

Effets de la température sur les mécanismes physico-chimiques gouvernant le processus de carbonatation des granulats de béton recyclés

Harifidy RANAIVOMANANA¹, Gaël CORVEC^{2,3}, Anthony SOIVE⁴, Philippe TURCRY², Ouali AMIRI¹

¹ Nantes Université, Ecole Centrale Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183, 44600 Saint-Nazaire, France

² La Rochelle Université, LaSIE, UMR 7356 CNRS, 17000 La Rochelle, France

³ Université Gustave Eiffel, MAST, GPEM, 44344 Bouguenais, France

⁴ Cerema, Equipe de recherche GéoCod, 13593 Aix-en-Provence, France

ABSTRACT Dans le cadre du projet national Fastcarb, cet état de l'art vise à apporter un éclairage sur les différents mécanismes physico-chimiques gouvernant le phénomène de carbonatation des granulats de béton recyclés en température. Trois mécanismes, tous impactés par la température, sont abordés de manière découplée : les transferts et les équilibres hydriques, le transport diffusif de CO₂ et l'évolution des propriétés de solubilité du CO₂ et des phases hydratées. Il en ressort que les mécanismes d'adsorption/désorption de l'eau, ses propriétés physiques ainsi que les équilibres hydriques et les propriétés de transport évoluent de manière à entraîner, pour une humidité relative donnée, une chute du degré de saturation en eau avec l'augmentation de la température. Si la diffusion gazeuse du CO₂ est intrinsèquement peu impactée par la température, la baisse avec la température de degré de saturation en eau du matériau, à l'équilibre thermo-hydrique avec son environnement, va augmenter fortement la diffusivité. La température affecte aussi la solubilité des réactifs. Les principaux hydrates (portlandite et CSH) sont moins solubles à haute température. La solubilité du CO₂ gazeux dans l'eau diminue également. Dans le cas d'une eau chargée comme l'eau interstitielle du béton, l'effet de la température sur les solubilités est en revanche beaucoup plus complexe du fait du couplage entre les différents phénomènes de dissolution gazeuse et solide.

Keywords : matériaux cimentaires, carbonatation, transferts hydriques, diffusion gazeuse, solubilité, température

I. INTRODUCTION

Les granulats recyclés obtenus par concassage du béton de déconstruction offrent un « puits de carbone » qui pourrait contribuer à réduire les émissions de CO₂ des structures en béton. En contact avec le CO₂ de l'air ambiant, les matériaux cimentaires subissent en effet une carbonatation. Ce phénomène désigne les réactions dans la solution interstitielle entre le CO₂ dissous et les ions calcium issus de la dissolution des hydrates du ciment pour former des carbonates de calcium

(Figure 1). Le CO_2 provient du milieu extérieur par diffusion sous forme gazeuse dans la structure poreuse du matériau.

Pour accélérer ce phénomène de minéralisation du gaz à effet de serre, la carbonatation des granulats de béton recyclés (GBR) pourrait se faire avec des gaz industriels riches en CO_2 . Dans le cadre du Projet National Fastcarb, la solution envisagée est d'utiliser les fumées de cimenterie dont la concentration en CO_2 est d'au moins 15% et la température supérieure à 60°C .

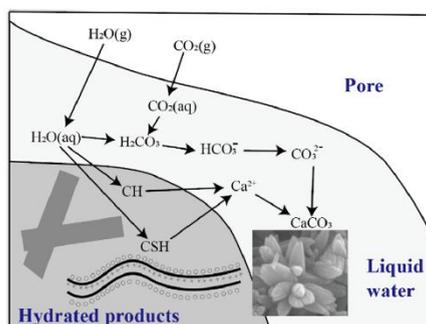


FIGURE 1. Illustration schématique du processus de carbonatation (Wang et al., 2021).

Pour maîtriser un tel procédé de piégeage du CO_2 avec des gaz à température élevée, il convient de bien comprendre l'influence de la température sur la carbonatation. Si ce phénomène a fait l'objet de nombreux travaux de recherche depuis des années, l'influence de la température sur le processus reste relativement peu étudiée. Sur les cinquante dernières années, on dénombre moins d'une vingtaine de références sur le sujet, les plus récentes en lien avec la carbonatation des granulats recyclés étant sorties sur la période 2016-2022 (Papadakis, 1991; Uomoto et Takada, 1993; Liu et al., 2001; Dheilily et al., 2002; He, 2010; Zhan et al., 2016; Shah et Bishnoi, 2018; Drouet et al., 2010, 2019; Wang et al., 2019; Wang et al., 2021, Mitsugi et al., 2021).

Parmi les travaux de la littérature sur le sujet, la thèse de E. Drouet fait aujourd'hui référence (Drouet, 2010). A l'aide des schémas conceptuels de la Figure 2, l'auteure récapitule l'influence de l'humidité relative et de la température sur la profondeur de carbonatation déterminée après une certaine durée d'exposition au CO_2 . Lorsque le matériau dispose d'une teneur en eau suffisante pour assurer les réactions en solution, la profondeur carbonatée augmente avec la température à cause de l'accélération de la diffusion du CO_2 en phases liquide et gazeuse. Les réactions chimiques devraient également être plus rapides à haute température, selon la loi d'Arrhenius. Toutefois, au-delà d'une certaine température, la profondeur carbonatée diminue lorsque la température croît. Les raisons souvent évoquées pour expliquer cette tendance sont une teneur en eau insuffisante pour assurer le développement des réactions chimiques et une baisse de solubilité des réactifs.

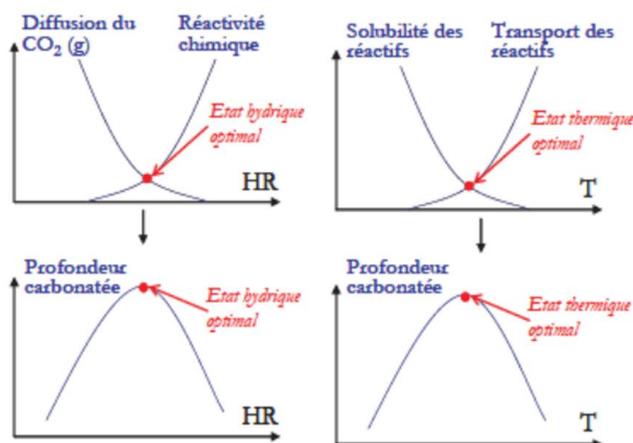


FIGURE 2. Schéma récapitulatif de l'impact de l'humidité relative et de la température sur la profondeur de carbonatation, d'après (Drouet, 2010).

Si les schémas de la Figure 2 ont le mérite de donner une idée de l'influence de la température, il faut garder à l'esprit qu'une profondeur de carbonatation, évaluée expérimentalement par une baisse de pH, ne rend pas nécessairement compte de la fixation du CO_2 du matériau à proprement parlé. De plus, l'effet de la température est sans aucun doute plus complexe, comme en témoigne le manque de consensus dans la littérature. Cette complexité provient du fait que l'effet de la température est a priori dépendant de l'état initial du matériau (teneur en eau, température, degré de carbonatation, degré d'hydratation, etc.) mais aussi des conditions hydriques ambiantes.

Quand on cherche à évaluer l'influence de la température sur un phénomène, on compare généralement les effets du phénomène sur un système à l'équilibre à différentes températures, toutes choses égales par ailleurs. Dans le cas d'un milieu poreux, la difficulté d'une telle approche réside dans le fait qu'il faut garantir que toutes les variables qui contrôlent l'état du système, autres que la température, restent inchangées. Dans le cas qui nous intéresse ici, la carbonatation des granulats de béton recyclé, l'état hydrique du matériau, et donc l'environnement, ont une influence majeure sur la vitesse et la capacité de fixation du CO_2 (Boumaaza et al., 2020 ; Sereng et al., 2021). Or, la pression de vapeur saturante de l'eau (p_{vs}), dont dépend l'humidité relative, augmente avec la température. Selon la formule de Rankine, p_{vs} est égale à environ 2 kPa à 20°C et à 45 kPa à 80°C. Ces valeurs nous montrent que la plage de pressions de vapeur à laquelle pourrait se faire la carbonatation d'un GBR est beaucoup plus grande à 80°C qu'à 20°C (au-delà d'une pression de 2 kPa, à 20°C, le GBR est a priori saturé en eau ce qui rend la carbonatation d'un GBR quasiment impossible sur des durées courtes). Cet exemple met en évidence qu'une comparaison du piégeage du CO_2 effectué à deux températures différentes mais pour une même pression de vapeur est, par nature, compliquée à réaliser.

Face à la complexité d'appréhender l'influence de la température sur la carbonatation, nous proposons dans cet article d'apporter un éclairage sur son influence sur chacun des mécanismes intervenant dans le phénomène en les abordant de manière découplée. Précisons que nous faisons abstraction des transferts thermiques entre le matériau et l'environnement extérieur. Nous supposons que, dans un procédé de carbonatation accélérée de GBR, l'équilibre thermique est

rapidement atteint compte tenu de la faible longueur caractéristique du milieu (un grain de diamètre inférieur à 20 mm). C'est bien sûr une hypothèse forte dont la pertinence dépend de la taille du grain ainsi que des conditions hydriques initiales et aux limites. Ajoutons que la mise à l'équilibre hydrique d'un matériau cimentaire est généralement beaucoup plus lente que la mise à l'équilibre thermique.

