

Modèle chemo-mécanique de carbonatation et de lixiviation du béton dans des conditions hydriques et thermiques variables

Layla IBRAHIM

LMDC, Université de Toulouse, INSA/UPS Génie Civil, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 04 France.

RESUME : Face aux enjeux environnementaux, les ingénieurs civils ont recours à des études axées sur la durabilité des structures afin de comprendre puis modéliser les différents mécanismes de dégradation du béton. Néanmoins, les modèles définis à l'échelle microscopique ou mésoscopique sont très souvent inadaptés aux calculs à l'échelle de la structure. Cet article présente un modèle thermo-hydro-chimique (THC) basé sur une stratégie multi-échelle, adaptable à l'échelle de la structure et au couplage avec un modèle poro-mécanique du béton et permettant de prévoir le comportement de structures soumises à la carbonatation et la lixiviation. Le modèle chimique intègre la minéralogie du ciment et estime son évolution au cours de la dégradation chimique. L'objectif de cette étude est d'améliorer l'efficacité des calculs pour permettre le couplage du modèle THC avec la mécanique (M) à l'échelle de la structure. L'accroissement d'efficacité numérique du modèle THCM s'appuie sur une méthodologie de « réduction de modèle ». L'équilibre thermodynamique des hydrates de ciment avec la solution de pores est considéré en ramenant la description du béton à quatre variables d'état principales intégrées dans un système de quatre équations bilans non linéaires. L'influence de la température sur la dégradation chimique est prise en compte à travers son impact sur l'équilibre thermodynamique des hydrates et sur la diffusion des espèces. Le modèle estime les différents types d'hydrates et la calcite auxquels sont liés le volume des pores, la quantité d'eau et les propriétés mécaniques. Le modèle a été implémenté dans un code aux éléments finis, et validé par comparaisons avec des résultats expérimentaux de la littérature.

Mots-clefs : Couplage chimie-mécanique, Equilibre thermodynamique, Température, Eléments finis, Dégradation chimique.

I. INTRODUCTION

Les grandes structures de génie civil telles que les ponts, les tunnels, les barrages, sont conçues pour résister à diverses charges naturelles ou provoquées par l'activité humaine. La durabilité de ces structures pour des longues périodes est devenue un axe central de plus en plus développé en génie civil. A long terme, la dégradation chimique de ces structures ne se limite pas à quelques centimètres, mais peut s'étendre sur une plus grande échelle, affectant alors son fonctionnement structurel. Cependant, la caractérisation expérimentale du comportement mécanique résiduel à long terme sous dégradation chimique nécessite un temps considérable. Pour pallier ce problème, les approches de modélisation et de simulation numérique offrent la possibilité de projeter sur de très longues périodes le comportement chimique induit par la dégradation et son effet sur le comportement mécanique structurel. La pertinence de ces modélisations réside dans leur capacité

à s'adapter de façon automatique à une certaine diversité de matériaux, pour cela ils doivent considérer la composition et la minéralogie de différents bétons. Dans cet article, nous présentons un modèle de dégradation chimique du béton non armé, applicable à l'échelle de la structure et couplant deux phénomènes de dégradation chimique : la carbonatation et la lixiviation, cela en prenant compte les conditions thermiques et hydriques. Ce modèle chimique a été élaboré en vue de son couplage avec un modèle mécanique basé sur la théorie de l'homogénéisation. Les effets de ces dégradations chimiques sur le comportement mécanique sont distincts : la lixiviation entraîne une diminution des propriétés de la pâte de ciment hydratée (Le Bellégo et al., 2003; Ulm et al., 2002), tandis que la carbonatation augmente ces propriétés en raison de conversion d'hydrates en calcite (Takla, 2010). Ainsi, un modèle d'homogénéisation du béton capable de décrire ces deux effets dans un même calcul basé sur la chimie est essentiel pour avoir une compréhension de ces interactions complexes. Ce travail a été accompli dans le cadre d'un projet européen dédié à l'étude des centres de stockage de déchets radioactifs, le projet « EURAD-MAGIC », visant à favoriser la collaboration entre des laboratoires effectuant des essais expérimentaux sur la dégradation chimique des matériaux et d'autres laboratoires se consacrant à la modélisation de ces aspects à différentes échelles. Notre laboratoire s'occupe de la modélisation chemo-mécanique à l'échelle de la structure et à très long terme (plusieurs milliers d'année pour les tunnels d'entreposage des déchets radioactifs en raison de la durée de demi-vie de ces déchets). Le scénario d'altération par lixiviation et carbonatation est celui induit par le contexte géologique et d'exploitation des tunnels Cigéo de l'Andra.

