

Impact de l'irradiation au jeune-âge sur la physico-chimie de la pâte de C₃S

Rémy Hoarau Belkhiri^{1,2}, Stéphane Poyet², Mejdj Neji¹, Elisa Leoni³, Stéphane Esnouf³, Alexandre Dauzères¹, Thibault Charpentier⁴

¹ Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SEDRE/LETIS, Fontenay-aux-Roses,

² Des-Service de recherche en corrosion et comportement des matériaux (S2CM), CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

³ Des-Service de Physico-Chimie (SPC), CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

⁴ NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

Les matériaux cimentaires sont communément utilisés comme matrice de conditionnement de déchets radioactifs de faible et moyenne activité ; ce processus implique l'exposition de la matrice d'immobilisation aux rayonnements ionisants pendant la prise. L'influence d'une irradiation sur l'hydratation d'une matrice cimentaire modèle a ainsi été considérée dans cette étude ; une pâte de C₃S a été soumise à un débit de dose de 2,5 kGy/h pendant 14 jours, pour une température de 35 °C et à l'aide d'une source gamma ⁶⁰Co. Les propriétés minéralogiques et microstructurales du matériau ont ensuite été déterminées puis systématiquement comparées à deux pâtes analogues témoins, ayant respectivement été soumises à une température d'hydratation de 35 et 20 °C. Aucune différence majeure n'a été mesurée entre le matériau sain et irradié hydraté à 35 °C, tandis qu'un taux d'hydratation moindre et une porosité plus fine a été identifié sur le matériau hydraté à 20 °C. Ces observations laissent suggérer que l'impact d'une irradiation gamma, se limite à une cinétique d'hydratation accrue de la pâte cimentaire modèle, par l'intermédiaire d'une élévation de la température. Néanmoins, une quantité d'eau liée moins importante sur les C-S-H ainsi qu'une diminution de la porosité capillaire accessible ont été identifiées sur les échantillons irradiés, la phénoménologie en cause n'est pas encore élucidée.

Mots-clefs Ciment, Hydratation , Irradiation, Déchets radioactifs

I. CONTEXTE ET INTRODUCTION

En vue de leur gestion, certains déchets Faible Moyenne Activité-Vie Courte et Moyenne Activité – Vie Longue sont immobilisés par des matériaux cimentaires. Employés sous forme de coulis ou de mortiers, ces matrices d'enrobage sont directement exposées aux rayonnements ionisants produits par les déchets. L'influence d'une exposition aux rayonnement gamma durant l'hydratation du matériau constitue le cœur de cette étude.

Une pâte de ciment est un milieu constitué d'une phase solide et d'une phase liquide. Lorsqu'un tel matériau est exposé à des rayonnements ionisants émis par les radionucléides contenus dans les déchets FMA-VC et MA-VL, la phase solide ne subit pas d'évolution notable (Le Pape, 2020; Maruyama et al., 2013). En revanche, la phase liquide peut être dissociée et décomposée

chimiquement, par radiolyse (Allen et al., 1952; Weiss, 1944). Il convient néanmoins de préciser que la plus grande partie de l'énergie transmise par le rayonnement est convertie sous forme d'énergie thermique, seulement une faible partie de celle-ci conduit à une dégradation chimique de l'eau (Parr, 1980). L'irradiation d'une pâte de ciment au jeune âge ne devrait théoriquement provoquer qu'un impact sur la phase aqueuse, donc sur la cinétique d'hydratation et marginalement sur les équilibres chimiques en solution. Néanmoins, ces perturbations thermodynamiques et chimiques sur un matériau cimentaire en cours d'hydratation, pourraient engendrer des modifications, susceptibles d'entraîner des conséquences à plus long terme. Actuellement, les quelques données disponibles dans la littérature ne permettent pas de statuer sur un potentiel effet de l'irradiation sur l'hydratation de la matrice cimentaire. Des résultats contradictoires sur les propriétés mécaniques (Glinicki et al., 2021; Khmurovska et al., 2018) et microstructurales (Burnham et al., 2016; Khmurovska et al., 2018) ont été observées, probablement en raison de différences dans les procédures expérimentales.

Afin d'estimer au mieux quels sont les potentiels changements ayant lieu lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S exposée à un rayonnement ionisant, plusieurs propriétés du matériau sont rigoureusement analysées. La minéralogie et la microstructure sont notamment étudiées avant d'être systématiquement comparées à des échantillons témoins non irradiés.