Dans l'état de l'art présenté ici, nous abordons dans un premier temps l'influence de la température sur les mécanismes associés aux transferts et équilibres hydriques. La deuxième partie est consacrée aux évolutions des processus de diffusion du CO₂ en fonction de la température. Enfin, les évolutions des propriétés de solubilité du CO₂ et des phases hydratées sont discutées dans la troisième partie.

II. Influence de la température sur les mécanismes en jeu dans les transferts hydriques

A. Effets de la température sur les mécanismes d'adsorption et de désorption d'eau dans les matériaux cimentaires : équilibres hydriques et isothermes de sorption d'eau

Les transferts hydriques dans un matériau poreux sont associés aux deux phénomènes que sont l'adsorption et la désorption des molécules d'eau, conditionnées par l'hygrométrie interne du matériau (état initial) et l'environnement hydrique (condition aux limites). L'adsorption désigne le phénomène par lequel les molécules d'un fluide sont retenues à la surface d'un solide. Le processus d'adsorption est accompagné d'une augmentation de masse du solide et d'une diminution de la pression de gaz. Aux basses pressions de vapeur d'eau, la surface des pores adsorbe les molécules jusqu'à former une couche mono-moléculaire. Cette monocouche va aux pressions intermédiaires attirer davantage de molécules d'eau. L'adsorption devient alors multicouche. Enfin, pour les valeurs élevées de la pression, l'épaisseur des molécules adsorbées devient égale à la taille du pore. La condensation capillaire prend alors place (Aligizaki, 2006). Le processus inverse pour lequel les molécules adsorbées se détachent du solide poreux s'appelle la désorption.

La notion d'équilibre hydrique est liée à celles d'adsorption et de désorption. Dans le cas d'un pore cylindrique, la condensation capillaire se produit avec formation d'un ménisque, dont le rayon de courbure correspond à celui du film adsorbé au fond du pore pour une pression p_v de la vapeur d'eau à partir de laquelle une formation massive de liquide a lieu. Le pore se remplit et le ménisque se déplace vers l'entrée du pore sans changement de courbure. Le rayon du ménisque et la pression p_v sont liés par l'équation de Kelvin-Laplace (équation 1) traduisant un état d'équilibre mécanique et thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide. L'équation traduit aussi le fait que, lorsqu'on se trouve à une humidité relative h , rapport de la pression de la vapeur et de la pression de vapeur saturante, il y a de la condensation capillaire dans tous les pores de rayon inférieur à r_k . Cette relation est également valable dans le cas de la désorption, auquel cas les pores les plus gros sont vidangés en premier.

$$\ln \frac{p_v}{p_{vs}} = \ln(h) = - \frac{2\sigma M_v}{\rho_l R T r_k} \quad (1)$$

avec : p_v (Pa) la pression partielle de la vapeur d'eau, p_{vs} (Pa) la pression de vapeur saturante, σ (N/m) la tension interfaciale eau-vapeur, h (-) l'humidité relative, M_v (kg/mol) la masse

moléculaire de la vapeur d'eau (kg/mol), ρ_l (kg/m^3) la masse volumique de l'eau, r_k (m) le rayon du pore, R (J/mol/K) la constante des gaz parfaits, T (K) la température. Dans l'équation (1), on suppose que le rayon du pore est égal au rayon du ménisque (autrement dit que l'angle de mouillage de l'eau capillaire est nul).

L'équilibre hydrique donnée par l'équation (1) est doublement fonction de la température car non seulement la température intervient directement dans son expression, mais elle conditionne également la valeur de l'humidité relative ambiante h pour une pression p_v donnée (voir équation 5) avec laquelle l'hygrométrie interne du matériau va s'équilibrer. L'équilibre hydrique est représenté par l'isotherme de sorption désignant la courbe donnant le degré de saturation en eau S_r (ou la teneur en eau w) du matériau en fonction de l'humidité relative de l'ambiance. A cause de la complexité de la structure poreuse des matériaux cimentaires, deux courbes distinctes faisant apparaître un phénomène d'hystérésis (Figure 3) sont obtenues expérimentalement suivant que l'on procède par humidités relatives décroissantes (isotherme de désorption) ou par humidités relatives croissantes (isotherme d'adsorption). L'allure des isothermes de sorption/désorption est impactée par l'évolution de la structure poreuse induite par la carbonatation elle-même (Thiery, 2005 ; Hyvert, 2009 ; Ranaivomanana, 2010 ; Auroy et al., 2018).

Les isothermes de désorption d'eau obtenues à différentes températures par différents auteurs montrent une baisse du degré de saturation à une humidité relative donnée lorsque la température augmente (Brue, 2009 ; Poyet, 2009 ; Poyet et Charles, 2009 ; Drouet, 2010 ; Ranaivomanana, 2010 ; Drouet et al., 2015) (Figure 4). Le changement de capacité de rétention d'eau du matériau avec la température est une conséquence de l'évolution des propriétés physiques de l'eau données dans la section B. Une autre hypothèse avancée par (Poyet, 2009) pour expliquer la modification de l'isotherme en température concerne la prépondérance de l'évolution thermodynamique des mécanismes de physisorption devant celle des propriétés physico-chimiques de l'eau, bien que les deux soient concomitantes. En effet, le processus exothermique de l'adsorption est entravé par une élévation de la température, provoquant une diminution du nombre de molécules adsorbées mais favorisant a contrario la désorption. L'influence de la température sur les équilibres thermodynamiques est alors décrite à travers la notion de chaleur isostérique d'adsorption correspondant à la variation d'énergie pour un recouvrement constant (teneur en eau constante) de la surface d'adsorbant. L'auteur met en jeu la chaleur isostérique d'adsorption dans la prédiction de l'évolution de l'isotherme de sorption pour différentes températures.

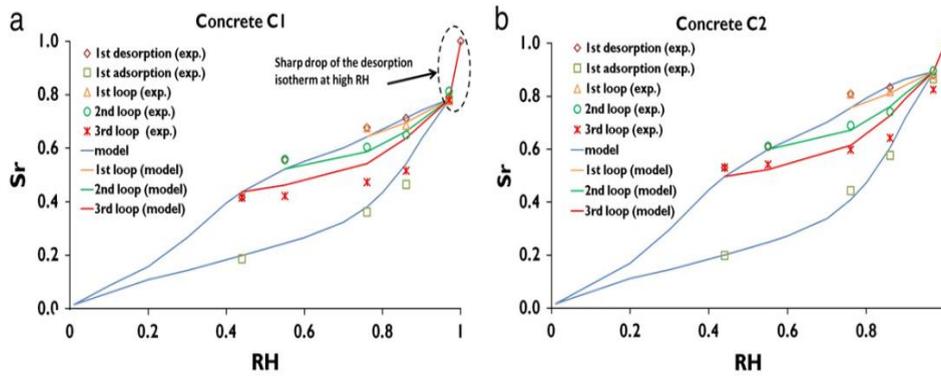


FIGURE 3. Cycles d'adsorption/désorption sur béton à base de CEMI (a) et de CEM V (b) d'après (Ranaivomanana et al., 2011)

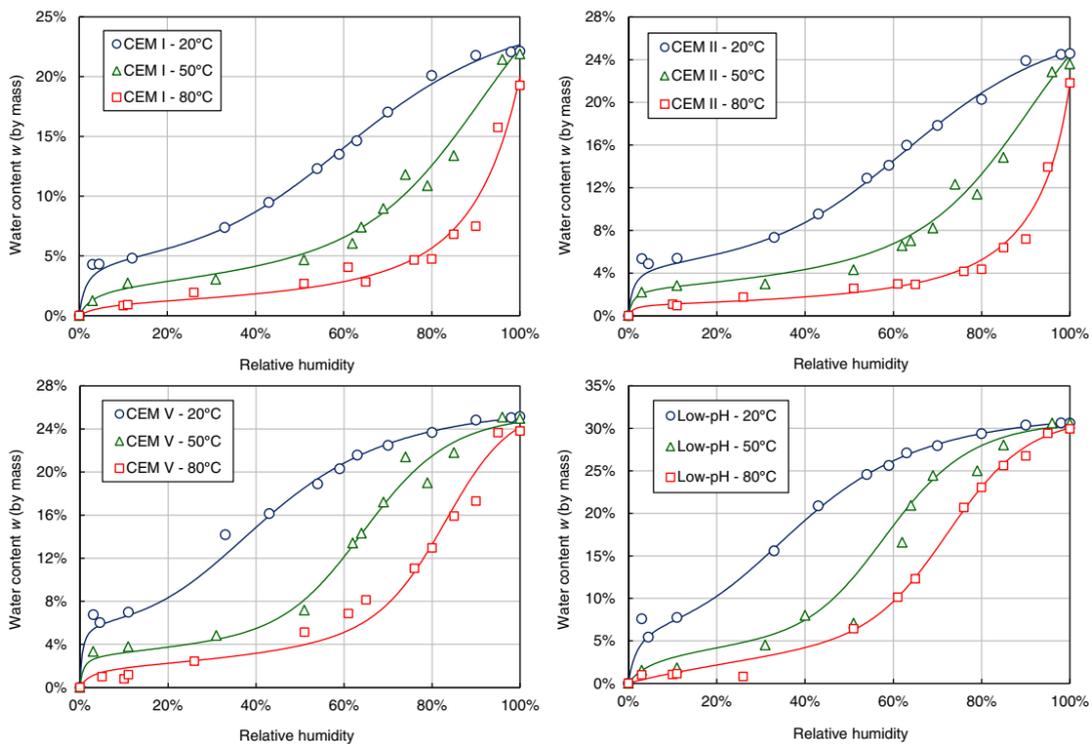


FIGURE 4. Isothermes de désorption d'eau à différentes températures sur différents types de béton (Drouet et al., 2015)

