
Détermination expérimentale du coefficient de diffusion du CO₂ gazeux des matériaux cimentaires

K. Namoulniara, Ph. Turcry, A. Aït-Mokhtar

Université de La Rochelle - CNRS, LaSIE UMR7356, Av. M. Crépeau, 17042 La Rochelle cedex1

philippe.turcry@univ-lr.fr

dnamou01@univ-lr.fr

karim.ait-mokhtar@univ-lr.fr

RÉSUMÉ. Deux phénomènes doivent être pris en compte a minima pour modéliser la carbonatation des matériaux cimentaires : les réactions de carbonatation des hydrates et la diffusion du CO₂ gazeux. Ce dernier phénomène est prépondérant car beaucoup plus lent que les réactions chimiques, souvent supposées instantanées. Dans la littérature, le coefficient de diffusion est déduit de relations empiriques déterminées à l'origine pour des bétons au ciment Portland. Dans le cas de bétons « modernes » à forte substitution du clinker par des additions minérales, l'expression du coefficient doit être différente car ces matériaux possèdent une structure poreuse bien différente de celle des bétons « classiques ». Pour évaluer cet a priori, un dispositif de mesure du coefficient de diffusion du CO₂ a été développé. La détermination de cette propriété de transfert est réalisée en régime non permanent, par analyse inverse et résolution numérique de la loi de Fick. Le protocole de mesure a été validé, partiellement, en montrant la non influence de la concentration en amont. Une campagne expérimentale a été menée ensuite, sur pâtes de ciment, pour évaluer l'influence sur le coefficient de diffusion de paramètres tels que la porosité, la nature du liant, le degré de saturation et une carbonatation accélérée. Non carbonatées, les pâtes avec un dosage élevé de laitier de haut fourneau sont beaucoup moins diffusives que les pâtes au ciment Portland. Une fois carbonatées, les pâtes au laitier se révèlent en revanche beaucoup plus diffusives. Bien qu'elle provoque une diminution de porosité, la carbonatation rend a priori la structure poreuse de ces pâtes plus grossières. D'autres études seront nécessaires pour confirmer ces résultats dans le cas de la carbonatation naturelle.

MOTS-CLÉS : coefficient de diffusion, carbonatation, laitier de haut fourneau

ABSTRACT. Most models of concrete carbonation are based on two input parameters: the carbonation kinetics of cement hydrates and the CO₂ diffusion coefficient. The latter should be the most crucial parameter since the diffusion process is much slower than the chemical reactions. The CO₂ diffusion coefficient is usually deduced from empirical relationships determined from tests on mixtures made of Portland cement. In the case of modern concrete, i.e. with high content of mineral additions, the diffusion coefficient should be a priori different from that of Portland cement concrete. In order to better understand the effect of composition on CO₂ diffusion coefficient, a device was developed to measure this material property. The proposed procedure was evaluated through tests carried out on samples of fully dried cement pastes. The paper presents the developed device and the study of the influence of several parameters (pressure, CO₂ concentration, material composition, water saturation degree, accelerated carbonation). Pastes containing blast furnace slag were found less diffusive than those made with only Portland cement, when non-carbonated. However, in the case of accelerated carbonation, the opposite result was found. More investigations are needed to confirm this tendency in the case of natural carbonation.

KEYWORDS: Diffusion coefficient, carbonation, blast furnace slag.

1. Introduction

L'analyse du cycle de vie du matériau « béton » montre que son impact sur l'environnement provient principalement de la production du clinker [HAB, 09]. Une solution pour réduire l'impact du béton consiste donc à diminuer son dosage en clinker en le substituant par des additions minérales. Les bétons ainsi formulés ne doivent néanmoins pas présenter des performances altérées vis-à-vis des phénomènes contrôlant la durabilité des ouvrages, comme la carbonatation [ROZ, 09].

Younsi et al. ont évalué le risque de carbonatation de bétons à forts taux de substitution du clinker par des additions minérales [YOU, 11]. Pour des conditions de cure prolongée sous eau, les bétons contenant un laitier de haut fourneau présentent une durabilité potentiellement équivalente à celle de bétons respectant les prescriptions de la norme NF EN 206-1. Cependant, ce résultat a été obtenu au moyen d'essais de carbonatation accélérée dont la pertinence est régulièrement remise en question [TUR, 14].