II. MATERIAU ET METHODES

Elaboration d'échantillons et irradiation

Cette étude a été réalisée sur un matériau cimentaire modèle, une pâte de C_3S , afin de permettre une évaluation sur les phases principales du matériau, C-S-H et portlandite (CH). Les échantillons ont été élaborés à partir d'anhydre manufacturé par Septodont et de densité de 3,101. Pour le gâchage des échantillons, un rapport massique eau/ciment (E/C) de 0.5 a été choisi. L'anhydre a été mélangé manuellement pendant 5 minutes avec de l'eau déminéralisée. La pâte a ensuite été coulée dans six tubes en polystyrène, de 7 cm hauteur et 1,5 cm de diamètre, qui ont été ensuite disposés sur plaque vibrante pendant 2 minutes avant d'être uniformément répartis dans différents autoclaves de 207 cm³ chacun. Dans l'autoclave destiné à être irradié, un piège à hydrogène (Chlique et al., 2015) a été préalablement introduit pour prévenir la formation d'une atmosphère explosive ; tous les autoclaves ont par la suite été scellés hermétiquement.

Les irradiations ont été effectuées sur la plateforme EPICUR (IRSN), utilisant une source gamma ⁶⁰Co pour un débit de dose gamma de 2,5 kGy/h. L'irradiation a duré 346 h, soit 14 jours, à une température moyenne comprise entre 30 et 35 °C, les échantillons irradiés 22 minutes après gâchage ont absorbés une dose cumulée de 870 kGy. Les autoclaves témoins ont été placés dans deux étuves différentes ; le premier, semblable à l'autoclave irradié, a été disposé dans une étuve à 35 °C ; le second, dans une étuve à 20 °C. À l'issue de la période d'irradiation, les trois autoclaves ont été ouverts, les échantillons emballés dans du parafilm puis stockés dans une poche sous vide à température ambiante, jusqu'au 28e jour de leur hydratation. Ils ont alors été coupés en tranches de 0,5 cm environ puis séchés par cryosublimation sous vide puis conservés de façon similaire à précédemment jusqu'à analyse.

Analyses

La minéralogie a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Panalytical Aeris : rayonnement Cu-K α entre 10° et 70°. Les analyses qualitatives et quantitatives des résultats ont été faites via le logiciel HighscorePlus et en employant la méthode Rietveld. Les acquisitions ATG et RMN configuration MAS ^{29}Si , ^1H , ^{27}Al sont similaires à (Kangni-Foli et al., 2021), les mesures par « Cross Polarization Magic Angle Spinning » ont été faite avec un recyclage de 8 ms. Les protocoles d'analyse de microstructure sont similaires à (Dewitte et al., 2022) pour l'adsorption/désorption azote et (Kangni-Foli et al., 2021) pour la porosimétrie mercure.

TABLEAU 1. Synthèse des paramètres pour l'analyses des données de DRX
Références qualitatives ICDD 2021-2; Références quantitatives Cambridge Structural Database

Analyse	Reference	Méthodologie
Qualitative	Portlandite ; Alite	Background; search peak ; default profile fit; search and match
Quantitative	Portlandite; Alite ; C-S-H	Scale Factor; Flat Background; More background; Specimen Displacement, Lattice Parameters (5 % _{omin}); Caglioti W (5% _{omin}); Rp = 0.06933 ; Rwp = 0.10834

L'ensemble des caractérisations a été répétée afin d'assurer une faible dispersion des résultats . Par souci de clarté, dans la suite, l'ensemble des résultats de quantification sont rapportés à une masse de pâte séchée, en g/100g masse sèche.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Effet de la température sur l'hydratation

Les échantillons irradié et sain à 35 °C présentent des diffractogrammes semblables (figure 1a) avec de très légères variations dans les hauteurs et largeurs de pic pouvant être attribuées à l'incertitude de mesure. Cette observation indique la présence de phases anhydres et hydratés en proportion et structures cristallographiques d'apparence identique. En revanche, l'échantillon ayant subi une cure à 20 °C présente des différences plus notables dans les hauteurs de pic de C₃S et de CH, par comparaison avec l'échantillon sain 35 °C (figure 2b). Ce dernier présente une quantité d'hydrate légèrement plus importante et à l'inverse, moins importante d'anhydre par rapport à l'échantillon sain 20 °C. Ces observations, bien que d'un faible ordre de grandeur, sont confirmées par les différents outils de quantification considérés (tableau 2), et sont en accord avec la littérature (Lothenbach et al., 2007). Par ailleurs, aucune phase carbonatée n'a été identifiée.