B. Influence de la température sur les propriétés physiques de l'eau

Selon (Sereda et al., 1980), l'eau se présente sous différentes formes dans la pâte de ciment durcie : l'eau capillaire qui constitue avec l'eau adsorbée la moins liée, c'est-à-dire l'eau évaporable, l'eau liée chimiquement dans les hydrates, l'eau adsorbée sur la surface interne des C-S-H et l'eau fixée entre les feuillets des particules.

La viscosité dynamique de l'eau η_w (Pa.s), sa masse volumique ρ_l (kg/m³), la tension interfaciale eau-vapeur σ (N/m) et la pression de vapeur saturante p_{vs} (Pa) évoluent avec la température. Différentes expressions de ces propriétés en fonction de la température sont proposées dans la littérature. Nous donnons ici celles utilisées par (Ishida et al, 2007 ; Maekawa et al., 2009), valables sur le domaine de température compris entre 273 et 373 K :

$$\eta_w(T) = 3,38 \times 10^{-8} T^4 - 4,63 \times 10^{-5} T^3 + 2,37 \times 10^{-2} T^2 + 5,45T + 4,70 \times 10^2 \quad (2)$$

$$\sigma(T) = 2,66 \times 10^{-4} T^2 + 3,17 \times 10^{-3} T + 9,46 \times 10 \quad (3)$$

$$\rho_l(T) = 1,54 \times 10^{-5} T^3 - 1,85 \times 10^{-2} T^2 + 6,65T + 247 \quad (4)$$

$$p_{vs}(T) = p_0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (5)$$

Où : p_0 (Pa) et T_0 (K) sont respectivement la pression et la température de référence, ΔH_{vap} (J/mol) est la chaleur d'évaporation de l'eau liquide.

C. Modes de transfert hydriques et influence de la température sur les propriétés de transport

Les différentes formes de l'eau présentées dans le paragraphe précédent conditionnent les modes de transfert hydrique, comme illustré sur la Figure 5 montrant une perméation de la phase liquide tant que la phase capillaire reste continue et une diffusion gazeuse lorsque ce n'est plus le cas. Ces modes de transport vont évoluer avec l'augmentation de la température. Cette évolution n'est pas nécessairement intrinsèque, mais est à traduire comme une conséquence de l'évolution de la microstructure (augmentation de la porosité, endommagement) et de l'amplification de la perméation liquide, liée à une diminution de la viscosité de l'eau, ainsi que celle des transports en phase gazeuse, associée à une agitation thermique des molécules gazeuses.

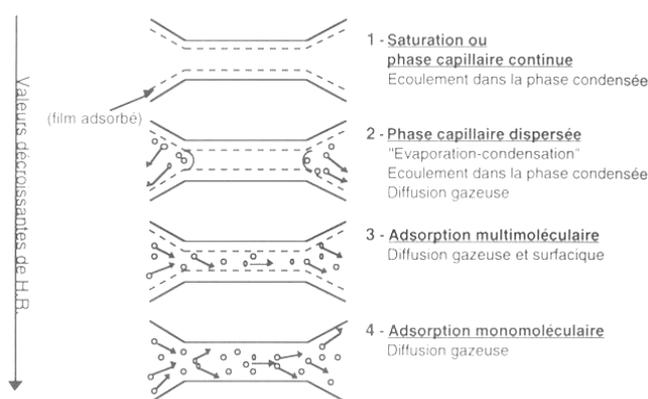


FIGURE 5. Quatre types de transfert d'humidité dans un pore cylindrique suivant l'humidité relative de l'air ambiant (Baroghel Bouny, 1994)

Une augmentation de la porosité accessible à l'eau avec la température a été mise en évidence par (Poyet, 2009). Une relation d'évolution linéaire de la porosité totale en fonction de la température, issue de (Herbst, 1989) et rapportée par (DalPont, 2004), est donnée par l'équation 6 :

$$\varphi = \varphi_0 + A_n(T - T_0) \quad (6)$$

où : φ_0 (-) est la porosité déterminée à une température de référence T_0 (K) et A_n (K^{-1}) est une constante qui est dépendante du type de béton. Selon l'auteur, l'augmentation de porosité est la conséquence de la destruction des hydrates du ciment liée à leur déshydratation lors d'une augmentation de température.

(Dal Pont, 2004) rapporte, en citant les travaux de (Schneider et Herbst, 1989), une possible augmentation de la perméabilité intrinsèque avec la température, ce que confirment les résultats expérimentaux de (Haniche et al., 2012) et (Drouet et al., 2015) (Figure 6). Cette augmentation serait une conséquence d'un élargissement des microfissures qui se forment au sein du matériau sous l'effet de la pression de gaz. (Drouet et al., 2015) évoquent également la possibilité d'une contribution plus importante des transports sous forme gazeuse.

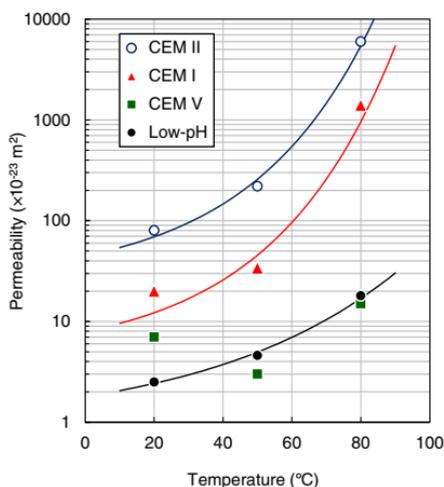


FIGURE 6. Evolution en fonction de la température de la perméabilité à l'eau de différents bétons, estimée par analyse inverse de résultats d'essais de séchage menés en conditions isothermes (Drouet et al., 2015).

Une relation empirique donnant l'évolution de la perméabilité à l'eau en fonction de la température a été proposée par (Drouet et al., 2015) :

$$K = K_0 \times \exp \left(\exp \left(\frac{T - 293.15}{T_c} \right) - 1 \right) \quad (7)$$

où : K_0 (m^2) et T_c (K) sont des paramètres de calage.

L'évolution du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau en fonction de la température peut être décrite, selon (Dal Pont, 2004), d'après la relation suivante, semblable à celle de Millington (voir

en section III), qui fait intervenir le degré de saturation en eau et la pression absolue du gaz en plus de la température (équation 8).

$$D_{\text{eff}} = F\varphi(1 - S)^{A_v} \times D_{v0} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{B_v} \times \frac{p_{\text{atm}}}{p_g} \quad (8)$$

avec : D_{v0} ($2,58 \times 10^{-5}$ m²/s) coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à la pression atmosphérique p_{atm} (1×10^5 Pa) et à la température de référence de T_0 (273,15 K), S (-) le degré de saturation en eau, A_v (-) et B_v (-) des constantes empirique, F (-) un facteur de forme traduisant les effets de la microstructure du matériau (tortuosité, connectivité, constrictivité, etc.) sur la diffusion et p_g (Pa) la pression absolue du gaz.

III. Influence de la température sur la diffusion du CO₂

A. Rappel sur les phénomènes physiques régissant les transports diffusifs

En présence d'un gradient de concentration d'une espèce dans un volume de fluide, un transfert par diffusion est induit de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La diffusion est le transport d'éléments par l'effet de mouvements aléatoires qui tend à homogénéiser les concentrations des éléments dans le volume. Le flux molaire J (mol/m²/s) de l'espèce i est décrit par la première loi de Fick (Fick, 1855) :

$$J = -D_i \cdot \text{grad}[i] \quad (9)$$

où : D_i (m²/s) est le coefficient de diffusion de l'espèce i et $[i]$ (mol/m³) sa concentration.

La loi de conservation de l'espèce i permet d'obtenir la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = \text{div}(D_i \cdot \text{grad}[i]) \quad (10)$$

Le transport du CO₂ dans la structure poreuse des matériaux cimentaires peut s'effectuer dans les deux fluides présents, la phase gazeuse et la solution interstitielle.