II. REPRESENTATION DU MODELE THERMO-HYDRO CHIMIQUE

La modélisation de dégradations chimiques des matériaux cimentaire a été développée depuis plusieurs décennies par les modèles géochimiques sont couplés à des modèles de transport pour faire des modèles de transport réactif. Ces modèles de transports réactifs considèrent les différentes espèces chimiques se trouvant dans la solution interstitielle ou dans la phase solide par autant d'équations de conservation qu'il y a d'espèces chimiques. Les échanges avec le solide sont basés sur l'équilibre thermodynamique des espèces (Jacques et al., 2011; Patel et al., 2021; Wilson et al., 2018) qui sont des équations fortement non linéaires. Cela rend difficile l'application de ces modèles à des grandes structures et à fortiori la réalisation de simulations sur de longues périodes (Seigneur et al., 2020). Pour contourner ces difficultés, d'autres auteurs utilisent des approches de modélisation à l'échelle macroscopique, ils considèrent la dégradation chimique du béton comme un processus holistique au niveau structurel du matériau (Phung et al., 2016; Wang et al., 2021). Ces modèles classiques sont généralement développés pour étudier des cas spécifiques dans lesquels le matériau est fixe, et ils ne prennent en compte les équilibres chimiques que de façon globale sans adaptation automatique à différents types de matériaux. Toutefois, il est essentiel de disposer d'un modèle adaptable à la minéralogie prenant en compte l'effet de la température et les équilibres thermodynamiques. Le défis du modèle THCM présenté dans cet article consiste à le rendre adaptable à une certaine gamme de minéralogies, tout en accroissant ses performances numériques par rapport aux modèles géochimiques classiques en utilisant la technique de réduction de modèle basée sur la limitation du nombre de variables.

Le modèle THC développé est décrit par une approche de réduction de modèle revenant à ne considérer que deux variables d'états principales pour gérer la chimie (CO_2 en phase liquide, Ca^{2+} en phase liquide) associées à W_L la quantité d'eau et T la température, formant ainsi quatre équations de conservation. Les hypothèses de cette réduction reposent sur des considérations physiques. Au niveau de la carbonatation, l'hypothèse d'équilibre instantané entre le gaz et le liquide permet de réduire en une seule variable qui est la quantité totale de dioxyde de carbone en solution en utilisant la loi de Henry et la loi des gaz parfaits, ce qui s'exprime par l'équation (1). Ce choix permet de prédire la carbonatation dans un environnement atmosphérique mais aussi saturé comme c'est le cas pour le milieu géologique environnant les tunnels de l'Andra. La lixiviation des hydrates libère des espèces ioniques différentes, or pour réduire le nombre de ces variables à gérer, deux hypothèses principales ont été formulées. La première est l'hypothèse physique d'équilibre instantané entre les phases dissoutes et solides (la vitesse de réaction solide-liquide étant, dans le cas d'une lixiviation, très grande par rapport à celle de diffusion des espèces), la seconde est que le calcium étant l'élément principal de la matrice cimentaire, l'équilibre thermodynamique des hydrates peut être approximé avec seulement le calcium en solution (Adenot, 1992). Le calcium en solution a donc été choisi comme variable d'état pour gérer la lixiviation des hydrates, ce qui correspond à l'équation (2). Les deux équations (3) et (4), de l'eau et de température sont nécessaires afin de coupler le modèle chimique à la variation de l'état hydrique et thermique du matériau. La calcite, la porosité et le degré de saturation sont considérés comme des variables internes ainsi que les phases solides de la pâte. Les équations présentées ci-dessous sont obtenues à partir des équations de conservation combinée aux hypothèses de réduction de modèle précédentes.

$$\begin{aligned} [\phi \cdot S_L + K_H(T)\phi(1 - S_L)] \frac{\partial \text{CO}_{2L}}{\partial t} + \text{div} \left[-(D_{eq \text{CO}_{2T}}(\phi, S_L, T)) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \text{CO}_{2L} \right] \\ = S_{\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_{2L}} - \text{CO}_{2L} \left(\frac{\partial \phi \cdot S_L}{\partial t} + K_H(T) \cdot \frac{\partial \phi \cdot (1 - S_L)}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

CO_{2L} est la concentration totale du CO_2 en phase liquide [mol/m^3], ϕ est la porosité, S_L le degré de saturation, $K_H(T) = \frac{1}{R \cdot T \cdot H_{\text{CO}_2(T)}}$ avec $H_{\text{CO}_2(T)}$ le coefficient de Henry, $D_{eq \text{CO}_{2T}}(\phi, S_L, T)$ le coefficient de diffusion équivalent [$\text{m}^2 \cdot \text{s}$]. $S_{\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_{2L}}$ est la consommation du dioxyde de carbone due à la précipitation de la calcite [$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$].