La comparaison entre l'ensemble des échantillons, suggère qu'une élévation de la température de cure conduirait à diminuer la quantité d'eau liée aux C-S-H, phénomène déjà reporté dans la littérature (Gallucci et al., 2013), en addition d'une quantité d'anhydre moindre. Quant aux différences identifiables sur les quantités de portlandite déduites des mesures par ATG, il est nécessaire d'ajouter que ces variations ne sont pas statistiquement significatives et ne peuvent par

conséquent être attribuées avec certitude à un effet de l'irradiation. L'élévation de la température d'hydratation est ainsi corréléable avec une augmentation du taux d'hydratation de la pâte de C₃S.

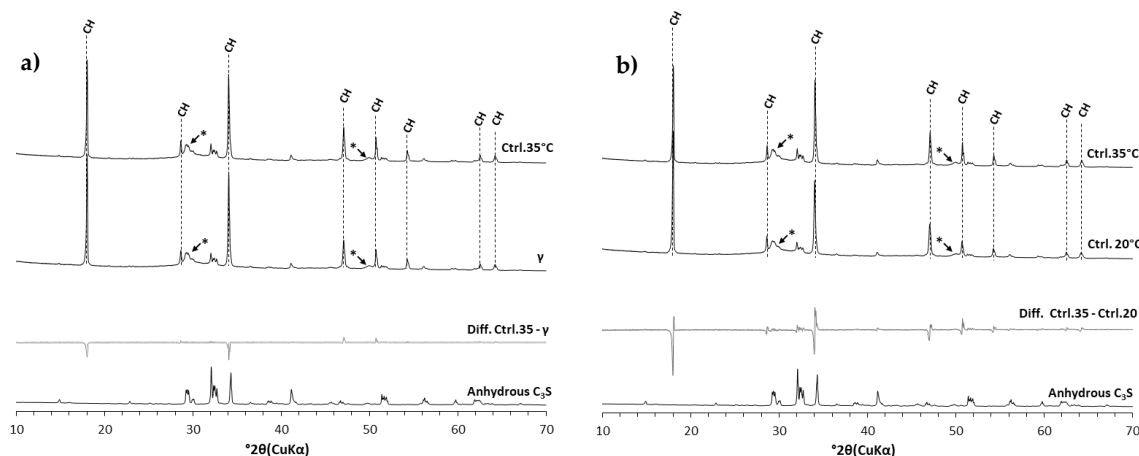


FIGURE 2. Diffractogrammes des échantillons Sains et irradié, influence d’une irradiation au jeune âge
 a) sain 35°C et irradié b) sain 20°C et sain 35°C
 Le diffractogramme comparatif grisé a été obtenu en soustrayant les intensités des autres diffractogrammes considérés

TABLEAU 2. Quantification des phases de C₃S sain 20°C, C₃S sain 35°C et C₃S irradié obtenues par analyses ATG, DRX (Rietveld) et modélisation numérique d’après (Lothenbach et al., 2008b)

	%mass. C-S-H		%mass. Ca(OH) ₂			%mass. C ₃ S _{Res}	
	DRX (QPA)	Théo.	ATG	DRX (QPA)	Théo.	DRX (QPA)	Théo.
Sain 20°C	60,8	57,6	27,5 ± 0,2	28,3	30,4	10,9	12,0
Sain 35°C	57,9 ± 3,0	60,1	27,9 ± 0,1	29,6 ± 1,7	31,6	12,6 ± 1,8	8,3
Irradié	63,5 ± 1,0	60,1	27,1 ± 0,2	25,4 ± 0,4	31,6	11,1 ± 1,5	8,3

De plus, les analyses de RMN MAS ²⁹Si effectuées sur les différents échantillons suggèrent que les phases consécutives des échantillons curés à 35°C présentent une structure atomique analogue : les différences entre les résonances de l'échantillon sain et irradié ne mettent pas en avant de variations notables dans la structure de l'anhydre et des C-S-H (figure 3a). Cette similarité structurale entre les deux échantillons tend à montrer l'absence d'impact direct de l'irradiation sur ces dites phases.

En revanche, la mesure comparative entre les échantillons sains de la figure 3b souligne l'influence de la température de cure sur la structure du matériau. L'échantillon sain à 35 °C présente une résonance légèrement plus importante au niveau des sites Q₂, entre -87 et -82 ppm, à laquelle s'ajoute une résonance légèrement plus faible des sites Q₁ et Q_{1b}, entre -82 et -76 ppm. Ces observations peuvent être reliées à un allongement des chaînes de C-S-H sur l'échantillon correspondant. A cet allongement des chaînes, pourrait s'accompagner une diminution du rapport Ca/Si comme semble l'indiquer certains résultats consultables dans la littérature (Roosz et al., 2016).