A1. Mécanisme de la diffusion gazeuse dans un milieu poreux

Dans un milieu poreux, la diffusion des éléments est ralentie, notamment par la tortuosité des pores. Le flux de l'espèce i peut toujours être exprimé par l'expression (10) en remplaçant le coefficient de diffusion par un coefficient de diffusion effectif (D_e), dépendant du gaz diffusant et des propriétés du milieu poreux. Les processus de diffusion en milieu poreux sont complexes. Plusieurs régimes peuvent être décrits selon l'interaction des molécules avec la phase solide. Selon (Maxwell, 1867; Present, 1958), on définit le libre parcours moyen (λ) comme la distance parcourue par une molécule entre deux collisions avec une autre molécule.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}P\pi d^2} \quad (11)$$

avec : k (J/K) la constante de Boltzmann, T (K) la température, d (m) le diamètre des molécules et P (Pa) la pression.

Lorsque la taille du pore est bien plus grande que le libre parcours moyen de la molécule, les collisions entre les molécules sont prépondérantes devant les collisions entre les molécules et les parois. Le coefficient de diffusion suit dans ce cas le régime dit libre et s'écrit :

$$D_L = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad (12)$$

avec : \bar{v} (m/s) la vitesse moyenne des molécules définie par :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (13)$$

avec : m (kg) la masse de la molécule.

Ces trois équations montrent que le coefficient de diffusion est proportionnel à la température à la puissance 3/2. Le coefficient de diffusion libre à 100°C (373,15 K) est donc 1,4 fois supérieur à celui à 20°C (293,15 K).

Le régime de Knudsen prédomine lorsque la taille du pore est comparable ou inférieure au libre parcours moyen ; les collisions entre les molécules de gaz et les parois ne sont plus négligeables (Schaaf and Chambre, 1961). Le coefficient de diffusion de Knudsen (D_K), calculé pour un pore cylindrique de rayon r_k [m], est donné par l'équation suivante :

$$D_K = \frac{2}{3} r_k \bar{v} \quad (14)$$

Dans le régime de Knudsen, le coefficient de diffusion gazeuse est proportionnel à $T^{1/2}$. Le coefficient de diffusion à 100°C est 1,1 fois supérieur à celui à 20°C. La température a donc moins d'influence que dans le cas du régime libre.

Le régime est mixte dans le cas de pores de tailles intermédiaires : régime libre et régime de Knudsen coexistent. Un coefficient de diffusion mixte D_m (m^2/s) peut être calculée avec la relation suivante :

$$\frac{1}{D_m} = \frac{1}{D_L} + \frac{1}{D_K} \quad (15)$$

Une autre forme de diffusion, dite diffusion surfacique, est causée par l'adsorption des molécules gazeuses à la surface de la phase solide. Sous l'action du gradient de concentration, les molécules adsorbées passent d'un site d'adsorption à un autre adjacent. A l'aide de la méthode de Maxwell-Stefan (Krishna and Wesselingh, 1997), le flux massique ($kg/m^2/s$) dû à la diffusion surfacique d'un gaz idéal à l'équilibre dynamique s'écrit comme suit :

$$J_s = D_s \frac{\xi_{ms} C_s}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (16)$$

avec : ξ_{ms} (-) un coefficient de correction de la diffusion surfacique dans le milieu, C_s (kg/m³) la concentration du gaz adsorbé et D_s (m²/s) le coefficient de diffusion surfacique qui peut être déterminé par la relation empirique proposé par (Wu et al., 2015) :

$$D_s = \Omega T^{0.5} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (17)$$

avec : Ω (m²/(s.K^{0.5})) une constante qui se rapporte à la masse moléculaire d'un gaz, E (J/mol) l'énergie d'activation du gaz. La diffusion surfacique est majoritaire dans la microporosité des C-S-H (Liu et al., 2020).

Etant donnée la diversité de la taille des pores dans les matériaux cimentaires, la diffusion libre, la diffusion de Knudsen et la diffusion surfacique doivent coexister. La diffusion est prédite dans l'étude de (Liu et al., 2020) par une modélisation multi-échelles de la structure des matériaux cimentaires secs schématisée sur la Figure 7. Cependant, cela demande une connaissance des caractéristiques de la structure à toutes les échelles et la prise en compte de l'impact du degré de saturation en eau sur la diffusion.

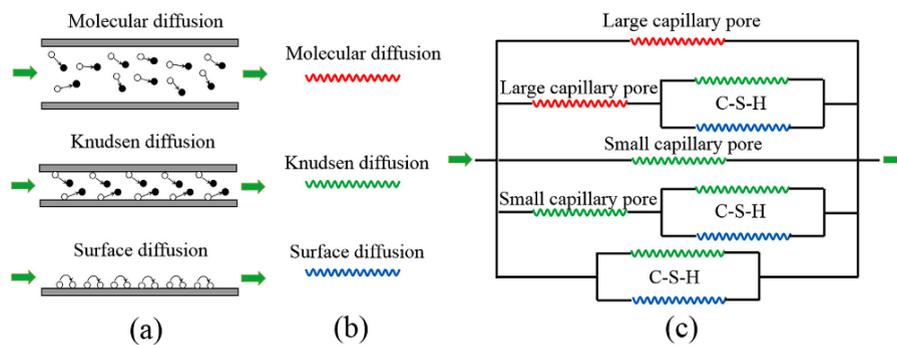


FIGURE 7. Modélisation des régimes de diffusion dans un matériau cimentaire (Liu et al.) (a) régimes de diffusion (b) leur représentation et (c) le model avec la coexistence des régimes.

Les coefficients de diffusion D_L , D_k et D_s concernent des phénomènes de diffusion dans la phase gazeuse à l'échelle du pore. A l'échelle du matériau, le coefficient de diffusion effectif, D_e (m²/s), peut s'écrire en fonction de la porosité (φ) comme suit :

$$D_e = D_M \varphi F \quad (18)$$

où : D_M (m²/s) est le coefficient de diffusion macroscopique du matériau et F (-) un facteur de forme. En plus de la structure poreuse, ce dernier dépend aussi du degré de saturation en eau du matériau. En effet, le volume de gaz dans le milieu poreux et sa connectivité diminuent avec le degré de saturation ralentissant ainsi la diffusion. La formule empirique proposée par (Millington, 1959) permet de relier le coefficient de diffusion effectif à la porosité et au degré de saturation en eau :

$$D_e = D_M \varphi^a (1 - S)^b \quad (19)$$

Dans la littérature, différentes valeurs des exposants a (-) et b (-) ont été proposées pour les matériaux cimentaires sur la base de données expérimentales (Boumaaza, 2020 ; Gendron, 2019 ; Achour, 2018 ; Nguyen, 2014 ; Thiery, 2005).

Il a été montré à la section II.A.3 que la température diminue la capacité de rétention d'eau du matériau à l'équilibre à une humidité relative donnée : son degré de saturation en eau est plus faible à 20°C qu'à 80°C, par exemple, comme le montre la Figure 4. La relation de Millington montre donc que, pour une humidité relative donnée, le coefficient de diffusion effectif, à l'équilibre thermo-hydrrique, doit être plus élevé à haute température qu'à basse température, non seulement parce que D_M est plus élevé, mais aussi parce que S est plus faible (nous discutons du poids de chaque variable à la section III.B).

A2. Mécanisme de diffusion ionique

En présence d'eau dans le milieu poreux, l'espèce chimique peut diffuser sous forme dissoute (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) dans la solution interstitielle. Les ions concernés par la carbonatation sont en particulier les carbonates (CO_3^{2-}), forme majoritaire du CO_2 dissous à fort pH, et les ions calcium (Ca^{2+}) issus de la dissolution des hydrates. Le coefficient de diffusion ionique de l'espèce en solution (D_i) suit la loi d'Arrhénius :

$$D_i = D_{ref} \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (20)$$

avec : D_{ref} le coefficient de diffusion à la température T_{ref} (K) et E_a (J/mol) l'énergie d'activation de la diffusion pour les espèces en phase aqueuse, entre 15 et 20 kJ/mol selon (Madé et al., 1994).

De même que dans le cas de la diffusion gazeuse, un coefficient de diffusion effectif, à l'échelle du matériau, peut être défini. La forme suivante est souvent utilisée dans la littérature :

$$D_e = D_i \varphi^c S^e \quad (21)$$

avec : c (-) et e (-) des constantes empiriques.

Le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air à 20°C vaut environ $1,6 \cdot 10^{-5}$ m²/s et le coefficient de diffusion dans l'eau des formes dissoutes du CO_2 à 20°C se situe entre $7 \cdot 10^{-10}$ et $12 \cdot 10^{-10}$ m²/s (Chaussadent, 1999). Le coefficient de diffusion du CO_2 gazeux à 20°C est au moins 13 000 fois supérieur au coefficient de diffusion dans l'eau. L'augmentation de la température réduit l'écart entre les deux, mais la diffusion gazeuse reste tout de même plus de 3000 fois supérieure (Figure 8). La diffusion ionique du CO_2 dans un matériau partiellement saturé devrait rester négligeable même à température élevée.

