

Université de Limoges

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)**

Institut de Recherche sur les Céramiques IRCER

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par
Halima ABJAGHOU

Le 17 décembre 2020

**BRITER : valorisation des déchets de bois pour
l'amélioration des performances ThERmiques des
BRiques de terre cuite**

Thèse dirigée par J. BOURRET, C. PEYRATOUT, D. SMITH et N. TESSIER-DOYEN

JURY :

Président du jury

Mme Agnès SMITH, Professeur des universités, institut de recherche IRCER, Université de Limoges

Rapporteurs

Mme Djamila BAHLOUL-HOURLIER, directeur de recherche, laboratoire IEMN, Université de Lille

Mme Nathalie GODIN, Maître de conférences-HDR, laboratoire MATEIS, INSA Lyon

Examineurs

M. Ange NZIHOU, Professeur des universités, Ecole des Mines d'Albi

Mme Julie BOURRET, Maître de conférences, institut de recherche IRCER, Université de Limoges

Mme Claire PEYRATOUT, Professeur des universités, institut de recherche IRCER, Université de Limoges

Invités

M. Arnold LACANILAO, Manager service céramique, CTMNC-Clamart

M. Vincent QUINT, Institut technologique FCBA-Champs sur Marne

M. David SMITH, Professeur, institut de recherche IRCER, Université de Limoges

M. Nicolas TESSIER-DOYEN, Maître de conférences, institut de recherche IRCER, Université de Limoges

M. Jérôme VICENTE, Maître de conférences, Aix-Marseille Université



Je dédie ce modeste travail, accompagné d'un profond amour et d'une immense gratitude

A la mémoire de mon très cher papa Moulay Ali ABJAGHOU

en preuve de reconnaissance de la part d'une fille

qui a toujours prié pour le salut de son âme.

Que Dieu le tout puissant lui accorde sa miséricorde.

A ma très chère maman Fatima QASSOUH

Qu'elle trouve ici l'expression de ma considération, affection,

amour ainsi que le fruit de ses sacrifices en tant que veuve.

A mes deux chères sœurs Kenza et Meriam

Qui m'ont toujours soutenue et encouragée

pendant toutes ces années d'études.

A tous les membres de ma famille et tous ceux qui me sont chers

Halima

« Chaque bonne réalisation, grande ou petite, connaît ses périodes de corvée et de triomphe, un début, un combat et une victoire »

Gandhi

Remerciements

C'est avec un grand plaisir que je réserve ces quelques lignes pour remercier toutes les personnes ayant pu contribuer au lancement tout comme au bon déroulement de ces travaux de recherche dans le cadre du projet BRITER.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Mme Claire PEYRATOUT, pour m'avoir encadrée, en tant que directrice de thèse, pendant ces trois années. Je tiens à la remercier pour sa disponibilité, sa sympathie, ses encouragements, ainsi que pour toutes les connaissances scientifiques et conseils qu'elle a su me transmettre au fil du temps. Je tiens autant à exprimer ma profonde gratitude à mon équipe encadrante de l'IRCER, Mme Julie BOURRET, M. David SMITH et M. Nicolas TESSIER-DOYEN de m'avoir encadrée et orientée pour mener à bout ce travail de thèse. Mes remerciements s'adressent également à mes co-encadrants du projet BRITER au CTMNC et l'Institut Technologique FCBA, M. Arnold LACANILAO et M. Vincent QUINT. Je les remercie pour leur disponibilité et pour les conseils dont ils m'ont fait bénéficier.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres de mon jury de thèse et à Mme Agnès SMITH, ayant accepté d'en être la présidente. Je remercie tout autant Mesdames Djamila BAHLOUL-HOURLIER et Nathalie GODIN d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit et prêté attention à mon travail. La version finale de ce mémoire a bénéficié de leur lecture très attentive et de leurs remarques précieuses.

J'associe à ces remerciements d'autres acteurs de la recherche académique. Je remercie ici M. Ange NZIHOU d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail et de juger mes travaux de recherche ainsi que M. Jérôme VICENTE pour sa participation, ses explications et les expériences menées pour la réalisation des analyses par tomographie X.