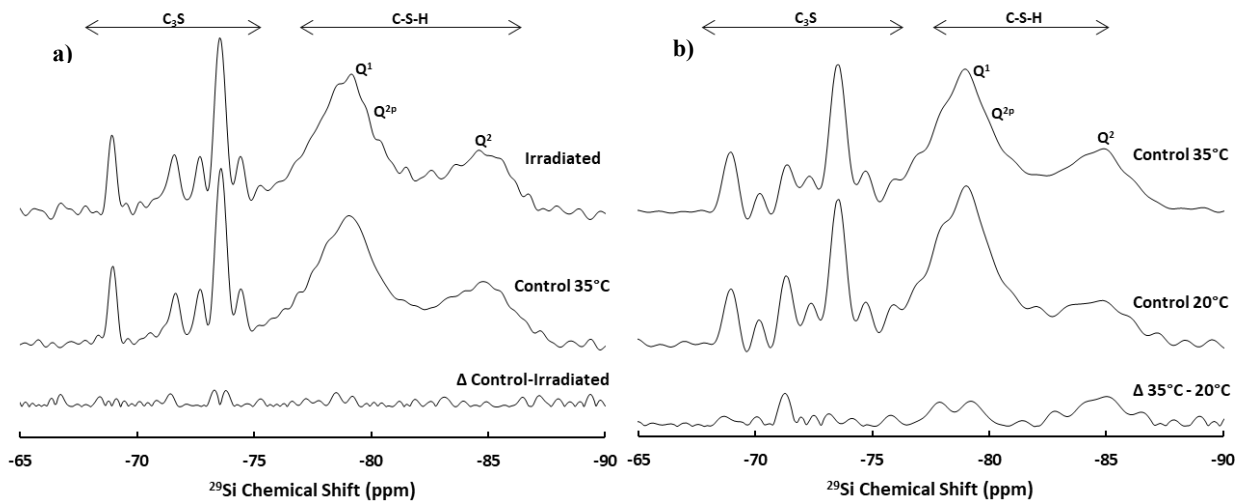


FIGURE 3. Résultats RMN ^{29}Si MAS sur les échantillons sains et irradiés, influence d'une irradiation au jeune âge
a) sain 35°C et irradié b) sain 20°C et sain 35°C

Des changements sont également détectables sur les pics correspondants au C_3S , entre -75 et -70 ppm, pouvant suggérer un taux de dissolution plus faible lors de l'hydratation de l'échantillon à 20 °C. Cette quantité d'anhydre résiduelle apparente est en accord avec le résultat des analyses DRX (tableau 2). À cette augmentation de la quantité de sites Q_2 sous l'effet d'une température de cure plus importante, s'accompagne une variation dans la microstructure du matériau et plus particulièrement sur les distributions de taille de pores.

Les mesures de porosité par adsorption/désorption à l'azote, mettent qualitativement en évidence une distribution bimodale (figures 4a et b). La famille de pore 1 est comprise entre 3 et 4 nm tandis que la famille de pore 2 correspond à la porosité au-delà de 4 nm. Il est possible d'observer sur les échantillons curés à 35 °C, une augmentation du volume poreux entre 3 et 4 nm, une légère hausse du diamètre des pores sur cette même plage ainsi qu'une diminution du volume poreux, supérieur à 5 nm, par rapport à l'échantillon à 20 °C.

Cette évolution du volume mésoporeux, c'est-à-dire entre 3 et 50 nm, a également été répertoriée dans la littérature (Lothenbach et al., 2007), une augmentation de la porosité capillaire au détriment des pores inclus dans les C-S-H ayant été proposée pour justifier ces résultats (Lothenbach et al., 2008a). Une autre étude (Gallucci et al., 2013) suggère qu'une température de cure plus élevée conduit à la formation de C-S-H plus dense et présentant une quantité d'eau liée plus faible, ce qui expliquerait la présence de pore de diamètre légèrement plus important dans la famille 1 des échantillons curés à 35 °C, par rapport à celui à 20 °C. La diminution du volume poral mesuré dans la famille 2 pourrait être pareillement induite par une densification des C-S-H.

Des mesures de porosité au mercure auraient pu confirmer ou infirmer ces observations, notamment sur la porosité capillaire, mais n'ont pu être réalisées, du fait du manque d'échantillon de pâte de C_3S curés à 20 °C disponible.