$$\left(\phi \cdot S_L + \frac{\partial \text{Cas}}{\partial \text{Ca}^{2+}} \right) \frac{\partial \text{Ca}^{2+}}{\partial t} + \text{div} \left[-D_{\text{Ca}^{2+}}(\phi, S_L, T) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \text{Ca}^{2+} \right] = S_{\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+}} - \text{Ca}^{2+} \cdot \frac{\partial \phi \cdot S_L}{\partial t} \quad (2)$$

Ca^{2+} est la concentration du calcium en solution [mol/m^3], $D_{\text{Ca}^{2+}}(\phi, S_L, T)$ le coefficient de diffusion effective, $S_{\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+}}$ est la source due à la précipitation de la calcite et l'apports du calcium au décalcification

$$\frac{\partial W_L}{\partial t} + \text{div} \left[-D_{W_L}(\phi, S_L, T) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} W_L \right] = S_{W_b} \quad (3)$$

W_L est teneur en eau en $\left[\frac{\text{m}^3 \text{ d'eau}}{\text{m}^3 \text{ de béton}} \right]$, $D_{W_L}(\phi, S_L, T)$ le coefficient de diffusion, S_{W_b} décrit la quantité d'eau libérée par la dissolution des hydrates.

$$\rho_c \cdot C_c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div} \left[-\lambda_c \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T \right] = 0 \quad (4)$$

T est la température exprimée en kelvins, ρ_c est la masse volumique du béton [kg/m^3], C_c la capacité thermique spécifique du béton [$J/kg \cdot K$] et λ_c la conductivité du béton [$J/s \cdot m \cdot K$]

La modélisation de lixiviation est basée sur la modélisation de l'équilibre entre le calcium en solution et le calcium solide par une courbe d'équilibre solide-liquide. Le fait d'introduire l'effet d'échanges solides-liquide, terme $\partial C_{as}/\partial Ca^{2+}$ dans la capacité de l'équation (2), peut conduire à des instabilités numériques si cette courbe n'est pas à dérivée continue. Par conséquent, dans ce modèle, la modélisation de l'équilibre solide-liquide doit être non seulement adaptable à la minéralogie mais aussi continue, dérivable et inversible. La principale originalité de ce modèle est d'utiliser des fonctions de distributions des phases solides en fonction de la concentration du calcium en solution pour satisfaire toutes les conditions précédentes. Ces fonctions supposent la dissolution de chaque hydrate d'une façon analytique en prenant en compte l'effet de la température sur les équilibres thermodynamiques de chacun d'eux (Adenot, 1992; Tognazzi, 1998). Ces fonctions supposent la dissolution progressive des hydrates en fonction de la concentration du calcium en solution. Pour chaque hydrate, une fonction élémentaire $f_{H_j}(Ca^{2+})$, présentée dans l'équation (5), est paramétrée en fonction de la concentration de calcium en équilibre de cet hydrate à une température donnée $[Ca_{eq(T)}^{2+}]_{H_j}$. La concentration d'équilibre est calculé par un système d'équation basé sur la thermodynamique. m_j est un paramètre contrôlant la progressivité de la dissolution, il doit être calé pour chaque famille d'hydrates en se basant sur des points expérimentaux de la littérature. Par exemple pour les silicates de calcium hydraté (CSH), la progressivité de la fonction permet de considérer la variété des rapports calcium/silicium sans entrer dans le détail, mais en respectant la stœchiométrie globale des CSH.

$$f_{H_j}(Ca^{2+}) = 1 - \exp \left[\frac{-1}{m_j} \left(\frac{[Ca^{2+}]}{\left(\frac{1}{m_j \cdot \ln(2)} \right)^{1/m_j} \cdot [Ca_{eq(T)}^{2+}]_{H_j}} \right)^{m_j} \right] \quad (5)$$

A titre d'illustration, les courbes de dissolution de la portlandite sont représentées dans la Figure 1 pour trois températures différentes. En augmentant la température la courbe se décale vers la gauche en raison de la diminution de la concentration du calcium en solution correspondant à l'équilibre de la portlandite (Lothenbach et al., 2008; Peycelon et al., 2006). La forme de cette fonction évite la dissolution brutale des hydrates. Physiquement, pour la portlandite, cet effet reproduit l'effet de l'accessibilité progressive au site de la réaction (Bes, 2019), il est en effet impossible de dissoudre toute la portlandite sans affecter certains CSH qui isole certains grains de portlandite. Outre cet aspect d'accessibilité, la progressivité de la fonction facilite également le traitement numérique en délocalisant les fronts de dissolution, qui deviennent moins abrupts que dans les codes géochimiques. Cette fonction $f_{H_j}(Ca^{2+})$ varie entre 0 et 1, elle indique la proportion de quantités résiduels dans la phase en fonction de la concentration en calcium en solution.