Je tiens aussi à remercier le personnel administratif et technique de l'IRCER pour leur aide. J'adresse ainsi mes remerciements à toutes les personnes croisées durant mon modeste parcours à l'IRCER et en particulier mes collègues et amis ayant rendu ces trois années agréables.

Je réserve ces dernières lignes pour remercier encore une fois ma famille, ma mère et mes deux sœurs pour leur présence, malgré la distance, et surtout une pensée particulière à la famille BOUCHNAFA, Mohamed, Fatima et Imane, qui m'ont apportée beaucoup de soutien et d'aide durant toutes mes années d'études à Limoges.

Enfin, je n'oublie pas de remercier le Tremplin Carnot MECD et la région Nouvelle-Aquitaine qui ont financé mes travaux de thèse.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	19
Chapitre I. Etude bibliographique	21
I.1. Introduction.....	21
I.2. Briques de terre cuite allégées.....	21
I.3. Les matériaux céramiques poreux	23
I.3.1. Techniques de fabrication des céramiques poreuses	23
I.3.1.1. Imprégnation de matrices polymériques.....	23
I.3.1.2. Méthode sacrificielle.....	24
I.3.1.3. Préparation de mousses	24
I.3.1.4. Technique du coulage/congélation.....	24
I.3.1.5. Fabrication additive 3D	24
I.3.2. Avantages et inconvénients des différentes techniques de fabrication des céramiques poreuses	26
I.3.3. Travaux antérieurs utilisant la méthode sacrificielle	28
I.4. Les minéraux argileux.....	28
I.4.1. Minéralogie des argiles.....	28
I.4.2. Principaux minéraux argileux.....	29
I.4.3. Eléments dégraissants	30
I.5. Eléments porosants	32
I.5.1. Le bois dans les éléments d'ameublement	32
I.5.1.1. Le bois massif	33
I.5.1.2. Les panneaux de particules	33
I.5.1.3. Les panneaux de fibres.....	33
I.5.1.4. Les panneaux de contreplaqué	33
I.6. Grandeurs caractéristiques des briques et les méthodes d'évaluation	34
I.6.1. Propriétés thermiques	34
I.6.1.1. Techniques de mesure de la conductivité thermique.....	34
I.6.1.1.1. La méthode du Hot Disk	34
I.6.1.1.2. La méthode du fluxmètre	35
I.6.1.1.3. La méthode Flash Laser	35
I.6.1.2. Outils de prédiction de la conductivité thermique effective de matériaux poreux	37
I.6.1.2.1. Modèles d'inclusions isolées.....	38
I.6.1.2.2. Modèles des phases interconnectées.....	40
I.6.2. Propriétés mécaniques	40
I.6.2.1. Méthodes de mesure des propriétés mécaniques	41
I.6.2.1.1. Essai de compression.....	41
I.6.2.1.2. Essai de flexion	41
I.7. Conclusion.....	42
Chapitre II. Présentation des matières premières.....	43
II.1. Introduction	43
II.2. Matières premières	43
II.2.1. Mélanges argileux (MA).....	43
II.2.1.1. Caractérisations physiques	43
II.2.1.1.1. Teneur en eau MA.....	43