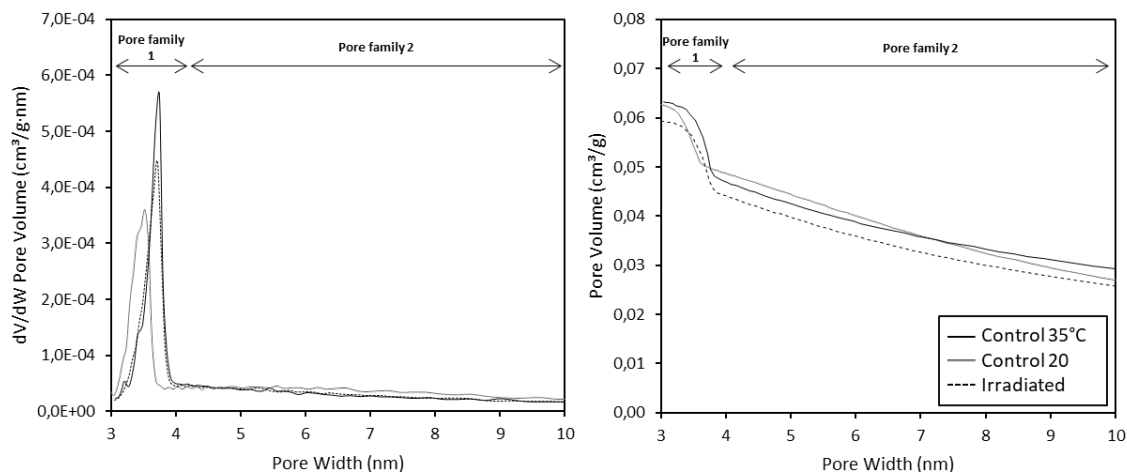


FIGURE 4. Résultats d'adsorption/désorption azote, influence d'une irradiation au jeune âge
 a) Distribution de taille de pore entre 3 et 10nm b) Volume poral cumulé entre 3 et 10 nm

D'autre part, bien que présentant une distribution de taille de pore analogue, l'échantillon irradié paraît présenter un volume poral, sur la famille de pore 1, différent par rapport à son témoin comme le suggèrent les figures 4a et b. Malheureusement, il n'est pas possible de conclure sur une variation statistiquement significative tant le volume poral varie d'une mesure à l'autre, dans la gamme comprise entre 3 et 4 nm.

Il apparaît ainsi, d'après ces analyses, que la minéralogie et la microstructure de la pâte irradiée soient identiques à celles présentes dans le matériau témoin ayant subi une cure de 35 °C. Les variations mesurées ont principalement été distinguées entre les échantillons de 35 et 20 °C et sont induites par la température de cure. Ceci impliquerait que l'effet prépondérant de l'irradiation au jeune âge est lié à l'augmentation de la température d'hydratation. En revanche, les mesures par adsorption ont permis d'identifier une phénoménologie supplémentaire, une modification de la microstructure attribuable aux C-S-H.

Eau liée et eau capillaire sous irradiation

Les analyses de polarisation croisée RMN sur le ²⁹Si, représentées sur la figure 4, ont mis en avant un comportement différent de l'eau liée au C-S-H sous irradiation : les intensités mesurées entre -88 et -73 ppm n'étant pas similaires, il est supposé que les échantillons irradié et sain 35 °C présentent un environnement protonique autre sur les C-S-H. Une intensité plus importante entre -74 et -82 ppm et une intensité plus faible entre -83 et -88 ppm, correspondant respectivement au domaine de déplacement chimique des sites Q₁ et Q₂ (Walkley and Provis, 2019), est mesurée sur l'échantillon irradié par rapport à l'échantillon sain 35 °C. Cette différence, non détectable en acquisition directe comme le montre la figure 2, suggère que bien qu'ayant une structure semblable, les C-S-H présents dans les échantillons sain et irradié, ont une quantité d'eau liée aux groupements silicates différente.

De plus, les intensités mesurables entre -69 et -75 ppm correspondants au C_3S en cours d'hydratation, tendent à laisser penser qu'une quantité similaire d'anhydre résiduelle est présente au sein des deux échantillons, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues par DRX au tableau 2.

