2000). *in Gonzalez 2010*

Resultados de expansão

Dados experimentais foram obtidos da expansão de barras de argamassa fabricadas com agregados reactivos do Vale do Tejo, imersas em NaOH 1M, de acordo com o procedimento do ensaio ASTM C 1260, a temperaturas de 80, 70, 60, 50 e 37 °C, para modelar a expansão a alcalinidade constante, em função da reactividade do agregado e da temperatura.

TRATAMENTO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O modelo topoquímico controlado por difusão foi adaptado às leituras de expansão, considerando que esta resulta do efeito a nível da barra, da expansão de partículas de agregado com um tamanho único, R, que constituem o esqueleto do agregado. Para tal, as expressões (3) e (4) foram reformuladas de modo a explicitar a dependência relacionável com a expansão, fazendo $\Delta r = R - r = k \cdot \epsilon$, o que corresponde a

$$t - t_{ind} = \rho_B R^2 / (2bD_e C_A) (\Delta r/R)^2 [1 - (2/3)(\Delta r/R)] \quad (6)$$

$$\text{interface plana} \quad t = t_{ind} + C (\Delta x)^2 = t_{ind} + C (k \cdot \epsilon)^2, \quad (7)$$

$$\text{interface esférica} \quad t = t_{ind} + C' (\Delta r/R)^2 (1 - 2/3 \Delta r/R) = t_{ind} + C' (k \cdot \epsilon)^2 (1 - 2/3 k \cdot \epsilon) \quad (8)$$

Estas expressões podem ser ajustadas aos dados experimentais de expansão para cada temperatura. Os parâmetros cinéticos obtidos destas expressões são seguidamente representados em diagrama de Arrhenius como se mostra na figura 3.

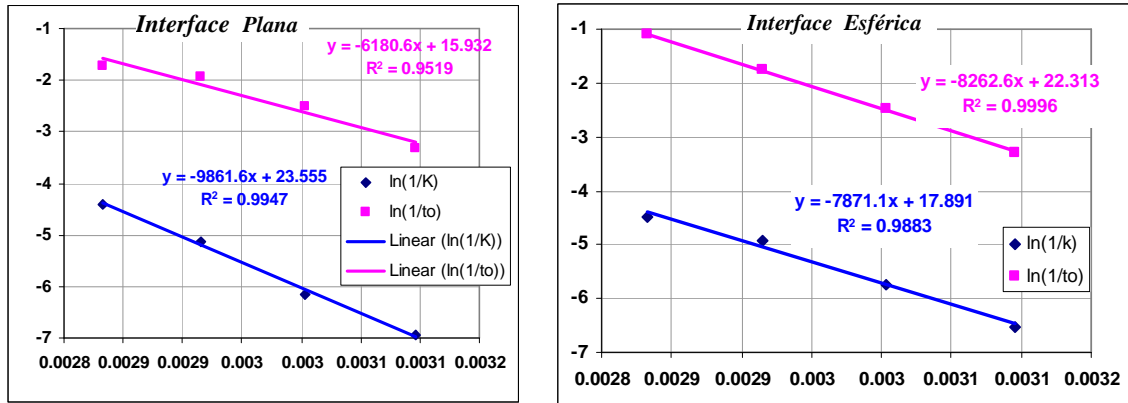


Figura 3 Diagramas de Arrhenius para modelos de difusão com interface plana e esférica k representa, conforme o modelo, C (interface plana) ou C' (interface esférica).

Pode-se observar que para o tempo de indução, a correlação é mais elevada para o caso da interface esférica, o que seria de esperar dado que a sua expressão é a mais geral. Contudo, a comparação dos dois modelos mais evidente observa-se a nível da previsão do tempo de indução da expansão a 37.2°C, indicada na figura 4, onde se mostra melhor desempenho do modelo com interface esférica.