II.2.1.1.2. Masse volumique absolue MA	43
II.2.1.1.3. Surface spécifique (BET)	44
II.2.1.2. Plasticité	45
II.2.1.3. Analyse granulométrique.....	46
II.2.1.4. Composition chimique et minéralogique	47
II.2.1.5. Analyse thermique (ATG-DSC)	49
II.2.1.6. Observation microscopique par MEB du MA	51
II.2.2. Déchets d'ameublement (DEA)	52
II.2.2.1. Réduction granulométrique des DEA	53
II.2.2.2. Caractérisation chimique élémentaire	56
II.2.2.3. Analyse thermique des DEA	57
II.2.2.4. Masses volumiques des DEA.....	58
II.2.2.5. Observations microscopiques par MEB des DEA.....	59
II.2.3. Copeaux de bois au Rabot (CBR)	60
II.2.3.1. Réduction granulométrique des CBR	61
II.2.3.2. Décomposition thermique des CBR800-1	62
II.2.3.3. Observation microscopique MEB des CBR800-1	62
II.3. Conclusion	64
Chapitre III. Elaboration, mise en forme, traitements thermiques et caractérisations des formulations MA/DEA	65
III.1. Introduction	65
III.2. Préparation et mise en forme des formulations MA/DEA.....	65
III.2.1. Préparation des pâtes MA/DEA	67
III.2.2. Mise en forme des formulations MA/DEA	68
III.2.3. Traitements thermiques des formulations MA/DEA.....	69
III.3. Méthodes de caractérisation	70
III.3.1. Analyses physico-chimiques et microstructurales	70
III.3.1.1. Perte de masse	70
III.3.1.2. Retrait dimensionnel	70
III.3.1.3. Microscopie optique	71
III.3.1.4. Taux de porosité	71
III.3.1.5. Distribution de la taille des pores : porosimétrie au mercure	72
III.3.1.6. Tomographie X	74
III.3.2. Propriétés thermiques	76
III.3.3. Propriétés mécaniques	77
III.3.3.1. Essais de flexion 3 points.....	78
III.3.3.2. Essais de compression uniaxiale	78
III.4. Résultats et discussion	79
III.4.1. Effet du type et du taux d'incorporation du DEA	79
III.4.1.1. Caractéristiques physiques	79
III.4.1.1.1. Perte de masse	79
III.4.1.1.2. Retrait dimensionnel.....	80
III.4.1.1.3. Microscopie optique.....	82
III.4.1.1.4. Taux de porosité.....	83
III.4.1.1.5. Distribution de la taille des pores	84
III.4.1.1.6. Tomographie X.....	87
III.4.1.1.6.1. Prétraitements d'images : choix du seuil, nettoyage des images et ROI.....	88

III.4.1.1.6.2. Caractéristiques microstructurales	92
III.4.1.1.6.2.1. Porosité cumulée	92
III.4.1.1.6.2.2. Granulométrie de la phase porale	92
III.4.1.1.6.2.3. Orientation des pores : tortuosité, anisotropie du milieu et quantification de l'orientation	94
III.4.1.2. Propriétés thermiques	96
III.4.1.2.1. Prédiction de la conductivité thermique effective	98
III.4.1.3. Propriétés mécaniques.....	100
III.4.2. Effet du dispositif d'extrusion sur les propriétés des formulations	102
III.4.2.1. Caractérisations physiques	103
III.4.2.1.1. Taux de porosité	103
III.4.2.1.2. Distribution de la taille des pores	103
III.4.2.1.3. Propriétés thermiques.....	104
III.4.2.1.4. Propriétés mécaniques	105
III.5. Conclusion	107
Chapitre IV. Etude énergétique et environnementale de la cuisson des formulations MA/DEA	109
IV.1. Introduction.....	109
IV.2. Bilan énergétique de la cuisson des formulations MA/DEA.....	110
IV.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	110
IV.2.2. Résultats et discussions.....	110
IV.2.2.1. Analyse DSC des formulations MA/DEA.....	111
IV.2.2.2. Estimation de la quantité d'énergie potentiellement disponible	113
IV.3. Analyse des gaz émis au cours de la cuisson des DEA.....	115
IV.3.1. Résultats et discussions des gaz émis au cours de la cuisson du PP	117
IV.4. Conclusion.....	124
Chapitre V. Elaboration de microstructure avec pores orientés	127
V.1. Introduction.....	127
V.2. Elaboration des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche	129
V.2.1. Préparation et mélange des constituants	129
V.2.2. Mise en forme par pressage uniaxial	130
V.2.3. Traitements thermiques des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800- 1/multicouche	132
V.3. Méthodes de caractérisation.....	133
V.3.1. Observation microscopique.....	133
V.3.2. Taux de porosité	133
V.3.3. Propriétés thermiques	133
V.3.4. Propriétés mécaniques	134
V.4. Résultats expérimentaux	135
V.4.1. Observation par microscopie électronique à balayage MEB.....	135
V.4.2. Propriétés thermiques	136
V.4.2.1. Résultats thermiques expérimentaux.....	136
V.4.2.2. Résultats thermiques analytiques	138
V.4.2.2.1. Prédiction en utilisant le modèle de Landauer	138
V.4.2.2.2. Prédiction en utilisant le modèle de Maxwell-Eucken	139
V.4.2.2.3. Prédiction en utilisant le modèle de Schulz	140