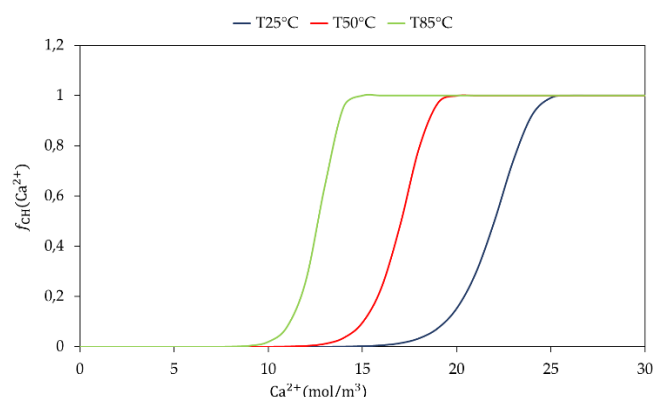


Figure 1: Courbes élémentaires de la dissolution de la portlandite (CH) à trois températures (25°C, 50°C, 85°C) en utilisant la fonction de distribution $f_{CH}(Ca^{2+})$ de l'équation (5)

Afin d'obtenir la variation du calcium solide total en fonction du calcium en solution pour l'équation (2), les fonctions élémentaires de chaque hydrate sont multipliées par les quantités maximales de calcium solide dans chaque hydrate pour l'état non dégradé et du degré d'hydratation, qui ne dépend que de la composition chimique du ciment. Par conséquent, le type de ciment est pris en compte automatiquement et la courbe du calcium solide total est obtenue en additionnant les courbes élémentaires de chaque hydrate. La Figure 2 représente la courbe d'équilibre total pour deux types de ciment un CEMI et un CEMV, à la température de 25°C. On peut constater l'absence de Portlandite dans le CEMV, et la plus grande proportion d'Hexahydrates.

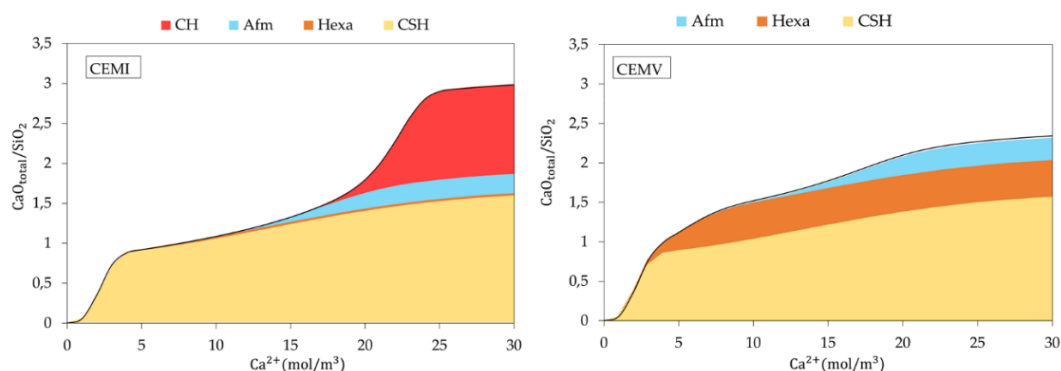


Figure 2: Courbes d'équilibre thermodynamique pour CEMI et CEMV à 25°C (CH : Portlandite, Afm : Monosulfoaluminate de calcium, Hexa : Hyexahydrate, CSH silicate de calcium hydraté avec une teneur maximale de calcium de 1,65 fois la teneur en silicate)

III. PREDICTION DES PROPRIETES MECANQUES EN FONCTION DE L'ETAT CHIMIQUE

La pâte de ciment est composée de grains de ciment anhydres, d'hydrates et de vides. Lors de la décalcification, les volumes des phases solides décroissent et le volumes des vides augmentent. Cela engendre une diminution des propriétés mécaniques de la pâte (Gerard, 1996; Sellier et al.,