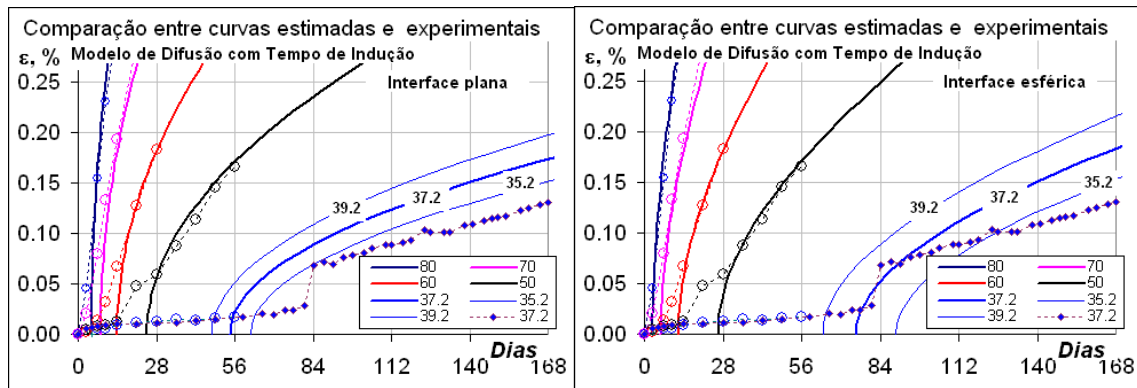


Figura 4 Comparação entre curvas estimadas e experimentais para modelos de difusão com tempo de indução, para interfaces plana (esquerda) e esférica (direita)

A figura 5 pormenoriza o período pre-fissuração, para várias isotérmicas, detalhando o aparecimento de gel para o ensaio a 37.2°C, e evidencia um desvio no período que se segue, com expansão linear.

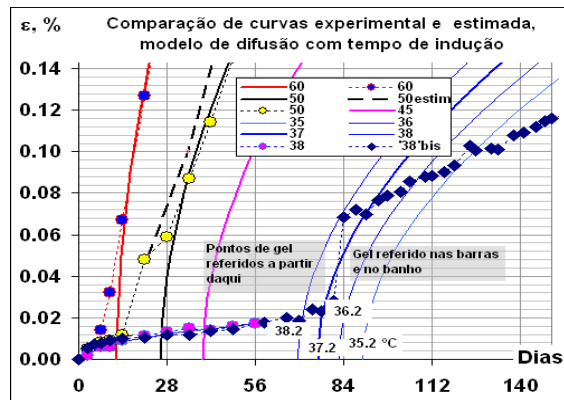


Figura 5 Pormenor do período pre-fissuração, não coberto pelo actual modelo, que assume neste período uma expansão nula. Para temperaturas mais elevadas, o período está menos bem demarcado

A figura 4 mostra a grande influência do factor temperatura nos resultados, através da variação de 2°C em torno de 37.2°C. Esta forte influência sugere uma leitura independente das temperaturas usadas, com sensibilidade até às décimas, assim como cuidados especiais com as condições de leitura de expansões em que o provete seja sujeito a variação de temperatura.

Na determinação dos parâmetros cinéticos por regressão apenas se usaram as curvas a 80, 70, 60 e 50°C, em que modelos e dados se sobrepõem. Da representação em diagrama de Arrhenius destes parâmetros tira-se a respectiva dependência da temperatura. As correlações obtidas permitem estimar a cada temperatura, o tempo de indução e a subsequente deformação em função do tempo e dos factores citados, em condições de laboratório.

Estimativas do modelo 37.2 °C foram comparadas com dados experimentais obtidos com a mesma montagem e procedimentos do ensaio ASTM C 1260 a esta temperatura – note-se que o tempo de indução é dado com mais precisão pelo modelo com interface esférica, mas o desenvolvimento posterior da expansão segue um padrão diferente. Possíveis melhoramentos são discutidos em Gonzalez 2010 e Gonzalez et al. 2011.

O modelo foi tentativamente aplicado a um caso referido na literatura, duma estrutura de betão com sintomas de RAS incipiente após 11 anos de serviço [Santos Silva et al 2008].. A alcalinidade foi estimada da composição do cimento usado. A correcção do efeito da temperatura e humidade assumiu para estas variáveis valores de dados gerais meteorológicos referidos na literatura.