V.4.3. Propriétés mécaniques	141
V.5. Conclusion.....	143
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	145
Références bibliographiques	149
Annexes	157

Table des illustrations

Figure I-1 : techniques de fabrication de céramiques poreuses : (a) imprégnation de matrice polymérique, (b) méthode sacrificielle, (c) préparation de mousses [26].....	25
Figure I-2 : étapes de préparation d'une céramique poreuse par la méthode de freeze-casting : (a) préparation de la suspension, (b) solidification et sublimation (c et d) frittage [25]	25
Figure I-3 : Couche tétraédrique [42].....	29
Figure I-4 : Couche octaédrique [42]	29
Figure I-5 : schéma d'une sonde « Hot Disk »	35
Figure I-6 : thermogramme de l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps	37
Figure I-7 : schéma de la géométrie des pores, modèle de Rayleigh.....	38
Figure I-8 : schéma d'inclusions sphériques, modèle de Maxwell-Eucken	39
Figure I-9 : définition de l'angle d'orientation α par rapport à la direction du flux de chaleur appliqué [62].....	39
Figure I-10 : schéma de percolation de la phase solide par les pores.....	40
Figure II-1 : diagramme de plasticité, cohésion d'une argile [70]	46
Figure II-2 : distribution granulométrique cumulée du mélange argileux MA	47
Figure II-3 : diffractogrammes des différentes fractions granulaires du mélange argileux MA	49
Figure II-4 : courbes ATG-DSC du mélange argileux MA, sous air	50
Figure II-5 : image MEB du mélange argileux MA.....	52
Figure II-6 : (a) Déchets de bois issus de DEA et (b) sélection et constitution des cinq catégories de DEA	53
Figure II-7 : aspect physique des DEA ; gauche : avant broyage et droite : après broyage ..	55
Figure II-8 : distribution granulométrique en pourcentage cumulé des cinq catégories de DEA après broyage	55
Figure II-9 : courbe ATG des cinq catégories de DEA, sous air	58
Figure II-10 : images MEB des cinq catégories de DEA	60
Figure II-11 : aspect physique des copeaux de bois au rabot : (a) à l'état brut (CBR) et (b) après broyage (CBR800-1)	61
Figure II-12 : distribution granulométrique en pourcentage cumulé des copeaux de bois au rabot après broyage (CBR800-1)	62
Figure II-13 : images MEB du CBR800-1, (a) vue d'ensemble et (b) vue de l'épaisseur	63
Figure III-1 : schéma de l'extrudeuse à piston, conçue par M. Thierry CHARTIER.....	69
Figure III-2 : cycle thermique de la cuisson des formulations MA/DEA	70