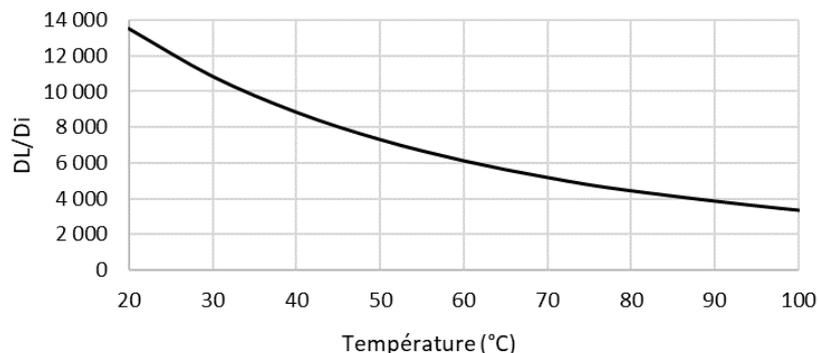


FIGURE 8. Impact de la température sur le rapport du coefficient de diffusion gazeuse libre et du coefficient de diffusion ionique du CO₂ calculé à partir des équations 16 et 24.

B. Compréhension de l'effet de la température sur le transport du CO₂

A l'équilibre hydrique, et à forte humidité relative (HR), la carbonatation est contrôlée par la diffusion du CO₂. En effet, le fort degré de saturation en eau ralentit la diffusion gazeuse qui devient le phénomène limitant (Papadakis et al., 1991). Une étude effectuée par (Drouet, 2010) met cela en évidence. Cette étude porte sur la carbonatation réalisée à trois températures différentes et à 50% de CO₂ de cylindres de pâte de ciment préalablement mis à l'équilibre hydrique à différentes humidités relatives. Après une durée donnée d'exposition au CO₂, la profondeur de carbonatation dans les cylindres a été déterminée par pulvérisation de phénolphtaléine.

La Figure 9 (gauche) montre les profondeurs en fonction de l'humidité relative pour les trois températures. L'auteure fournit également les isothermes de la pâte de ciment pour chaque température (Figure 4, CEM I). Pour chaque couple « HR - température », le degré de saturation en eau est donc connu. Nous avons retracé sur la Figure 9 (droite) les profondeurs en fonction du degré de saturation. Cette représentation des résultats montre une quasi-superposition des profondeurs, quelle que soit la température, pour un degré de saturation donné supérieur à 0,5. Cela nous permet de conclure que la température n'a pas d'effet significatif sur la profondeur de carbonatation qui est surtout dépendante de la saturation en eau. Cette tendance peut s'expliquer par l'expression du coefficient de diffusion effective D_e (équation 19) : la température a peu d'effet sur le coefficient de diffusion du CO₂ dans les pores (D_M , au mieux dépendant de $T^{3/2}$, pour le régime libre). Au contraire, la température affecte fortement le degré de saturation en eau du matériau à l'équilibre à une HR donnée ($(1 - S)^b$).

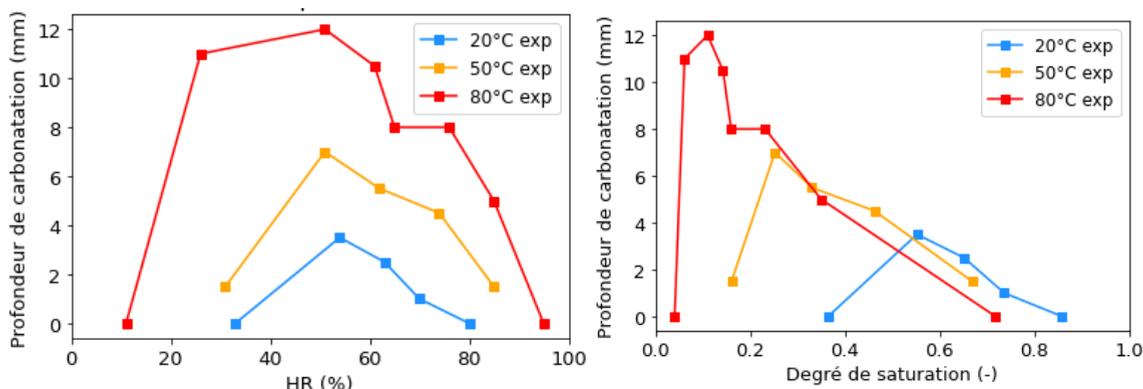


FIGURE 9. Profondeurs de carbonatation mesurées sur des pâtes de ciment à plusieurs températures (Drouet, 2010) en fonction de l'humidité relative (à gauche) et en fonction du degré de saturation (à droite).

Cependant, les résultats de (Drouet, 2010) dont nous nous sommes servis ici sont focalisés sur la profondeur de carbonatation. Le front, mis en évidence par un changement de pH, n'est sans doute pas le meilleur indicateur de la carbonatation, au sens de la minéralisation du CO_2 (comme rappelé en introduction). Le front de carbonatation ne correspond pas nécessairement à une délimitation entre une zone non carbonatée et une zone « totalement » carbonatée. Dans l'étude de (Drouet, 2010), on peut observer dans certains cas (Figure 10, gauche) que le front de carbonatation de 5 mm mesuré à 85% HR délimite une zone qui n'a plus de portlandite. Dans d'autres cas (Figure 10, droite), il y a toujours de la portlandite dans l'épaisseur carbonatée de plus de 10 mm mesurée à 51% HR.

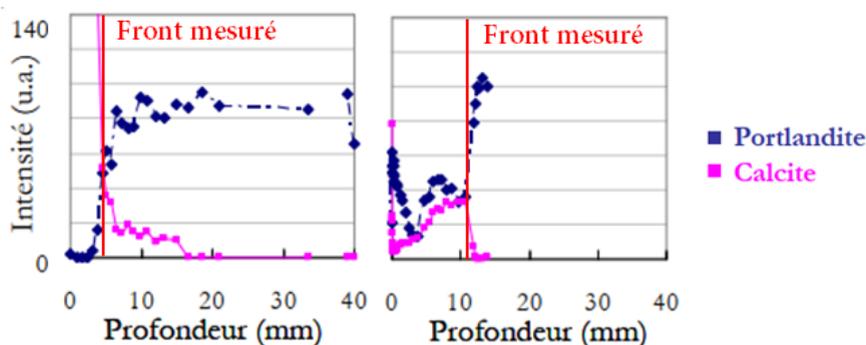


FIGURE 10. Profil DRX de la portlandite et calcite des des échantillons de pâtes carbonatées à 80°C, à 85% HR (à gauche) et 51% HR (à droite) (Drouet, 2010).

La littérature montre que la température n'accroît pas significativement la diffusion pour un degré de saturation en eau donné. L'augmentation de la température favorise cependant la diminution du degré de saturation, accélérant la diffusion. Il est difficile de conclure sur le meilleur couple température/degré de saturation pour le meilleur piégeage du CO_2 dans les granulats recyclés. A faible degré de saturation, la diffusion ne contraint pas la carbonatation et ce sont les réactions qui contrôlent le système.

IV. Evolution des propriétés de solubilité du CO₂ et des phases hydratées

Les paragraphes précédents soulignent que la vitesse de carbonatation est dépendante du degré de saturation en eau et de la diffusion gazeuse dans le matériau, lesquels dépendent de la température. Cette vitesse est également dépendante de la cinétique de dissolution du CO₂ gazeux dans la solution interstitielle. Néanmoins, la dissolution d'un soluté sous forme gazeuse dans un liquide est un phénomène qui peut dépendre de nombreux facteurs. Par ailleurs, la température influence la solubilité des hydrates contenus dans le béton.

A. Solubilité du CO₂ dans l'eau

L'évolution de la dissolution du CO₂ dans l'eau est un phénomène connu depuis longtemps et sa quantification a fait l'objet de nombreuses études. Une façon de représenter ce phénomène est de tracer l'évolution de la constante de Henry en fonction de la température. Cette constante, qui peut prendre plusieurs formes, traduit le caractère proportionnel entre la quantité de CO₂ dans l'air et celle du CO₂ dissous :

$$[\text{CO}_2]_l = K_H [\text{CO}_2]_g = K_H \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} = [\text{H}_2\text{O}]_l \frac{P_{\text{CO}_2}}{H} \quad (22)$$

où : [CO₂] (mol/m³) représente la concentration en CO₂ dissous (indice l) ou sous forme de gaz (indice g), P_{CO₂} (Pa) la pression partielle de CO₂ dans l'air, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits, T (K) la température. K_H et H sont les constantes de Henry respectivement sans unité ou en Pa. La figure 11 montre une augmentation de H entre 20 et 200°C, d'après (Gillespie et Wilson, 1982). Cela signifie que, sur cette plage de température, pour une pression partielle donnée, la quantité de CO₂ en eau diminue avec la température : le CO₂ gazeux est moins soluble.