2011; Ulm et al., 2002) . Par contre, du fait de la carbonatation, une nouvelle phase solide précipite, la calcite. Certains auteurs (Chang and Chen, 2005; Ghorbanbeigi et al., 2016; Urbanas et al., 2016) ont pu démontrer que la précipitation de la calcite augmente la rigidité du béton. Les propriétés mécaniques de la pâte varient donc en fonction de son état chimique. Pour considérer ces deux aspects, le schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka a été choisi pour déterminer le module d'élasticité de la pâte de ciment dégradé (Mori and Tanaka, 1973). Ce schéma est adapté à la fois à la dissolution des hydrates et la formation de la calcite.

$$\begin{cases} K_{hom} = \left(k_m + \frac{4}{3} \mu_m \sum_{i=1}^n c_i \frac{k_i - k_m}{k_i + \frac{4}{3} \mu_m} \right) \left(1 - \sum_{i=1}^n c_i \frac{k_i - k_m}{k_i + \frac{4}{3} \mu_m} \right)^{-1} \\ \mu_{hom} = \left(\mu_m + f_m \sum_{i=1}^n c_i \frac{\mu_i - \mu_m}{\mu_i + f_m} \right) \left(1 - \sum_{i=1}^n c_i \frac{\mu_i - \mu_m}{\mu_i + f_m} \right)^{-1} \end{cases} \quad (6)$$

$$f_m = \frac{\mu_m(9k_m + 8\mu_m)}{6(k_m + 2\mu_m)}$$

Les modules de compressibilité et de cisaillement élastiques de la pâte de ciment (K_{phom}, μ_{phom}) sont déterminés par l'équation (6). A ce niveau d'homogénéisation la matrice est le CSH solide défini par ces propriétés k_m et μ_m . Les inclusions ($i=1 \dots 5$) sont les anhydres, la portlandite (CH), les aluminates (Afm, Aft, Hexa), la porosité totale et la calcite. Chacun a ses modules k_i et μ_i connus grâce à des essais de nanoindentation (Ulm et al., 2002). Ce schéma considère les fractions volumiques des inclusions c_i déterminées par le modèle chimique qui calcule les volumes des phases solides et la porosité en fonction de l'état chimique décrit précédemment (les phases solides et la porosité étant variables internes du modèles). Ensuite, les propriétés homogènes du béton sont déterminées en utilisant le schéma de Mori-Tanaka à un deuxième niveau (Figure 3), où la matrice représente la pâte de ciment homogénéisée au premier niveau et les inclusions sont le sable et les granulats.

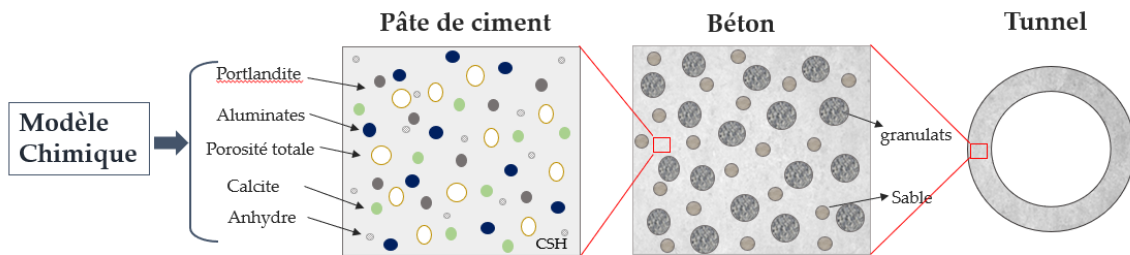


Figure 3 : Schéma du modèle multi-échelle THCM développé pour l'étude de la durabilité de tunnels en béton de stockage des déchets radioactifs.

IV. APPLICATIONS DU MODELE

A. Essai de lixiviation en température

L'essai de lixiviation du calcium réalisé par (Peycelon et al., 2006) sur des échantillons de pâte de ciment CEMI a été modélisé en condition saturée et à différentes températures (25°C, 50°C et 85°C). Les données d'entrée du modèle sont : la minéralogie du ciment, rapport E/C, température maximale, degré de saturation. Les équations (1),(2),(3) et (4) du modèle sont résolues à l'aide d'une approche itérative par la méthode classique des éléments finis et un schéma implicite pour le temps et l'espace. La quantité de calcium libérée a été mesurée expérimentalement et comparée aux résultats des simulations numériques à différentes températures (Figure 4). Les résultats numériques sont cohérents avec les résultats expérimentaux. L'effet de la température est bien reproduit, la quantité de calcium lixivié augmente avec la température. Une validation plus complète du modèle chimique pour la lixiviation et la carbonatation est disponible dans (Ibrahim et al., 2024).