Figure III-3 : schéma descriptif d'un pénétromètre [89].....	73
Figure III-4 : représentation des différents types de pores [90]	74
Figure III-5 : porosimètre mercure (Hg) MICROMERITICS [92].....	74
Figure III-6 : microtomographe Easy TomXL ULTRA 150.....	75
Figure III-7 : schéma de principe de fonctionnement du microtomographe à rayons X [94] ..	75
Figure III-8 : photos des échantillons cuits analysés par tomographie X, extrusion selon l'axe (OY)	76
Figure III-9 : configuration expérimentale du flash laser.....	77
Figure III-10 : désignation des coupes perpendiculaire et parallèle.....	77
Figure III-11 : représentation schématique du montage d'essai de flexion 3 points, la direction de l'application de la charge est perpendiculaire à la direction de l'extrusion	78
Figure III-12 : représentation schématique du montage de l'essai de compression uniaxiale, la direction de l'application de la charge est parallèle à la direction de l'extrusion	79
Figure III-13 : images réalisées au microscope optique des formulations MA/DEA après chaque étape du procédé.....	83
Figure III-14 : distribution des tailles de pores après cuisson de la formulation de référence MA-0	85
Figure III-15 : distributions des tailles de pores après cuisson des formulations MA/DEA5	86
Figure III-16 : distributions des tailles de pores après cuisson des formulations MA/DEA10	87
Figure III-17 : reconstruction après acquisition par microtomographie X des échantillons (a) MA-0, (b) MABMNR10 et (c) MAMDF10.....	88
Figure III-18 : histogrammes des niveaux de gris issus de l'analyse tomographique des échantillons MA-0, MABMNR10 et MAMDF10.....	90
Figure III-19 : exemple de coupes 2D obtenues (a) originale et (b) après application des opérations morphologiques (dilatation/érosion) et seuillage (binarisation), (blanc = phase solide et noir = phase porale)	91
Figure III-20 : choix de la région d'intérêt (ROI)	91
Figure III-21 : exemples de sphères incluses pour la mesure du diamètre local du pore	93
Figure III-22 : distribution des tailles des pores pour les ROI de MABMNR10 et MAMDF10.	94
Figure III-23 : représentation schématique de la notion de tortuosité [104].....	94
Figure III-24 : carte couleur de la répartition de l'élévation des pores sur les ROI de (a) MABMNR10 et (b) MAMDF10	95
Figure III-25 : variation des conductivités thermiques (λ_{\perp}), expérimentales et calculées, en fonction des taux de porosité, pour des coupes perpendiculaires à la direction de l'extrusion	100
Figure III-26 : variation des conductivités thermiques ($\lambda_{//}$), expérimentales et calculées, en fonction des taux de porosité, pour des coupes parallèles à la direction de l'extrusion.....	100

Figure III-27 : schéma d'une extrudeuse à vis [44]	103
Figure III-28 : distributions des tailles de pores après cuisson des sous-formulations MABMNR10-vis et MAMDF10-vis comparées à celles des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10	104
Figure IV-1 : flux de chaleur échangés des formulations MA (a), MABMNR5 (b) et MABMNR10 (c) au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C	111
Figure IV-2 : principe de mesure par analyseurs utilisé pour O ₂ , CO, CO ₂ , NO _x et COV (le nombre d'analyseurs varie en fonction des composés recherchés)	117
Figure IV-3 : principe de prélèvement par filtration et barbotage utilisé pour HF, HCl, NH ₃ et SO ₂	117
Figure V-1 : schématisation du concept d'orientation d'agents porogènes lamellaires par pressage	127
Figure V-2 : schéma conceptuel du matériau MA/Réf (cas n°1).....	128
Figure V-3 : schéma conceptuel du matériau MACBR800-1/Réf (cas n°2)	128
Figure V-4 : schéma conceptuel du matériau MACBR800-1/multicouche (cas n°3).....	129
Figure V-5 : presse hydraulique utilisée pour la mise en forme des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche	130
Figure V-6 : images MEB des coupes XOZ ou YOZ des monocouches cuites MACBR800-1/3, MACBR800-1/1,5 et MACBR800-1/0,8, illustration de l'orientation des pores créés par les CBR800-1	132
Figure V-7 : repérage et état de surface des plaques (a) MA/Réf, (b) MACBR800-1/Réf et (c) MACBR800-1/multicouche après cuisson.....	133
Figure V-8 : principe de mesure de la conductivité thermique par la méthode Hot Disk.....	134
Figure V-9 : photographie du montage d'essai de rupture par flexion 3 points.....	134
Figure V-10 : images MEB des plaques (a) MA/Réf et (b) MACBR800-1/Réf, vue dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage	135
Figure V-11 : (a) illustration de l'orientation des pores dans la plaque MACBR800-1/multicouche vue dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage et (b) présence des interfaces entre les monocouches assemblées.....	136
Figure V-12 : schématisation des deux populations de pores, (a) MA/Réf et (b) MACBR800-1/multicouche	139