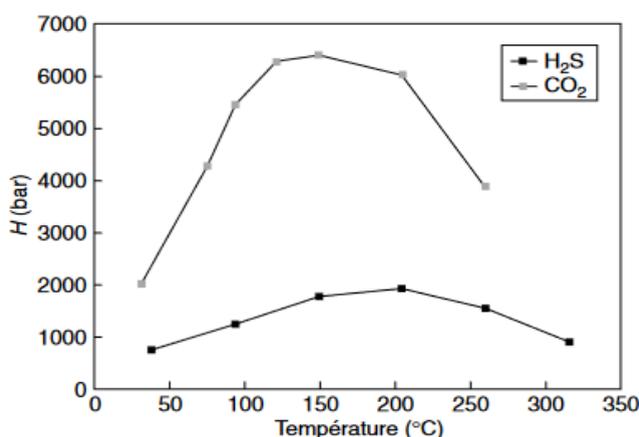


FIGURE 11. Constante de Henry du CO₂ et du H₂S dans l'eau à sa tension de vapeur (Gillespie et Wilson, 1982).

B. Solubilité du CO₂ dans une solution chargée en ions

Les résultats de la figure 11 ne sont vrais que dans une gamme de pression partielle de CO_2 réduite. Par ailleurs, l'ajout d'ions dans l'eau pure (augmentation de la force ionique) modifie la solubilité du gaz (Gilbert et al., 2016). En effet, la quantité de CO_2 dissous dans l'eau ne dépend pas linéairement de la pression partielle de CO_2 sous forme gazeuse. En outre, la solubilité du CO_2 diminue lorsque la température et la force ionique augmente. Dans ce dernier cas, différentes solutions contenant des ions Na^+ , Ca^{++} , Cl^- , SO_4^- et HCO_3^- ont été testées (Gilbert et al., 2016). La figure 12 montre les relations entre la solubilité du CO_2 et sa fugacité.

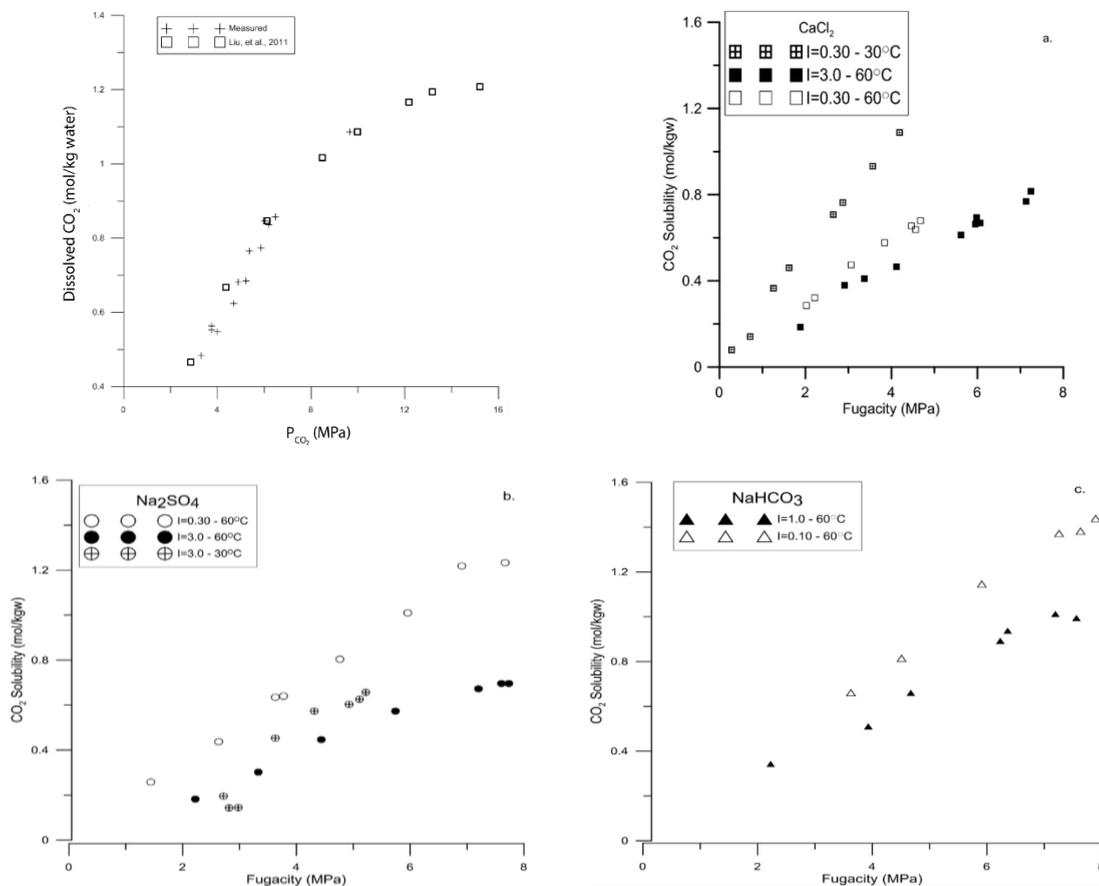


FIGURE 12. Evolution du CO_2 dissous en fonction de la pression partielle de gaz dans l'air (en haut), évolution de la solubilité du CO_2 dans l'eau pour différentes compositions ioniques (en bas) (Gilbert et al., 2016).

C. Extrapolation à la solubilité du CO_2 dans l'eau interstitielle d'un béton

Comme dans le cas de la dissolution du CO_2 dans l'eau, celle dans la solution interstitielle d'un béton est dépendante de la pression partielle du CO_2 dans l'air ainsi que de la température. Néanmoins, la présence d'ions dans la solution interstitielle d'un béton, ainsi que la capacité des hydrates à réagir avec le CO_2 dissous dans l'eau (et donc leur capacité à changer l'équilibre thermodynamique entre CO_2 gazeux et dissous), peuvent aussi jouer un rôle dans la dissolution du CO_2 gazeux.

Or la solubilité des hydrates d'un béton évolue aussi en fonction de la température. La relation de Van't Hoff sur les réactions chimiques en permet une expression (équation 23).

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (23)$$

où : K (-) est la constante d'équilibre de la réaction, T (K) la température et $\Delta_r H^0$ (J/mol) l'enthalpie standard de réaction. Si, pour la plupart des solides, leur solubilité augmente avec la température, elle diminue pour la Portlandite et, dans une moindre mesure, pour les C-S-H (figure 13). De même, la solubilité de la calcite, principale forme des carbonates de calcium formés par carbonatation des matériaux cimentaires, diminue avec la température. L'effet de la température sur la solubilité des phases en jeu dans la carbonatation est donc contradictoire. A haute température, la carbonatation est défavorisée par la baisse de solubilité des hydrates, mais favorisée par la baisse de solubilité de la calcite est plus stable en solution.

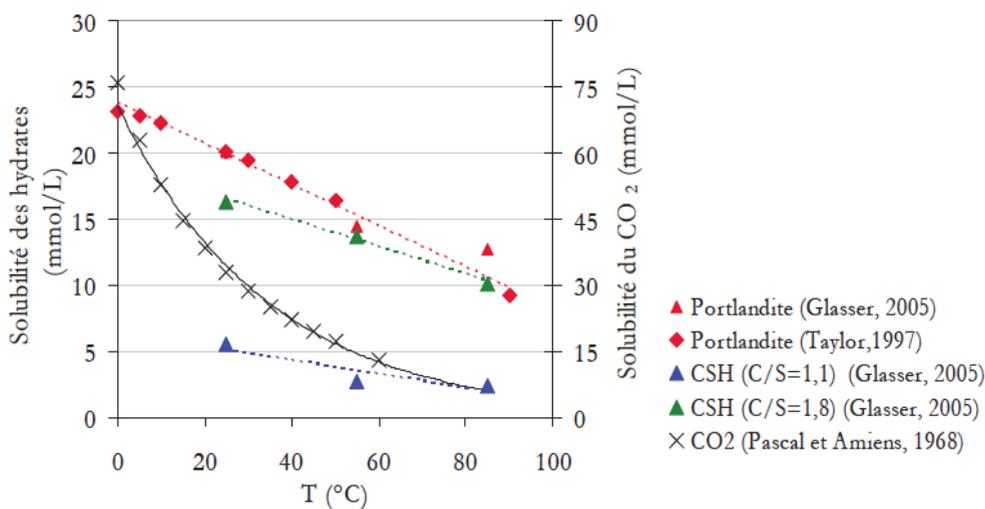


Figure 13. Evolution de la solubilité de la Portlandite et des C-S-H en fonction de la température d'après (Drouet, 2010).