Une autre façon d'évaluer la performance du béton est de modéliser le processus de carbonatation afin de prédire le comportement à long terme. La plupart des modèles de la littérature sont en accord sur deux phénomènes essentiels à la modélisation de la carbonatation : les réactions de carbonatation des hydrates et la diffusion du CO_2 gazeux. Dans le cas de la carbonatation en conditions naturelles, la diffusion doit être le phénomène crucial, car beaucoup plus lent que les réactions chimiques qui sont souvent supposées quasi-instantanées.

Dans les modèles de carbonatation de la littérature, le coefficient de diffusion du CO_2 est déduit de relations empiriques dont la plus récurrente est celle déterminée expérimentalement par Papadakis et al. [PAP, 91], exprimant le coefficient en fonction de la porosité et de l'humidité relative ambiante. Thiery et al. [THI, 07] en ont déduit une expression en fonction du degré de saturation en eau.

Dans le cas des matériaux contenant des additions minérales, l'expression du coefficient de diffusion, en fonction du degré de saturation et de la porosité, est a priori différente de celle du béton au ciment Portland. En effet, des additions telles que les laitiers de haut fourneau modifient la structure poreuse, ce qui doit affecter les propriétés de transfert.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons développé un dispositif qui permet la mesure du coefficient de diffusion du CO_2 dans les pâtes de ciment. Nous avons opté pour une détermination du coefficient de diffusion en régime non permanent, par analyse inverse, basée sur la résolution numérique de la seconde loi de Fick.

Dans cet article est présenté le dispositif expérimental développé et sa validation expérimentale, puis l'étude de l'influence de paramètres sur le coefficient de diffusion tels que la porosité, la nature du liant, le degré de saturation et la carbonatation. L'ensemble du programme expérimental a été effectué sur des pâtes formulées avec un ciment Portland CEM I et un laitier de haut fourneau pour des différents rapports eau/liant.

2. Mesure du coefficient de diffusion

2.1. Dispositif expérimental

Le banc expérimental schématisé sur la figure 1a a été développé dans le but de déterminer le coefficient de diffusion effectif du CO_2 en régime non permanent. Le cœur du dispositif est une cellule de diffusion composée de deux compartiments (figure 1b), amont et aval, qui sont respectivement pourvus d'un filetage et d'un taraudage permettant leur assemblage par vissage. Le vissage présente un avantage pour l'étanchéité du système par le fait qu'il permet d'appliquer une pression uniformément répartie sur deux anneaux en caoutchouc de 5 mm d'épaisseur placés de part et d'autre de l'échantillon testé.

Les corps d'épreuve insérés dans la cellule sont de forme cylindrique, de diamètre d'environ 30 mm. Leur épaisseur peut varier de 4 à 10 mm. Pour une diffusion unidimensionnelle, un anneau de résine à prise rapide est moulé sur la paroi cylindrique de l'échantillon laissant libres les faces planes à la diffusion (figure 1b).

2.2. Protocole de mesure

Au début de l'essai, le dioxyde de carbone est injecté à faible débit dans le compartiment amont. Ce dernier est relié à un bulleur qui sert à évacuer le gaz et à maintenir la pression en amont à la pression atmosphérique. Un manomètre permet de contrôler cette pression. Il est primordial d'éviter toutes surpressions qui pourraient

générer un flux convectif en plus du flux diffusif. La figure 2 illustre le problème : une surpression en amont de quelques millibars peut modifier sensiblement le flux de gaz en aval. Les surpressions peuvent être créées en augmentant la hauteur d'eau dans le bulleur. Pour éviter toute surpression, une hauteur inférieure à 2 mm a été adoptée.