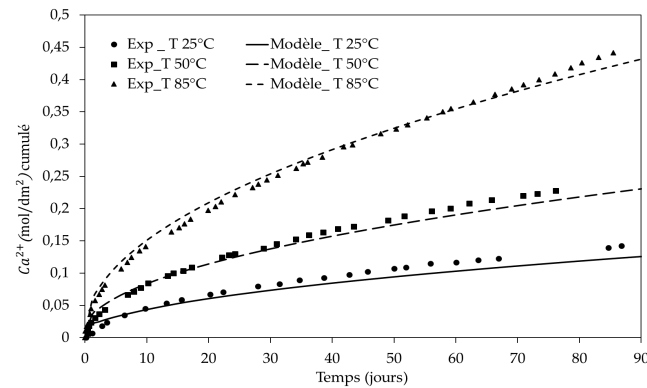


Figure 4: Comparaison des résultats expérimentaux de (Peycelon et al., 2006) avec les résultats numériques de calcium cumulé en fonction du temps, à différentes températures.

La Figure 5 montre les profils simulés à trois échéances successives de la porosité et les profils du calcium solide total dans la matrice du ciment en cours de décalcification à 25°C. Les profils de porosité montrent l'influence de la lixiviation du calcium sur la microstructure. L'augmentation de la porosité est due à la dissolution des hydrates, en particulier de la portlandite. Les profils de calcium en phase solide mettent en évidence les zones où la décalcification est la plus importante.

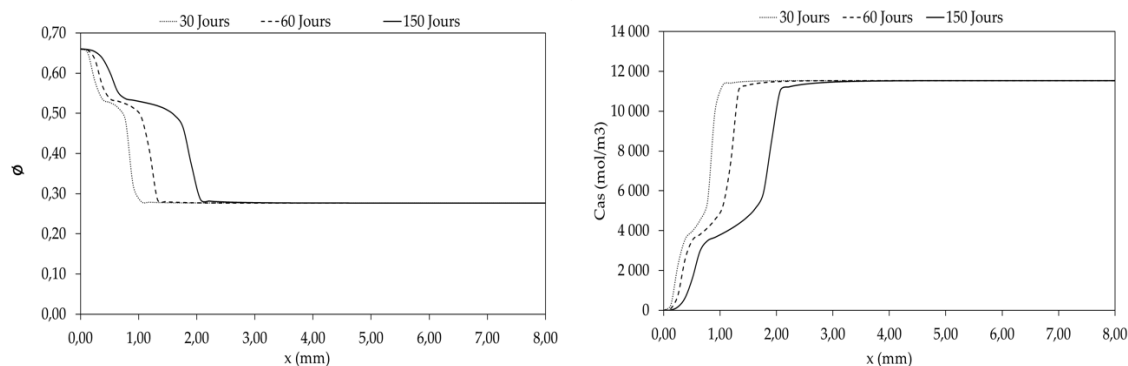


Figure 5: Simulation des profils du porosité et les profils du calcium solide total à différentes dates de d calcifications   25 C, l'abscisse correspond à la distance par rapport au bord de l'échantillon en contact avec le bain de conservation des échantillons maintenu à pH 7

La caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux dégradés peut être réalisée soit par des essais de micro dureté, soit sur des matériaux entièrement dégradés, soit par une analyse inverse sur échantillons partiellement dégradés. La Figure 6 présente une comparaison entre le modèle d'homog n sation de la pâte et un test de micro dureté réalisé par (Dan se, 1997). Le schéma d'homog n sation élastique choisi permet de prédire de façon relativement réaliste les propriétés élastiques du matériel en fonction de sa composition chimique.

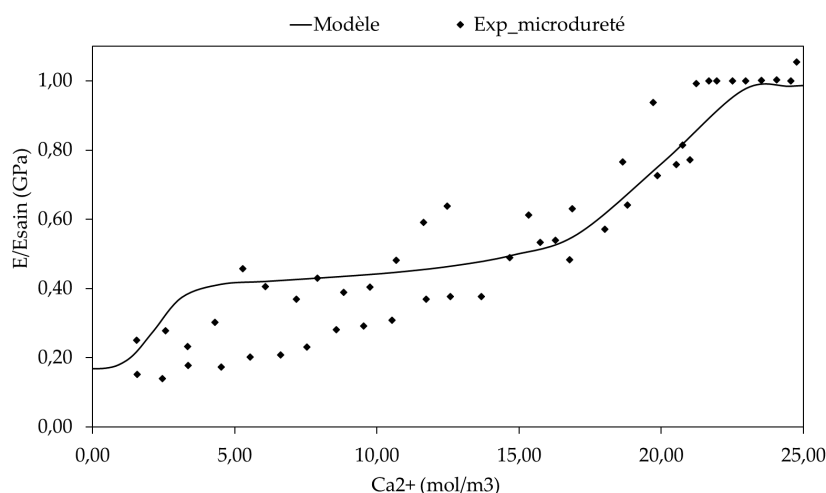


Figure 6 : Calcul du module de Young de la pâte en fonction du calcium en solution prédite par le schéma d'homog n sation de Mori-Tanaka et comparé aux points expérimentaux d'essai de micro dureté de (Dan se, 1997)