As estimativas concordam com os dados, mas aquelas estão afectadas de erros significativos, sendo propostos melhoramentos para a precisão das previsões [Gonzalez 2010].

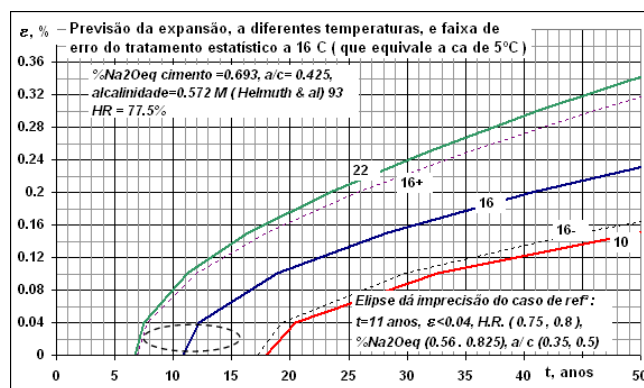


Figura 6 Aplicação do modelo a previsão para o caso duma estrutura de betão. Previsão da deformação a diferentes temperaturas (10, 16 e 22°C); as margens de erro são indicadas por linhas a tracejado

O modelo é especialmente adequado para estimar a vida útil quando o início de deformações significativas seja crítico, assim como para definir intervalos de tempo para inspeção, e cobre apenas os problemas devidos á degradação de propriedades do material. É inadequado para prever o tempo antes do período de indução e, acima, quando deformações relativamente elevadas sejam permitidas. Nestes casos, há interações completamente diferentes, entre o betão e armadura, e entre as diversas componentes duma obra.

Processos para melhorar a precisão das estimativas são sugeridos e discutidos em Gonzalez 2010.

CONCLUSÕES

Os ensaios mostram que a expansão começa de imediato, embora só atinja um nível significativo, cruzando o limite tradicionalmente assumido para o início da fissuração de 0.04%, após um período lento que a comunicação trata como um período de indução.

Determinaram-se parâmetros cinéticos que melhor ajustam um modelo de difusão com período de indução aos dados de ensaios isotérmicos, entre 80 e 50°C. O ajustamento é melhor para a modificação efectuada no modelo para interface esférica. Os parâmetros cinéticos foram modelados por sua vez em relação à temperatura por regressão em diagrama de Arrhenius.

Verificou-se ser razoável a previsão do tempo de indução para uma curva de expansão a 37.2°C, previsão que era o objectivo inicial do trabalho. O modelo não se aplica ao período pre-fissuração, contudo, período que pode ser relevante para previsões de expansão. Os dados mostram um padrão de expansão completamente diferente após o tempo de indução.

Tentativamente o modelo aplicou-se a uma estrutura de betão com RAS incipiente. A comparação evidenciou os erros consideráveis do tratamento estatístico (que poderiam ser melhorados com uma programação experimental mais dirigida a esse fim), e da modelação e definição dos efeitos e dados ambientais, salientando a necessidade de melhoramentos.

Uma possível vantagem do modelo agora proposto, com interface esférica, é definir uma dependência em relação ao tamanho das partículas de agregado, que, a confirmar-se experimentalmente, poderia servir de base para a transposição de resultados com barra de argamassa para betões, com partículas de agregado de maior dimensão.

Este modelo considera o comportamento do material em si, independentemente de dimensões e interacções de estruturas, estabelecendo um limite geral aplicável ao período de vida útil. Permite prevê o período de tempo em que as propriedades iniciais do betão são mantidas dentro de limites aceitáveis.

Quando a vida útil possa ser limitada por deformações muito pequenas ocorrendo ainda dentro do período de indução, ou permita deformações muito além da fissuração incipiente, devem-se procurar outros modelos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro dado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), através do projecto EXREACT (PTDC/CTM/65243/2006).