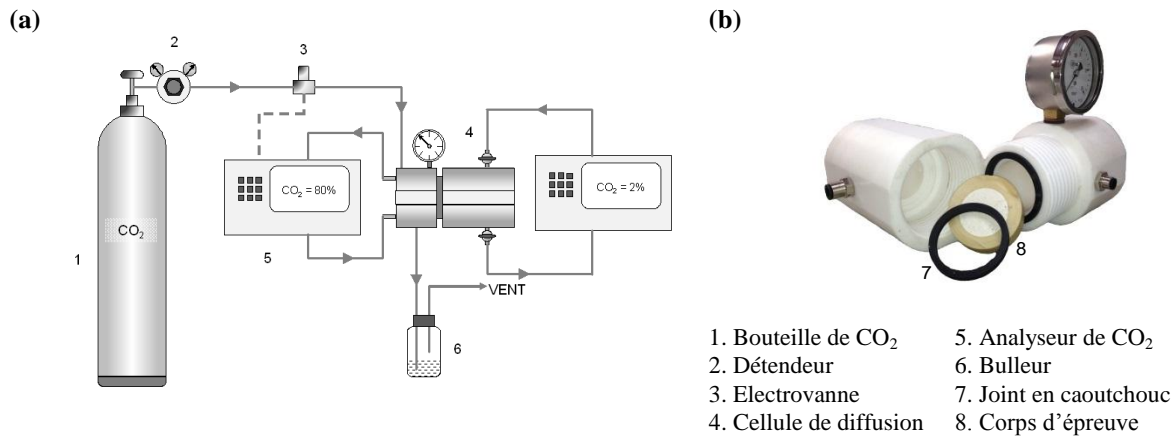


Figure 1. Dispositif de mesure du coefficient de diffusion : (a) ensemble du banc de mesure schématisé et (b) compartiments de la cellule de diffusion et corps d'épreuve.

La concentration en CO₂ en amont (C_{up}) est maintenue constante. Un analyseur de gaz (Siemens Ultramat) mesure en continu cette concentration et la règle grâce à l'électrovanne faisant la liaison entre la bouteille de CO₂ et le compartiment.

Sous l'effet du gradient de concentration, le dioxyde de carbone diffuse du compartiment amont à travers l'échantillon vers le compartiment aval. Après une durée d'essai donnée (t_i), la concentration en CO₂ en aval (C_{down}) est déterminée à l'aide d'un analyseur de gaz fonctionnant en circuit fermé (figure 1a). Après ouverture des vannes situées sur le compartiment aval, le gaz est prélevé par pompage par l'analyseur. Il en résulte une inévitable dilution dans le circuit de mesure : la concentration indiquée par l'analyseur (C_{mes}) est inférieure à la concentration en aval. Un étalonnage de la mesure a donc été réalisé au préalable permettant d'exprimer C_{down} en fonction de C_{mes} .

La concentration en aval n'est mesurée que ponctuellement. Ce type de protocole a été préféré à une mesure en continu qui aurait nécessité un pompage permanent du gaz par l'analyseur et aurait créé une mise en dépression du compartiment aval. De plus, une fois la mesure effectuée à t_i , l'essai est arrêté et l'échantillon retiré de la cellule de diffusion. L'essai est recommencé après une durée d'au moins $2*t_i$ pour une autre durée t_{i+1} . Au final, la détermination du coefficient de diffusion passe par l'acquisition de plusieurs couples ($t_i, C_{down}/C_{up}$).

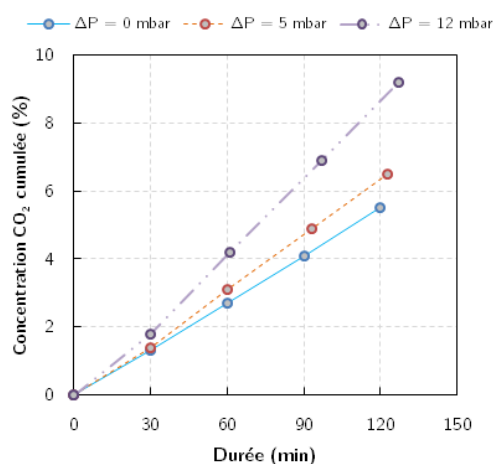


Figure 2. Effet d'une surpression en amont ΔP sur l'évolution de la concentration mesurée en aval.