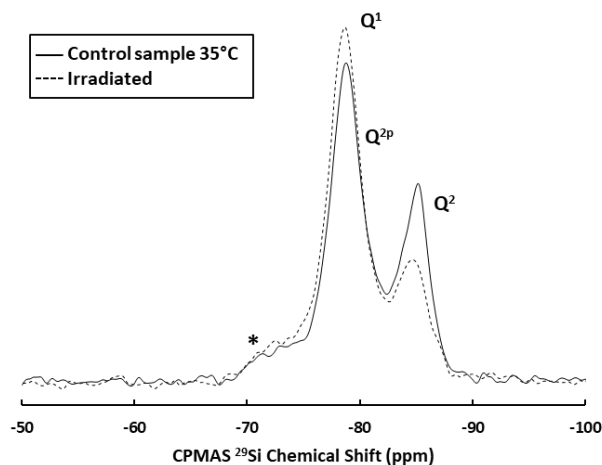


FIGURE 5. Résultats RMN ^{29}Si CPMAS sur les échantillons sain et irradié, influence d'une irradiation au jeune âge
* C_3S anhydre en cours d'hydratation

La figure 6 présente le couplage des résultats de physisorption à l'azote et au mercure. Les données ont été représentées par rapport au diamètre d'entrée des pores (Diamond, 2000), et seules les valeurs couvrant la plage de 3 à 6 nm ont été considérées pour la physisorption à l'azote. Le volume poral accessible au mercure est limité du fait de la taille de la molécule et ne peut pas pénétrer complètement les pores de faibles circonférences ; le choix de la gamme porale s'est quant à lui fait empiriquement, du fait du recoupement aux environs de 6 nm des volumes poraux mesurés par la technique azote et celle au mercure. Les valeurs fournies par la mesure au mercure confirment les observations réalisées dans la partie précédente, il apparaît que l'échantillon irradié présente une quantité de pores, accessible au mercure, inférieure à l'échantillon sain. Cette diminution, reproductible sur trois mesures réalisées, est comprise entre 50 et 700 nm et se limite à cette gamme porale comme l'indique la figure 6. Une telle phénoménologie a également été répertoriée dans la littérature (Bouniol, 2021; Glinicki et al., 2021) les auteurs ayant par ailleurs relevés un affinement de la porosité inférieure à 100 nm, qui n'a pas été observé ici. En revanche, il convient de préciser qu'aucune « nouvelle » famille de pore ne se distingue de ces mesures, il s'agirait ici d'une diminution de la porosité capillaire accessible, sans création de défaut mesurable à l'échelle mésoscopique.

Cet effet pourrait être imputable à une consommation d'eau par radiolyse, lors de l'hydratation du matériau. La réduction de la quantité d'eau disponible au jeune âge diminuerait ainsi le rapport E/C de la suspension, ce qui influencerait la porosité capillaire du matériau (Atahan et al., 2009; Chen and Wu, 2013; Odler and Rößler, 1985). Cependant, la quantité d'eau dégradée chimiquement est négligeable dans le cadre de cette étude, la proportion calculée d'eau détruite par radiolyse étant de 0,07% en utilisant la relation (1) et en considérant que toute l'eau introduite est radiolysable.