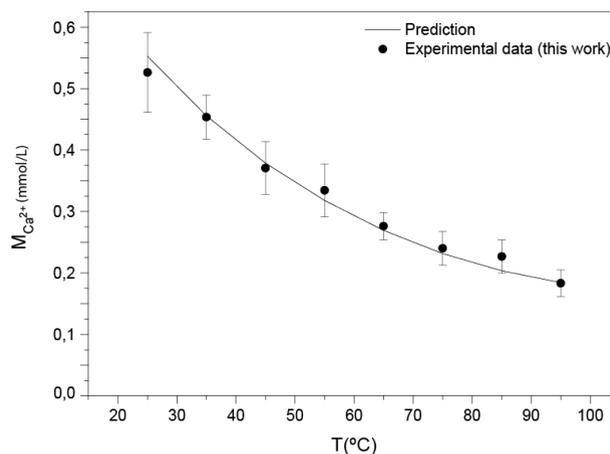


Figure 14. Evolution de la solubilité de la calcite en fonction de la température d'après (Coto et al., 2012).

D. Evolution minéralogique des hydrates d'un béton Portland en fonction de la température

Les phases solides d'un béton peuvent également évoluer en fonction de la température. Comme évoqué au paragraphe précédent, étant donné que la composition de la solution interstitielle (et donc la composition minéralogique) peut influencer la solubilité du CO_2 gazeux, les phénomènes sont fortement couplés. Une étude numérique, confirmée par des études expérimentales, montre la formation de Katoite siliceuse (C-A-S-H) lors d'une augmentation de température d'un matériau cimentaire en contact avec une argile (Lalan et al., 2016). Les auteurs expliquent ce phénomène par la dissolution de l'ettringite (figure 15). Les conséquences sont importantes puisque, en dehors de la diminution du pH dans la solution interstitielle due à l'augmentation du produit de solubilité de l'eau, une augmentation des ions sulfates en solution est observée. Néanmoins, ce phénomène est assez peu présenté dans la littérature.

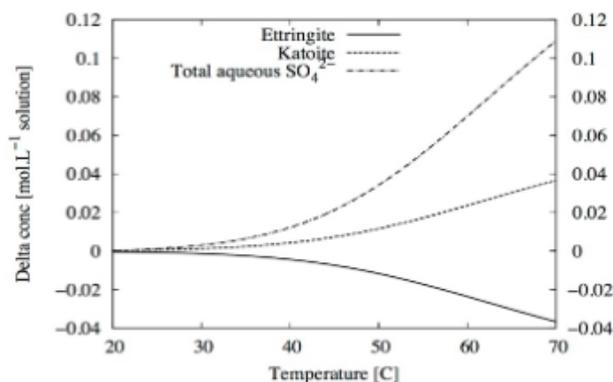


Figure 15. Evolution de la concentration en katoite et ettringite en fonction de la température d'après (Lalan et al., 2016).

E. Cinétiques de dissolution et précipitation des phases solides

En ce qui concerne les cinétiques de dissolution et précipitation des phases solides, r (mol.s⁻¹), elles sont modélisées, dans de nombreux codes de calcul de spéciation, par une loi proposée par (Lasaga et al., 1994) décrivant une vitesse de réaction qui dépend de l'écart à l'équilibre chimique avec également une dépendance à la température par une loi d'Arrhenius :

$$r = k_{25}A(1 - \Omega^\alpha)^\beta e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)} \quad (24)$$

où : k_{25} (mol.m⁻².s⁻¹) est la vitesse de la réaction par unité de surface de l'espèce solide à 25°C, A (m²/kg d'eau) la surface spécifique de réaction, Ω (-) l'indice de saturation de la solution interstitielle vis-à-vis de la phase solide, α et β des paramètres de cinétique, E_a (J.mol⁻¹) l'énergie d'activation de la réaction, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits et T (K) la température. Selon l'équation (25), la surface de réaction A (m²/kg d'eau) est dépendante de la fraction volumique de la phase solide considérée V_f (-), d'un facteur de conversion permettant de calculer la surface de matériau humide C_w (kg d'eau/m³ de milieu solide), ainsi que de la surface spécifique de la phase solide elle-même A_0 (m²/m³ de solide). Ce dernier paramètre est considéré comme une grandeur intrinsèque à chaque minéral dans la plupart des codes de calcul de géochimie (Parkhurst, 1995 ; Van der Lee et al., 2003, Xu et al., 2004).

$$A = V_f A_0 / C_w \quad (25)$$

Ω (-) est l'indice de saturation de la solution interstitielle vis-à-vis de la phase solide. Il est calculé en fonction du produit de solubilité de la réaction, K , ainsi que des activités ioniques des réactifs, a , et des coefficients stœchiométriques, ν :

$$\Omega = K^{-1} \prod_j a_j^{\nu_j} \quad (26)$$

La relation d'Arrhenius dans l'équation (24) montre que les réactions devraient être plus rapides à température élevée. Pour évaluer l'amplitude de cet effet, des valeurs numériques de l'énergie d'activité propres à chaque réactif seraient nécessaires mais ne sont pas disponibles à notre connaissance.

Il faut noter enfin que, dans le cas de la carbonatation des matériaux cimentaires, d'autres phénomènes peuvent être pris en compte, comme la précipitation des carbonates de calcium autour des réactifs solides, qui joue un rôle sur les cinétiques de précipitation et dissolution des hydrates (Galan et al., 2015). La modélisation de ce phénomène, par les seules équations précédemment décrites, n'est pas assurée. Une prise en compte de la diminution de la portlandite accessible et de la diffusion à travers la couche de calcite formée serait nécessaire, comme proposé par (Thiéry et al., 2007).

V. CONCLUSION

Résumer l'effet de la température sur la carbonatation par une activation de la diffusion et des réactions chimiques, contrebalancée par une baisse de solubilité de la portlandite et du CO₂ dans l'eau (von Greve-Dierfeld et al., 2020), ne rend sans doute pas bien compte de la complexité des phénomènes. Dans l'état de l'art présenté ici, nous nous sommes intéressés aux effets de la température sur les principaux mécanismes physico-chimiques qui gouvernent la carbonatation pour aboutir aux conclusions suivantes.

- Concernant les transferts et les équilibres hydriques, il s'avère que la température modifie les propriétés physiques de l'eau, les isothermes de sorption de vapeur d'eau, ainsi les propriétés de transport des matériaux. Une augmentation de température doit favoriser les transferts hydriques qui, étant dépendants de l'état hydrique initial du matériau, conditionnent la pénétration du CO₂ et la disponibilité de l'eau pour le déroulement des réactions de carbonatation.
- Pour un degré de saturation en eau donné, le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux n'augmente pas significativement avec la température. En revanche, l'augmentation de la température favorise la baisse du degré de saturation en eau du matériau à l'équilibre à une humidité relative donnée, augmentant ainsi la diffusivité du CO₂ du matériau.
- La température joue un rôle sur l'évolution des propriétés de solubilité du CO₂ et des phases hydratées. Néanmoins, ce rôle est difficile à quantifier dans le cas de la solubilité du CO₂ étant donné que les interactions entre la solubilité du CO₂, celle des hydrates et la température sont fortement couplées. En effet, une augmentation de température diminue la solubilité du CO₂ gazeux dans l'eau mais diminue également la solubilité de la portlandite et des C-S-H rendant les ions calcium moins disponibles. A contrario, la précipitation de la calcite est favorisée. Par ailleurs, la solubilité du CO₂ gazeux est lui-même dépendant de la concentration ionique en solution. Ainsi, outre le fait que les interactions chimiques jouent un rôle dans la solubilité du CO₂, la composition chimique de la solution interstitielle est également un élément à prendre en compte. Un autre aspect est la déstabilisation de certains hydrates comme l'ettringite, libérant des ions sulfate en solution, à température élevée. Si ce phénomène n'est que partiellement lié à la solubilité du CO₂ gazeux, la carbonatation du matériau pourrait être impactée par les transformations physico-chimiques liées à l'augmentation de température.

Les éléments phénoménologiques exposés dans cet article, ainsi que les relations donnant l'évolution de certaines propriétés en fonction de la température, peuvent servir à intégrer l'influence de la température dans des modèles physico-chimiques existants. Citons (Bary et Sellier, 2004 ; Thiery, 2005 ; Mai-Nhu et al., 2012 ; Gendron, 2019 ; Seigneur et al. 2020). L'utilisation de la modélisation pourrait permettre de mieux comprendre l'effet de la température sur le piégeage du CO₂ par les granulats de béton recyclés grâce à des expérimentations numériques. Rappelons tout de même que la modélisation des couplages entre transferts hydriques, transferts de CO₂ et réactions est une nécessité pour prédire correctement le phénomène de la carbonatation. Cet état de l'art devrait permettre également de mieux interpréter les résultats expérimentaux sur la carbonatation des granulats recyclés à haute température.

REMERCIEMENTS

La recherche présentée est réalisée dans le cadre du Projet National FastCarb soutenu par le Ministère de la Transition écologique et solidaire.

REFERENCES

Achour, M. (2018). « Modélisation du couplage carbonatation – chlorures et étude multi-échelle de l'influence des granulats sur la diffusivité dans les bétons », Thèse de doctorat l'Ecole Centrale de Nantes.