2.3. Détermination du coefficient de diffusion

Pour déterminer le coefficient de diffusion du CO₂ (D), nous utilisons une analyse inverse avec deux hypothèses. D'abord, le flux de gaz est supposé contrôlé par la Seconde Loi de Fick (équation 1). Ensuite, le coefficient de diffusion est supposé ne pas dépendre de la concentration en amont.

$$\varphi \partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad [1]$$

où C est la concentration en x; φ est la porosité de l'échantillon et D le coefficient de diffusion.

Pour une valeur donnée de D, l'équation 1 est résolue avec la méthode des différences finies. Des conditions de Dirichlet sont utilisées aux limites. En amont, la concentration est prise égale à 1. En aval, la concentration, initialement nulle, est prise constante sur un pas de temps et recalculée à la fin de ce dernier pour prendre en compte l'augmentation de la concentration dans le volume du compartiment aval. L'augmentation est calculée en considérant le flux diffusif dû au gradient de concentration en aval de l'échantillon.

Une comparaison est faite entre la concentration en aval ainsi calculée et la concentration relative C_{down}/C_{up} obtenue expérimentalement, à l'aide de l'erreur calculée comme suit :

$$\varepsilon = \sum [C_{down}(t_i)/C_{up} - C(D, t_i)]^2 \quad [3]$$

où $C_{down}(t_i)/C_{up}$ est la concentration relative mesurée à t_i et $C(D, t_i)$ est la concentration calculée à t_i pour un coefficient D. Le coefficient de diffusion du matériau est déterminé par minimisation de l'erreur ε .

La figure 3 donne l'exemple de résultats expérimentaux dans le cas d'une pâte de ciment, comparés à la solution obtenue par calcul pour un coefficient de diffusion minimisant l'erreur ε . Cet exemple montre aussi l'absence d'influence de la concentration en amont sur l'évolution de C_{down}/C_{up} .

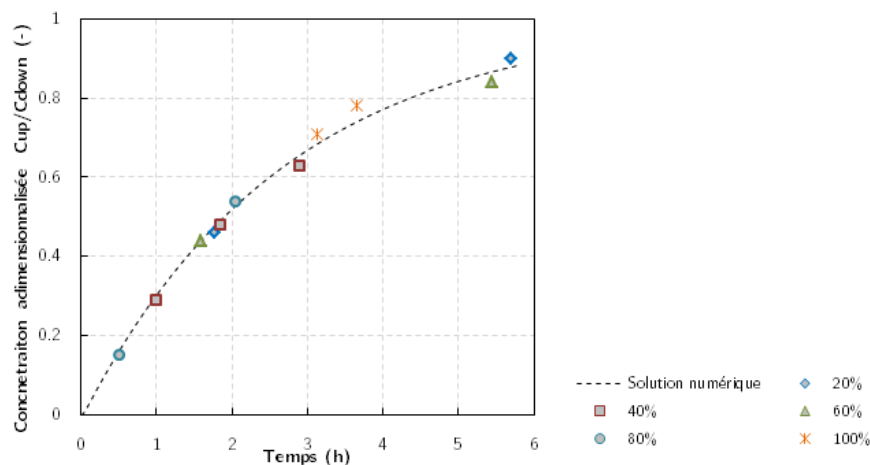


Figure 3. Evolution de la concentration relative en aval (C_{down}/C_{up}) pour différentes concentrations en CO₂ en amont (C_{up} de 20 à 100%) obtenue expérimentalement et par calcul (pâte de ciment).

3. Application du protocole à l'étude de pâtes de ciment

3.1. Matériaux étudiés

Une campagne de détermination de coefficients de diffusion a été menée sur cinq compositions de pâte de ciment. Trois d'entre elles, de rapports massiques eau/ciment 0,30 ; 0,40 et 0,50, désignées respectivement C3, C4 et C5, ont été confectionnées avec un ciment Portland CEM I 52,5 N (Lafarge, La Couronne, France). Deux autres pâtes, nommées L3 et L5, ont été fabriquées avec un liant obtenu en mélangeant le ciment Portland et un laitier de haut fourneau (Ecocem, Moerdijk, Pays-Bas). Ce liant, déjà étudié dans [YOU, 11], comporte 25% de ciment et 75% de laitier (dosages massiques). Les pâtes L3 et L5 ont un rapport massique eau/liant respectivement de 0,32 et 0,53 (ce qui correspond aux rapports volumiques eau/liant des pâtes C3 et C5).