B. Application au calcul d'un tunnel

Ce modèle THCM a été appliqué pour modéliser un tunnel de stockage de déchets nucléaires MA-VL (moyenne activité vie longue). Ce tunnel est à 500m de profondeur, il subit la carbonatation atmosphérique à l'intrados et une décalcification couplée à une carbonatation liquide à l'extrados due au contact avec l'eau du milieu géologique saturé. Les figures ci-dessous représentent les calculs après un million d'années de dégradation chimique sur le profil de 0.5 m d'épaisseur d'un

voussoir en béton. Une légère augmentation du module de Young est remarquée du côté du tunnel exposé à la carbonatation en raison de la précipitation de calcite de ce côté-là. Tandis que de l'autre côté du voussoir, en contact avec le sol, le module de Young diminue suite à la dissolution des hydrates (Figure 7).

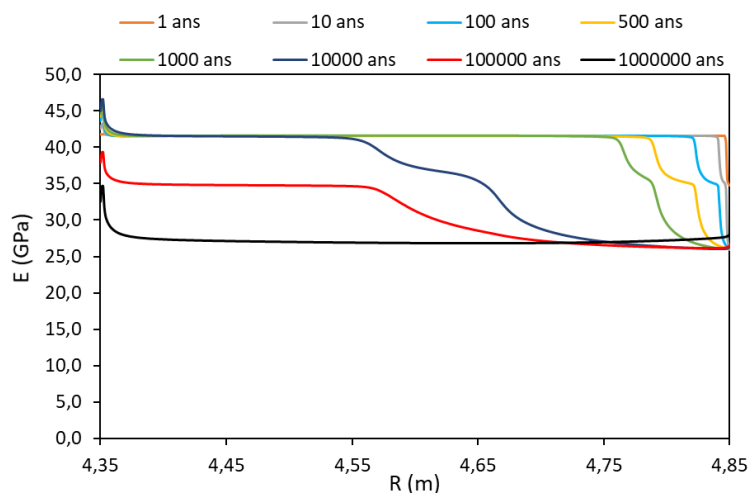


Figure 7: Prédiction de l'évolution du module de Young du béton d'un voussoir du tunnel à différents temps de dégradation chimique

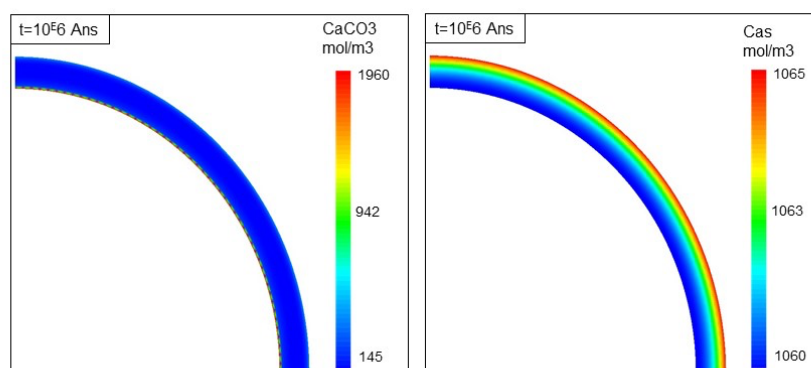


Figure 8: Champs de calcite précipitée et de calcium solide total à 1 000 000 ans, projeté sur le maillage destiné au calcul mécanique du tunnel de l'Andra

V. CONCLUSION

Le modèle thermo-hydro-chemo-mécanique (THCM) présenté dans cet article, permet de coupler la lixiviation du calcium et la carbonatation de la pâte de ciment. Une loi d'évolution a été développée pour décrire à la fois l'équilibre thermodynamique des hydrates du ciment avec la solution poreuse, en prenant en compte la variété minéralogie du ciment, l'effet de la température et la dissolution progressive des hydrates. Les équations de ce modèle ont été implémentées dans le code aux éléments finis Cast3M. Ce modèle permet de prédire les variations de porosité, du degré de saturation, de la quantité d'hydrates résiduels, ainsi que celles de la profondeur de carbonatation

et de la lixiviation du calcium. Un schéma d'homogénéisation mécanique utilise les volumes des phases calculées par le modèle chimique, il permet de prédire les propriétés élastiques du béton à chaque étape de dégradation. L'intérêt de ce modèle est qu'il est adaptable pour modéliser différentes structures, différents types de ciments et il est utilisable pour faire des prédictions sur des longues périodes pour un coût numérique raisonnable comparé aux codes géochimiques classiques. Ce modèle sera utilisé par la suite dans un contexte poro-mécanique pour le calcul de la tenue mécanique à très long terme des tunnels de l'Andra.