Aligizaki, K. (2006). Pore structure of cement-based materials, testing, interpretation and requirements, *Modern Concrete Technology* 12.

Auroy, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J-M., Charpentier, T., Moskura M., Bourbon, X. (2018). Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research*, 109.

Baroghel Bouny, V. (1994). Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse, interprétations. *Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*.

Bary, B., A. Sellier, A. (2004). Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research*, 34, 2004,1859-1872.

Boumaaza, M., Huet, B., Pham, G., Turcry, Ph., Aït-Mokhtar, A., Gehlen, C. (2018). A new test method to determine the gaseous oxygen diffusion coefficient of cement pastes as a function of hydration duration, microstructure, and relative humidity, *Materials and Structures*, 51.

Boumaaza, M., Huet, B., Turcry, Ph., Aït-Mokhtar, A. (2020). The CO₂-binding capacity of synthetic anhydrous and hydrates: Validation of a test method based on the instantaneous reaction rate, *Cement and Concrete Research*, 135.

Brue, F. (2009). Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons, *Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lille*.

Chaussadent, T., (1999). État des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé, Études et recherches des Laboratoire des ponts et chaussées. Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris.

Coto, B., Martos, C., Peña, J.L., Rodríguez, R., Pastor, G., (2012), Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description, *Fluid Phase Equilibria*, 324, 1–7

Dheilly, R.M., Tudo, J., Sebarbi, Y., Quéneudec, M., (2002), Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂, *Construction and Building Materials*, 16, 155-161.

Drouet, E., (2010) Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques, *Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan*.

Drouet, E., Poyet S., Torrenti, J.M. (2015). Temperature influence on water transport in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 76, 37-50.

Dal Pont, S. (2004). Lien entre la perméabilité et l'endommagement dans les bétons à haute température, *Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*.

Fick, A. (1855). Uber Diffusion. *Ann. Phys. Chem.* 170, 59–86.

Galan, I., Glasser F.P., Baza, D., Andrade, C. (2015). Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. *Cement and Concrete Research*, 74.

Gendron, F. (2019). Carbonatation des matériaux cimentaires : Étude de la diffusion du CO₂. *Thèse de l'Université de La Rochelle*.

Gilbert, K., Bennett, P.C., Wolfe, W., Zhang, T., Romanak, K.D. (2016). CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻: The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. *Appl. Geochem.* 67, 59-67.

Haniche, R., Debicki, G., Bouamrane, A., Delhomme, F. (2012). Transfert de gaz dans des bétons exposés à de hautes températures (20-200°C), *Colloque Transfert 2012*, Ecole Centrale de Lille.

Houst, Y.F. (1996). The role of moisture in the carbonation of cementitious materials, *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 2 Jahrgang, Heft 1, 1996.

Ishida, T., Maekawa, K., Kishi T. (2007). Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history, *Cement and Concrete Research*, 37, pp 565-578.

Krishna, R., Wesselingh, J.A. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science* 52, 861–911. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00458-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00458-7).

Lalan, P., Dauzères, A., De Windt, L., Bartier, D., Sammaljärvi, J., Barnichon, J-D., Techer, I., Detilleu, V. (2016). Impact of a 70°C temperature on an Ordinary Portland Cement paste /claystone interface: an in situ experiment. *Cement and Concrete Research*, 83, 164-178.

Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E., Nagy, K. L. (1994). Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2361-2386.

Leemann, A., Moro, F. (2017). Carbonation of concrete: the role of CO₂ concentration, relative humidity and CO₂ buffer capacity, *Materials and Structures*, 50, n°30.

Liu, L., Ha, J., Hashida, T. (2001). Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste, *Journal of Materials Science Letters*, 20, 1791 – 1794.

Liu, C., Liu, Z., Zhang, Y. (2020). A multi-scale framework for modelling effective gas diffusivity in dry cement paste: Combined effects of surface, Knudsen and molecular diffusion. *Cement and Concrete Research* 131. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106035>.

Madé, B., Clément, A., Fritz, B. (1994). Modeling mineral/solution interactions: The thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Computers & Geosciences* 20, 1347–1363. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0098-3004(94)90059-0)

Maekawa, K., Ishida, T., Kishi, T. (2009). Multi-scale modeling of structural concrete.

Mai-Nhu, J., Sellier, A., Duprat, F., Rougeau, P., Capra, B., Hyvert, N., & Francisco, Ph. (2012). Probabilistic approach for durable design of concrete cover: application to carbonation, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16, 264-272.

Maxwell, J.C., 1867. On the Dynamical Theory of Gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 157, 49–88.

Millington, R.J. (1959). Gas diffusion in porous media. *Science*, 130, 100-102.

Mitsugi, S., Owaki, E., Masuda, H., Shimamoto, R. (2021). Accelerated Concrete Carbonation and Resulting Rebar Corrosion Under a High Temperature Condition in Nuclear Power Plants, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 19, 382-394.

Papadakis, V.G, Vayenas, C.G, Fardis, M.N. (1991). Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation, *ACI Materials Journal*, 88, 4, 363-373.

Parkhurst, David L. (1995). *User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations*. Lakewood, Denver, CO: U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey ; Earth Science Information Center, Open-File Reports Section.

Poyet S, (2009). Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete, *Cement and Concrete Research*, 39, 1052-1059.

Poyet, S., Charles, S. (2009). Temperature dependence of the sorption isotherms of the cement-based materials, heat of sorption and Clausius-Clapeyron formula, *Cement and Concrete Research*, 39, 11, pp 1060-1067.

Present, R.D. (1958). *Kinetic theory of gases*. McGraw-Hill, New York.

Ranaivomanana, H. (2010). Transferts dans les milieu poreux réactifs non saturés: application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation, *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*.

Ranaivomanana, H., Verdier, J., Sellier, A., Bourbon, X. (2011). Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption-desorption process for cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 41, 817-827.

Roy, S. K., Poh, K. B., Northwood, D. O. (1999). Durability of concrete- Accelerated carbonation and weathering studies, *Building and environment*, 34, pp 597-606.

Schaaf, S. A., Chambre, P.L. (1961). *Flow of rarefied gases*.

Schneider, U., Herbst, H.J. (1989). Permeabilitaet und porositaet von Beton bei hohen temperaturen, *Deutscher Ausschuss fuer Stahlbeton*, pp 23-52.

Seigneur, N., Kangni-Foli, E., Lagneau, V., Dauzères, A., Poyet, S., Le Bescop, P., L'Hôpital, E., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. (2020). Predicting the atmospheric carbonation of cementitious materials using fully coupled two-phase reactive transport modelling, *Cement and Concrete Research*, 130.

Serada, P. J., Feldman, R. F., Ramachandran, V. S. (1980). Structure formation and development in hardened cement pastes, Sub-Theme VI-1, in Proceedings of the Seventh International Congress on Chemistry of Cement, pp.VI-1/3-VI-1/44.

Sereng, M., Djerbi, A., Metalssi, O. O., Dangla, P., Torrenti, J.-M. (2021). Improvement of recycled aggregates properties by means of CO₂ uptake. *Applied Sciences*, 11.

Shah, V., Bishnoi, S. (2018) Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete, *Construction and Building Materials*, 178, 219-232.

Thiéry, M. (2005). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, *Thèse de l'ENPC*.

Thiéry, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G., (2007), Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research*, 37, 1047-1058.

Uomoto, T., Takada, Y., (1993) Factors affecting concrete carbonation ratio. *Concrete Library of JSCE*, 21.

Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., (2003), Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC, *Computers & Geosciences*, 29, 265-275.

von Greve-Dierfeld, S., Lothenbach, B., Vollpracht, A., Wu, B., Huet, B., Andrade, C., Medina, C., Thiel, C., Gruyaert, E., Vanoutrive, H., Saéz del Bosque, I.F., Ignjatovic, I., Elsen, J., Provis, J.L., Scrivener, K., Thienel, K.-C., Sideris, K., Zajac, M., Alderete, N., Cizer, Ö., Van den Heede, P., Hooton, R.D., Kamali-Bernard, S., Bernal, S.A., Zhao, Z., Shi, Z., De Belie, N. (2020). Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC, *Materials and Structures*, 53.

Wang, D., Noguchi, T., Nozaki, T. (2019). Increasing efficiency of carbon dioxide sequestration through high temperature carbonation of cement-based materials, *Journal of Cleaner Production*, 238, 117980.

Wang, D., Noguchi, T., Nozaki T. (2021). Investigation of the carbonation performance of cement-based materials under high temperatures, *Construction and Building Materials*, 272, 121634.

Wu, K., Li, X., Wang, C., Yu, W., Chen, Z. (2015). A Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs. *Offshore Technology Conference, OTC, Houston, Texas, USA*. <https://doi.org/10.4043/25662-MS>.

Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K. (2004). *TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive geochemical Transport in Variable Saturated Geologic Media, United States*. <https://doi.org/10.2172/834237>

Zhan, B. J., Xuan, D. X., Poon, C. S., Shi C. J. (2016). Effect of curing parameters on CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates, *Cement and Concrete Composites*, 71, 122-130.