Après malaxage, les pâtes C3, C4 et L3 ont été placées dans des moules prismatiques 4x4x16 cm puis démoulées à 24 heures et conservées en conditions endogènes pendant 2 mois. Les prismes ont ensuite été découpés par sciage en échantillons de 1 cm d'épaisseur et de moins de 4 cm de côté (les parties haute et basse

ont été enlevées). Ces échantillons ont été conservés sous eau pendant 18 mois à $20\pm 2^\circ\text{C}$. A l'issue de cette cure « idéale », des disques de diamètre d'environ 3 cm ont été obtenus par carottage des prismes.

Un autre protocole de fabrication a été utilisé pour les pâtes de plus fort rapport eau/liant, C5 et L5. Après malaxage et introduction dans des moules cylindriques de diamètre 3 cm et de hauteur 4 cm, les pâtes ont été mises en rotation pendant 12 heures, à environ 2 tours par min, pour éviter toute sédimentation du liant. Après une conservation en conditions endogènes de 1 mois à $20\pm 2^\circ\text{C}$, les cylindres ont été sciés pour obtenir des disques de 1 cm d'épaisseur et 3 cm de diamètre.

Pour tester le dispositif de diffusion, des essais ont également été réalisés sur cinq échantillons de pierre calcaire. Ces dernières ont été prélevées par carottage dans un ouvrage ancien de la Ville de Rochefort (forme de radoub datant du 18^e siècle) et caractérisées dans une étude précédente. La porosité de ces échantillons va de 10 à 25%. Comme pour les pâtes de ciment, les échantillons testés sont des disques de 3 cm de diamètre et 1 cm d'épaisseur. Les résultats sur ces pierres sont utilisés dans la suite à titre de comparaison.

3.2. Méthodes

Le coefficient de diffusion des pâtes a été mesuré à l'aide du protocole décrit précédemment (section 2). Avant la mesure du coefficient, les disques ont été saturés sous vide. Leur masse a été mesurée après saturation, ainsi que leur volume par pesée hydrostatique. Une partie des disques a été ensuite séchée en étuve à 105°C jusqu'à masse constante. De la sorte, la porosité des disques a pu être déterminée, selon la norme NF EN 1845-9. Une autre partie des disques a été étuvée à 45°C jusqu'à masse constante. Ce protocole d'étuvage a permis d'obtenir un second état hydrique. Précisons que seules les pâtes C3, C4 et L3 ont subi le séchage à 45°C .

Pour étudier l'influence de la carbonatation sur le coefficient de diffusion, des disques ont subi une carbonatation accélérée en enceinte. Les disques ont d'abord été étuvés à 45°C pour diminuer suffisamment leur degré de saturation en eau. Dans le cas des pâtes C5 et L5, ce traitement thermique a duré 2 jours. Dans le cas des pâtes C3, C4 et L3, un autre protocole a été utilisé car un séchage directement en étuve a été jugé trop sévère ; la carbonatation nécessite un degré de saturation minimal qui n'aurait a priori pas été atteint pour ces pâtes [TUR, 14]. Les disques C3, C4 et L3 ont donc été placés à 45°C dans des dessiccateurs à une humidité relative HR d'environ 50% (maintenue par une solution saline). Dans l'enceinte de carbonatation, tous les disques ont été soumis à une concentration en CO_2 de 50%, conforme à la norme XP P18-458, à 53,5% HR et 20°C . Un suivi de masse a été réalisé pour s'assurer de la carbonatation « complète » des échantillons. Avant la mesure du coefficient de diffusion, les disques carbonatés ont été étuvés à 105°C jusqu'à masse constante.

Pour chaque type de préconditionnement (étuvage à 105°C ou 45°C , carbonatation ou non), au moins trois disques ont été testés. La résine qui sert à étanchéifier leur périphérie n'a été coulée qu'à l'issue du préconditionnement. Pendant l'essai de diffusion, entre chaque période de mesure des couples (t_i , $C_{\text{down}}/C_{\text{up}}$), les disques ont été conservés dans un dessiccateur contenant du gel de silice. De plus, la masse de l'échantillon a été déterminée avant et après chaque mesure afin d'évaluer l'évolution éventuelle de son état hydrique (ou de sa carbonatation) pendant l'essai.