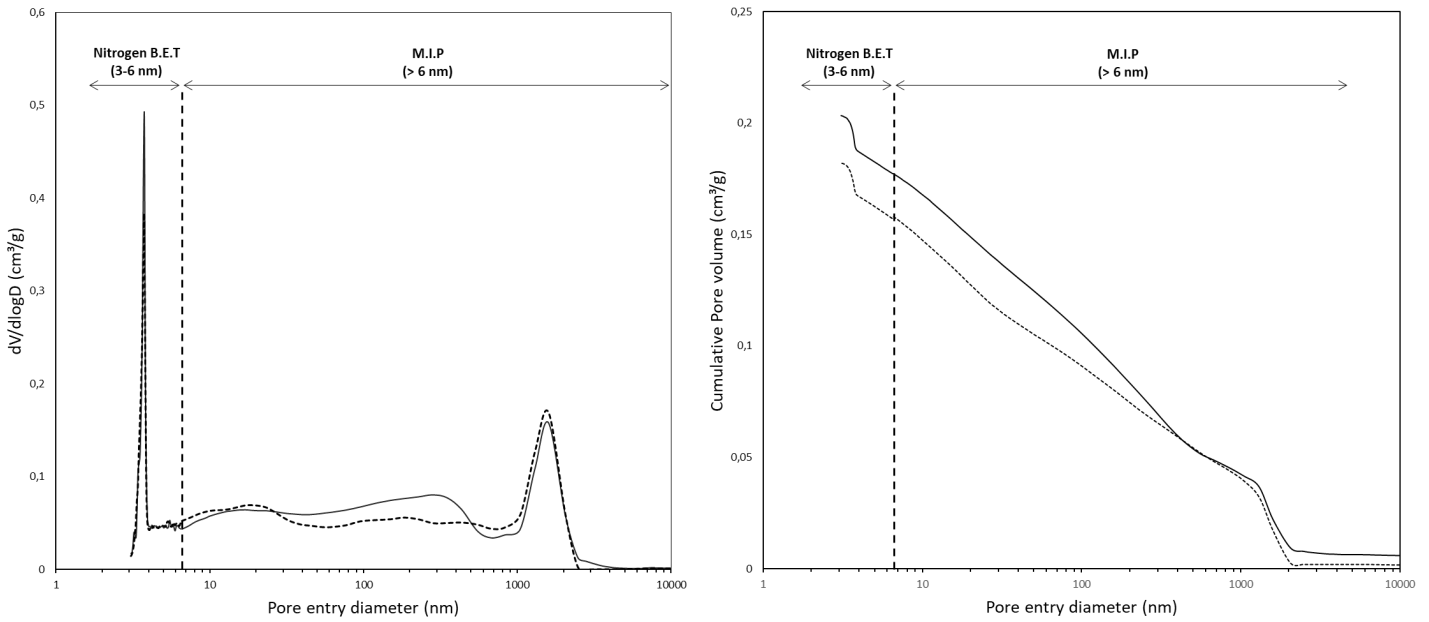


FIGURE 6. Couplage entre les résultats d'adsorption à l'azote et au mercure, influence d'une irradiation au jeune âge
 a) Distribution de taille de pore entre 3 et 10nm b) Volume poral cumulé entre 3 et 10nm

$$\tau_{H_2O\ perdu} = \frac{H_2O_{perdu}}{H_2O_{init.}} = \frac{n(H_2)_{produite}}{n(H_2O)_{init.}} \Leftrightarrow \tau_{H_2O\ perdu} = \frac{m_{H_2O\ init.} \times G_{H_2} \times DA}{\dot{M}_{H_2O}} \quad (1)$$

Avec **DA**, la dose absorbée en Gy/s, **G_{H₂}** le rendement primaire de l'hydrogène (4,5.10⁻⁸ mol/J) à 20 °C et en pH alcalin et **m_{H₂O} init.** la masse d'eau de gâché introduite en kg.

Pour l'instant, les mécanismes à l'origine de ce phénomène ne sont pas encore élucidés avec certitude, bien qu'ayant rigoureusement été réalisé, des biais expérimentaux dans les mesures ne sont pas à exclure compte tenu du nombre d'analyses réalisées et des techniques de préparation d'échantillon employées.

IV. CONCLUSION

Les différences mesurées entre les trois échantillons considérés dans cette étude se localisent principalement entre les échantillons ayant subi une température de cure différente. Les variations minéralogiques et microstructurales sur les échantillons non-irradiés sont semblables à la phénoménologie observée dans la littérature, exceptions faites des variations induites par l'inertie thermique de la cellule d'irradiation. Il n'est en effet observé aucune différence significative entre le matériau irradié et son analogue sain, sur la minéralogie et la structure du système. L'impact de l'irradiation sur une pâte de C₃S en cours d'hydratation pourrait ainsi se limiter à une élévation de la température de cure du matériau. Il est important de considérer ce facteur lorsque des échantillons irradiés sont comparés à des témoins. Aucun phénomène de séchage ni de carbonatation sous rayonnement n'a été décelé dans cette étude. Néanmoins, un impact de

l'irradiation a été identifié au travers d'analyses RMN et de mesures de porosimétrie. Une quantité moins importante d'eau liée au C-S-H a ainsi pu être mesurée, à laquelle s'ajoute une diminution de la porosité capillaire accessible. Des analyses supplémentaires sont en cours sur des pâtes de C₃S irradié au jeune-âge pour confirmer ces observations. Les phénomènes à l'origine de ces impacts pouvant être synchrones à la précipitation ou postérieurs à celle-ci, des investigations sur pâtes entièrement hydratées sont nécessaires pour confirmer l'effet du rayonnement sur l'hydratation.