REFERENCES

- Adenot, F., 1992. Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment.
- Bes, T., 2019. Etude du comportement des bétons Bas-pH sous sollicitations chimiques.
- Chang, C.-F., Chen, J.-W., 2005. Strength and Elastic Modulus of Carbonated Concrete. *MJ* 102, 315–321. <https://doi.org/10.14359/14710>
- Danèse, S., 1997. Etude du couplage fissuration-dégradation chimique des bétons : fissure modèle sur pâte de ciment. Projet de fin d'études, ENSAIS, Strasbourg, France, 57p.
- Gerard, B., 1996. Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs 403.
- Ghorbanbeigi, H., Shen, W., Yurtdas, I., Shao, J., 2016. A micromechanics-based model for concrete materials subjected to carbonation. *Num Anal Meth Geomechanics* 40, 1203–1218. <https://doi.org/10.1002/nag.2479>
- Ibrahim, L., Lacrière, L., Vidal, T., Sellier, A., 2024. Model reduction for reactive transport in transient thermo-hydro conditions. *A soumettre*.
- Jacques, D., Simunek, J., Jirka, Mallants, D., Van Genuchten, M., Yu, Li, 2011. A coupled reactive transport model for contaminant leaching from cementitious waste matrices accounting for solid phase alterations.
- Le Bellégo, C., Pijaudier-Cabot, G., Gérard, B., Dubé, J.-F., Molez, L., 2003. Coupled Mechanical and Chemical Damage in Calcium Leached Cementitious Structures. *J. Eng. Mech.* 129, 333–341. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(2003\)129:3\(333\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(2003)129:3(333))
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F.P., 2008. 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>
- Mori, T., Tanaka, K., 1973. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica* 21, 571–574.
- Patel, R.A., Churakov, S.V., Prasianakis, N.I., 2021. A multi-level pore scale reactive transport model for the investigation of combined leaching and carbonation of cement paste. *Cement and Concrete Composites* 115, 103831. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103831>
- Peycelon, H., Blanc, C., Mazoin, C., 2006. Long-term behaviour of concrete Influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification/hydrolysis) in saturated conditions. *Revue européenne de génie civil* 10, 1107–1125. <https://doi.org/10.3166/regc.10.1107-1125>
- Phung, Q.T., Maes, N., Jacques, D., De Schutter, G., Ye, G., Perko, J., 2016. Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport. *Construction and Building Materials* 114, 333–351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.191>

- Seigneur, N., Kangni-Foli, E., Lagneau, V., Dauzères, A., Poyet, S., Bescop, P.L., 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, 105966. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105966>
- Sellier, A., Buffo-Lacarrière, L., Gonnouni, M.E., Bourbon, X., 2011. Behavior of HPC nuclear waste disposal structures in leaching environment. *Nuclear Engineering and Design* 241, 402–414. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.11.002>
- Takla, I., 2010. Comportement Thermo-Hydro-Mécanique d'un ciment pétrolier sous l'effet du CO₂. Ph.D. thesis, Université de Lille 1 246.
- Tognazzi, C., 1998. Couplage fissuration - dégradation chimique.
- Ulm, F.-J., Heukamp, F.H., Germaine, J.T., 2002. Residual design strength of cement-based materials for nuclear waste storage systems. *Nuclear Engineering and Design* 211, 51–60.
- Urbonas, L., Leno, V., Heinz, D., 2016. Effect of carbonation in supercritical CO₂ on the properties of hardened cement paste of different alkalinity. *Construction and Building Materials* 123, 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.040>
- Wang, P., Mo, R., Zhou, X., Xu, J., Jin, Z., Zhao, T., 2021. A chemo-thermo-damage-transport model for concrete subjected to combined chloride-sulfate attack considering the effect of calcium leaching. *Construction and Building Materials* 306, 124918.
- Wilson, J.C., Benbow, S., Metcalfe, R., 2018. Reactive transport modelling of a cement backfill for radioactive waste disposal. *Cement and Concrete Research* 111, 81–93.