L'isotherme de désorption de vapeur d'eau à 20°C a été mesurée pour chaque pâte étudiée. Pour cela, un suivi de masse a été fait pour des échantillons de pâtes durcies (de quelques grammes) placés dans des dessiccateurs maintenus à différentes HR par des solutions salines. La teneur en eau à l'équilibre a été obtenue pour une durée de plus d'un an pour certaines HR.

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Porosité accessible à l'eau

La figure 3 donne la porosité des différentes pâtes étudiées. On observe l'influence attendue du rapport eau/liant puisque, pour un même liant, la porosité augmente avec celui-ci. La plus grande porosité des pâtes C5 et L5 s'explique aussi par leur âge moins avancé que dans le cas des autres pâtes (1 mois contre 18 mois). Pour un même rapport volumique eau/liant, les pâtes contenant le laitier présentent une porosité plus élevée que celle des pâtes au ciment Portland seul, ce qui est confirmée dans la littérature, e.g. [AUR, 14].

La carbonatation des pâtes a pour effet de faire nettement chuter la porosité. Ce phénomène est souvent associé au colmatage des pores dû à l'augmentation de la phase solide. Notons que la chute de porosité est plus faible pour les pâtes au laitier et la pâte au faible rapport eau/ciment (C3). Cette différence de comportement

provient a priori de différences dans les variations de volume molaire consécutives à la carbonatation des hydrates (notamment les CSH) entre les liants [AUR, 14].

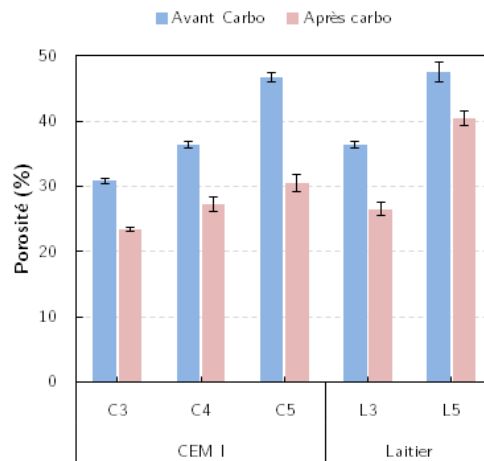


Figure 3. Porosité accessible à l'eau des pâtes étudiées, avant et après carbonatation accélérée.

3.3.2. Influence de la porosité et de la nature du matériau

Pour un même matériau (pierre calcaire, pâte « CEMI » ou « Laitier »), le coefficient de diffusion du CO_2 se corrèle assez bien à la porosité comme le montre la figure 4. Notons que la porosité et le coefficient de diffusion ont été mesurés sur des matériaux étuvés à 105°C , température qui peut altérer la microstructure. Pour une même porosité, deux matériaux peuvent en revanche présenter des coefficients très différents. Le cas de la pierre calcaire illustre bien cet état de fait : bien que beaucoup moins poreux, les échantillons de pierre ont des coefficients de diffusion égaux voire beaucoup plus élevés que ceux des pâtes. Il est intéressant de constater aussi que les pâtes au laitier présentent un coefficient de diffusion plus faible que les pâtes au ciment CEMI.

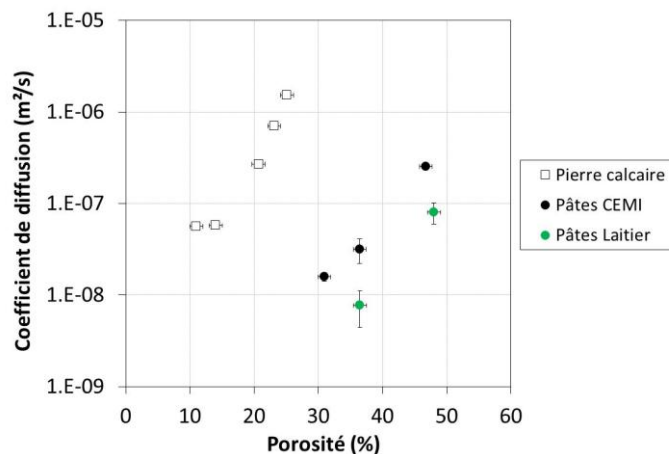


Figure 4. Coefficient de diffusion du CO_2 des échantillons de pierre calcaire et des pâtes étudiées (non carbonatées et étuvées à 105°C) en fonction de la porosité.