REFERENCES

- Allen, A.O., Hochanadel, C.J., Ghormley, J.A., Davis, T.W., 1952. Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and γ -Radiation. *J. Phys. Chem.* 56, 575–586. <https://doi.org/10.1021/j150497a007>
- Atahan, H.N., Oktar, O.N., Taşdemir, M.A., 2009. Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. *Construction and Building Materials* 23, 1196–1200. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.08.011>
- BOUNIOU, P., 2021. Bétons de radioprotection. *Techniques de l'ingénieur Génie nucléaire*. <https://doi.org/10.51257/a-v2-bn3740>
- Burnham, S., Huang, L., Jevremovic, T., 2016. Examining the Effect of Gamma Radiation Exposure in Early Stage of Concrete Curing on its Strength and Long-Term Durability, in: Volume 5: Student Paper Competition. Presented at the 2016 24th International Conference on Nuclear Engineering, American Society of Mechanical Engineers, Charlotte, North Carolina, USA, p. V005T15A068. <https://doi.org/10.1115/ICONE24-60924>
- Chen, X., Wu, S., 2013. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 25th Anniversary Session for ACI 228 – Building on the Past for the Future of NDT of Concrete 38, 804–812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.058>
- Chlique, C., Lambertin, D., Galliez, K., Labed, V., Dannoux-Papin, A., Jobic, S., Deniard, P., Leoni, E., 2015. Effect of gamma irradiation on MnO₂/Ag₂O hydrogen getter. *Journal of Nuclear Materials* 458, 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.128>
- Dewitte, C., Bertron, A., Neji, M., Lacarrière, L., Dauzères, A., 2022. Chemical and Microstructural Properties of Designed Cohesive M-S-H Pastes. *Materials* 15, 547. <https://doi.org/10.3390/ma15020547>
- Diamond, S., 2000. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 30, 1517–1525. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00370-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00370-7)
- Gallucci, E., Zhang, X., Scrivener, K.L., 2013. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research* 53, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.008>
- Glinicki, M.A., Dąbrowski, M., Antolik, A., Dziedzic, K., Sikorin, S., Fateev, V., Povolansky, E., 2021. Gamma irradiation sensitivity of early hardening cement mortar. *Cement and Concrete Composites* 104327. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104327>
- Kangni-Foli, E., Poyet, S., Le Bescop, P., Charpentier, T., Bernachy-Barbé, F., Dauzères, A., L'Hôpital, E., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., 2021. Carbonation of model cement pastes: The mineralogical origin of microstructural changes and shrinkage. *Cement and Concrete Research* 144, 106446. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106446>

- Khmurovska, Y., Štemberk, P., Sikorin, S., Kaladkevich, Y., Pavalanski, E., Fatseyeu, V., 2018. THE EFFECT OF GAMMA-RAY IRRADIATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF EARLY-AGE CEMENT MORTAR. *CEJ* 27, 357–363.
<https://doi.org/10.14311/CEJ.2018.03.0028>
- Le Pape, Y., 2020. 3.18 - Radiation Effects in Concrete for Nuclear Systems, in: Konings, R.J.M., Stoller, R.E. (Eds.), *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 592–614. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11617-0>
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K., 2008a. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* 38, 848–860.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F.P., 2008b. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 38, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.017>
- Lothenbach, B., Winnefeld, F., Alder, C., Wieland, E., Lunk, P., 2007. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 37, 483–491. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.016>
- Maruyama, I., Kontani, O., Sawada, S., Sato, O., Igarashi, G., Takizawa, M., 2013. Evaluation of Irradiation Effects on Concrete Structure: Background and Preparation of Neutron Irradiation Test, in: *Volume 2: Reliability, Availability and Maintainability (RAM); Plant Systems, Structures, Components and Materials Issues; Simple and Combined Cycles; Advanced Energy Systems and Renewables (Wind, Solar and Geothermal); Energy Water Nexus; Thermal Hydraulics and CFD; Nuclear Plant Design, Licensing and Construction; Performance Testing and Performance Test Codes*. Presented at the ASME 2013 Power Conference, American Society of Mechanical Engineers, Boston, Massachusetts, USA, p. V002T07A003. <https://doi.org/10.1115/POWER2013-98114>
- Odler, I., Rößler, M., 1985. Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration. *Cement and Concrete Research* 15, 401–410. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90113-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90113-9)
- Parr, R.G., 1980. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, in: Fukui, K., Pullman, B. (Eds.), *Horizons of Quantum Chemistry*, Académie Internationale Des Sciences Moléculaires Quantiques / International Academy of Quantum Molecular Science. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 5–15. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2
- Roosz, C., Gaboreau, S., Grangeon, S., Prêt, D., Montouillout, V., Maubec, N., Ory, S., Blanc, P., Vieillard, P., Henocq, P., 2016. Distribution of Water in Synthetic Calcium Silicate Hydrates. *Langmuir* 32, 6794–6805. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00878>
- Walkley, B., Provis, J.L., 2019. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements. *Materials Today Advances* 1, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100007>
- Weiss, J., 1944. Radiochemistry of Aqueous Solutions. *Nature* 153, 748–750.
<https://doi.org/10.1038/153748a0>