REFERÊNCIAS

ASTM C 1260, “Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method)”, ASTM International, West Conshohocken, United States, 2007.

Capra B.; Bournazel J.P., “Modeling of Induced Mechanical Effects of Alkali-Aggregate Reactions“, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 2, 1998, pp. 251-260.

Furusawa, Y., Ohga, H., Uomoto, T., “An analytical study concerning prediction of concrete expansion due to alkali-silica reaction”, In: Malhotra, Editor, 3rd Int. Conf. on Durability of Concrete, Nice, France, 1994, pp. 757–780 SP 145–40.

Goltermann, P., “Mechanical Predictions on Concrete Deterioration. Part 1: Eigenstresses in Concrete”, ACI Materials Journal, Vol. 91, No. 6, 1994, pp. 543-550.

- Goltermann, P., “Mechanical Predictions of Concrete Deterioration; Part 2: Classification of Crack Patterns”, *ACI Materials Journal*, Vol. 92, No.1, 1995, pp. 58-63.
- Gonzalez, L.M., “Caracterização Cinética da Reação Álcali-Sílica (RAS) no Betão, e Desenvolvimento de um Modelo para a sua Previsão”, Relatório de Trabalho de Investigação Pós Doutoramento, Universidade do Minho, Maio 2010.
- Gonzalez, L.M., Nogueira, C.A., Romero, J.B., “Comparação de modelos cinéticos para reacções heterogéneas não catalíticas, considerando tempo de indução” (Comparison of kinetic models for non catalytic heterogeneous reactions, considering induction time), 8th International Chemical Engineering Conf., (Ed. F. Ramôa Ribeiro e J.J. Cruz Pinto), Aveiro, Setembro 2001, pp. 223-230.
- Helmuth, R., Stark, D., Diamond, S., Moranville-Regourd, M., “Alkali-Silica Reactivity: An Overview of Research”, Monograph, SHRP-C-342 , Strategic Highway Research Program National Research Council, Washington DC, 1993.
- Ichikawa, T. Miura, M., “Modified model of alkali-silica reaction”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, No. 9, September 2007, pp. 1291-1297.
- Johnston, D., Fournier, B.A., “A Kinetic-Based Method for Interpreting accelerated mortar bar test (ASTM C 1260) data”, Proc. 11th International Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec, 2000, pp. 355- 364.
- Kawamura, M., Komatsu, S., “Behavior of Various Ions in Pore Solution in NaCl-bearing Mortar with and without Reactive Aggregate at Early Ages”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 1, 1997, pp. 29-36.
- Levenspiel, O., “Chemical Reaction Engineering”, Wiley, 1972.
- Moranville-Regourd, M., “Modelling of Expansion Induced by ASR–New Approaches”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 19, 1997, pp. 415-425.
- Pade, C., Struble, L., “Kinetics and Microstructural Changes Associated with Mortar Expansion”, *Cement, Concrete and Aggregates*, Vol. 22, No. 1, 2000.
- Poyet, S., “Etude de la dégradation des ouvrages en béton atteints par la réaction alcali-silice: Approche expérimentale et modélisation numérique multi-échelles des dégradations dans un environnement hydro-chemo-mécanique variable”, THÈSE grade de Docteur Génie Civil, l’Université de Marne-La-Vallée, Décembre 2003.
- Rivard, P., Ollivier, J.-P. Ballivy, G., “Characterization of the ASR rim Application to the Potsdam sandstone”, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1259–1267.
- Santos Silva, A., Gonçalves, A., Pipa, M., “Diagnosis and Prognosis of Portuguese Concrete Railway Sleepers Degradation – A Combination of ASR and DEF”, ICAAR 2008, Trondheim, pp.164.
- Scrivener, K.L., Monteiro, P.J.M., “The Alkali-Silica Reaction in a Monolithic Opal”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, No. 11, 1994, pp. 2849-2856.
- Usui, T., Naito, M., Murayama, T., Morita, Z., *Tetsu-to-Hagané*, Vol 80, (1994), 6, 431-439