Les différences de coefficient de diffusion pour des matériaux présentant la même porosité sont à relier aux différences de la structure poreuse. Les pâtes contenant des laitiers sont connues pour avoir des microstructures plus fines que celles des pâtes au ciment Portland. La figure 5 donne l'exemple des isothermes de désorption de vapeur d'eau de pâtes ayant la même porosité, C4 et L3, qui témoigne de la différence de distribution poreuse des deux matériaux. Sur la même figure a été tracée l'isotherme d'une pierre calcaire testée ici qui illustre aussi sa porosité beaucoup plus grossière que celle des pâtes de ciment.

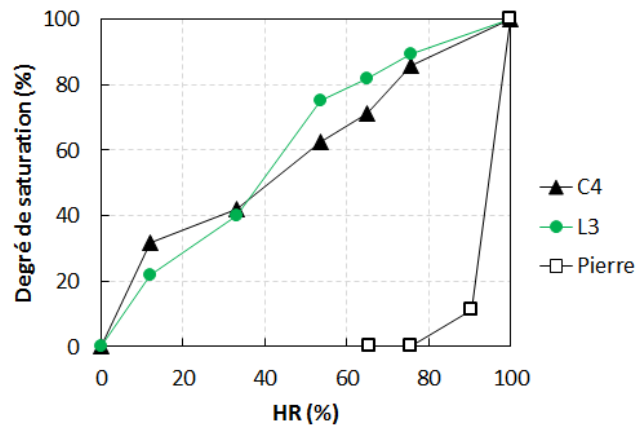


Figure 5. Isothermes de désorption de vapeur d'eau des pâtes C4 et L3 et d'une pierre calcaire.

3.3.3. Influence de degré de saturation

Le coefficient de diffusion d'un gaz dépend fortement du degré de saturation en eau, qui conditionne l'espace laissé libre à la diffusion dans la porosité [BOH, 13]. Etuvées à 45°C, les pâtes étudiées ont donc un coefficient de diffusion plus faible que lorsqu'elles sont séchées à 105°C (figure 6). Les degrés de saturation obtenus à 45°C sont donnés sur la figure 7. Il n'y a pas de corrélation directe entre ceux-ci et les coefficients. La pâte L3 a le plus faible degré de saturation mais aussi le plus faible coefficient de diffusion. Les pâtes C3 et C4 ont des coefficients proches en moyenne malgré la différence de degré de saturation et de porosité. Soulignons que les résultats dans le cas du préconditionnement à 45°C sont beaucoup plus dispersés que pour celui à 105°C.

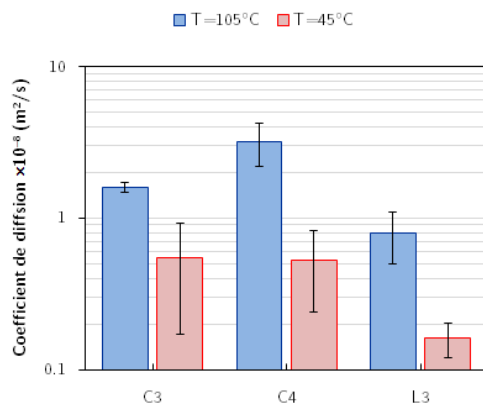


Figure 6. Influence du préconditionnement thermique sur le coefficient de diffusion.

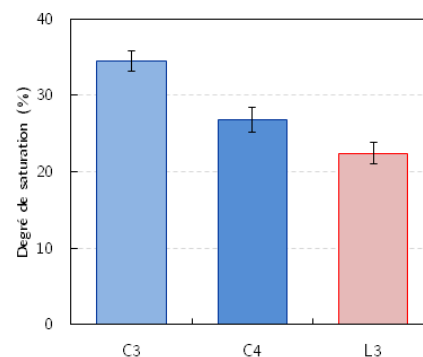


Figure 7. Degré de saturation moyen des pâtes après prétraitement en étuve à 45°C.

3.3.4. Influence de la carbonatation

La carbonatation réduit fortement la porosité de toutes les pâtes étudiées, comme montré précédemment. Cependant, son effet sur le coefficient de diffusion est tout autre. Seul le cas de la pâte C5 est cohérent avec la diminution de porosité car son coefficient diminue également. Pour les autres pâtes, on observe aucune modification (pâte C4) ou, a contrario, une nette augmentation du coefficient (C3, L3 et L5). Le colmatage partiel de la porosité ne résulte donc pas dans une réduction systématique de la diffusion. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas d'autres propriétés de transfert. Citons l'augmentation de perméabilité à l'eau montrée par Auroy [AUR, 14] ou l'augmentation de coefficient de diffusion des ions chlorures observées par Ngala et al. [NGA, 97].

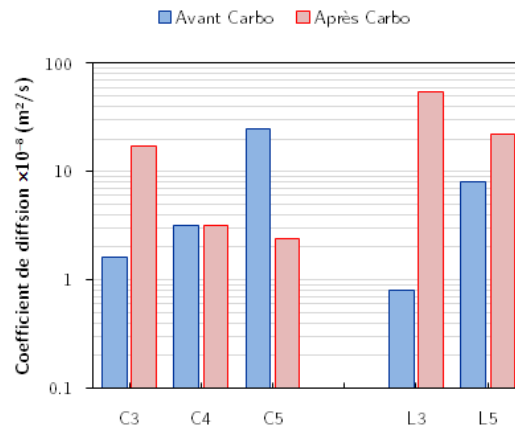


Figure 9. Influence de la carbonatation accélérée sur le coefficient de diffusion des pâtes étudiées.

4. Conclusion

Un dispositif expérimental a été développé pour la mesure du coefficient de diffusion du CO₂, donnée indispensable pour la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires. Le dispositif a été validé, en partie, en montrant le caractère diffusif du phénomène mesuré, non dépendant de la concentration en CO₂ imposée en amont.

Le protocole a été appliqué à l'étude de différentes pâtes de ciment, carbonatées ou non, étuvées à 105°C ou 45°C. Notre étude montre une influence significative de la nature du liant étudié. Non carbonatées, les pâtes avec un dosage élevé de laitier de haut fourneau sont beaucoup moins diffusives que les pâtes au ciment Portland. En revanche, une fois carbonatées, les pâtes au laitier se révèlent beaucoup plus diffusives. Bien qu'elle provoque une diminution de porosité, la carbonatation rend a priori la structure poreuse de ces pâtes plus grossières. Nos résultats sont bien sûr à confirmer dans le cas d'une carbonatation « naturelle » et pour d'autres états hydriques.

5. Bibliographie

- [AUR, 14] M. Auroy, Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires, Thèse de l'Université Paris-Est, 2014.
- [BOH, 13] C. Boher, F. Frizon, S. Lorente, F. Bart, Influence of the pore network on hydrogen diffusion through blended cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, 37, 2013, 30-36.
- [HAB, 09] G. Habert, N. Roussel, Study of two concrete mix-design strategies to reach carbon mitigation objectives, *Cement and Concrete Composite*, 31 (6), 2009, 397-402.
- [NGA, 97] V.T. Ngala, C.L. Page, Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 27, 1997, 995-1007.
- [PAP, 91] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI Materials Journal*, 88 (2), 1991, 186-196.
- [ROZ, 09] E. Rozière, A. Loukili, F. Cussigh, A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation, *Construction and Building Materials*, 23(1), 2009, 190-199.
- [THI, 07] M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, G. Platret, Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research*, 37 (7), 2007, 1047-1058
- [TUR, 14] Ph. Turcry, L. Nelfia, A. Younsi, A. Aït-Mokhtar, Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning, *Cement and Concrete Research*, 57, 2014, 70-78.
- [YOU, 11] A. Younsi, Ph. Turcry, E. Rozière, A. Aït-Mokhtar, A. Loukili, Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content, *Cement and Concrete Composites*, 33 (10), 2011, 993-1000.