Table des tableaux

Tableau I-1 : présentation comparatives des différentes techniques de fabrication des céramiques poreuses	26
Tableau I-2 : influence des différentes formes minéralogiques des argiles sur leurs propriétés [43] [44]	30
Tableau I-3 : conductivités thermiques des produits de terre cuite [44] [51].....	34
Tableau I-4 : principales caractéristiques des techniques de mesures de la conductivité thermique (λ) et de la diffusivité thermiques (α) [54]	37
Tableau I-5 : exemples de résistances à la compression pour des productions courantes en terre cuite [44]	41
Tableau I-6 : exemple de résistance à la flexion pour des productions courantes en terre cuite [44].....	41
Tableau II-1 : propriétés physiques du Mélange Argileux MA, valeurs moyennes de trois échantillons	44
Tableau II-2 : limites d'Atterberg du Mélange Argileux MA	45
Tableau II-3 : composition élémentaire du mélange argileux MA	48
Tableau II-4 : réactions observées au cours de l'analyse ATD-DSC du mélange argileux MA	50
Tableau II-5 : teneur en éléments CHON des cinq catégories de DEA	56
Tableau II-6 : teneurs en fluorures, chlorures, bromures et pentachlorophénol (PCP) des cinq catégories de DEA	57
Tableau II-7 : dosage en soufre et métaux lourds des cinq catégories de DEA	57
Tableau II-8 : masses volumiques réelle, apparente et apparente corrigée des DEA	59
Tableau III-1 : nomenclatures des formulations MA/DEA en étude	66
Tableau III-2 : degré de gonflement des DEA (Δ_g)	68
Tableau III-3 : pourcentage d'eau de façonnage utilisé pour le malaxage des formulations MA/DEA	68
Tableau III-4 : pertes de masse des formulations MA/DEA après séchage, après déliantage et après cuisson	80
Tableau III-5 : retraits en diamètre et en longueur des formulations MA/DEA après séchage, après déliantage et après cuisson	81
Tableau III-6 : taux de porosité totale (ϵ_t) et ouverte (ϵ_{Arch}) des formulations MA/DEA, après cuisson	84
Tableau III-7 : dimensions des échantillons, taille voxel et ROI utilisées pour le traitement d'images des trois échantillons (MA-0, MABMNR10 et MAMDF10).....	92
Tableau III-8 : moyennes des tortuosités obtenues selon les trois axes (x, y et z) pour les ROI des échantillons MABMNR10 et MAMDF10	95

Tableau III-9 : valeurs moyennes de l'orientation des pores par rapport à l'horizontal sur les ROI des échantillons MABMNR10 et MAMDF10	96
Tableau III-10 : conductivités thermiques, après cuisson, des formulations MA/DEA, sur coupes perpendiculaires et parallèles et leurs rapports d'anisotropie	97
Tableau III-11 : contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale des formulations MA/DEA, après cuisson	101
Tableau III-12 : taux de porosité totale (ϵ_t) et ouverte (ϵ_{Arch}) des sous-formulations MABMNR10- _{vis} et MAMDF10- _{vis} , après cuisson.....	103
Tableau III-13 : conductivités thermiques, après cuisson, des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} , sur coupes perpendiculaires et parallèles et leurs rapports d'anisotropie.....	105
Tableau III-14 : contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} , après cuisson.....	106
Tableau IV-1 : transformations physico-chimiques et chaleurs échangées au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C en DSC pour la formulation MA	112
Tableau IV-2 : chaleurs échangées (Q en kJ.kg ⁻¹) par chaque transformation physico-chimique au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C en DSC pour les formulations MA/DEA5	112
Tableau IV-3 : chaleurs échangées (Q en kJ.kg ⁻¹) par chaque transformation physico-chimique au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C en DSC pour les formulations MA/DEA10	113
Tableau IV-4 : quantités d'énergie disponibles au cours de la cuisson des formulations MA/DEA	115
Tableau IV-5 : concentration sur gaz sec, sans correction d'oxygène et flux massique, lors de la décomposition thermique de 100 g de PP entre 260 et 500 °C.....	118
Tableau IV-6 : concentrations moyennes de gaz épurés à la sortie d'un four tunnel, cas de la production de blocs d'argile [109]	119
Tableau IV-7 : plages d'émission des effluents gazeux, non épurés et sans tenir compte des équipements de réduction de ces émissions, provenant du procédé de fabrication des briques et des tuiles, en France [109].....	120
Tableau IV-8 : somme recalculée des concentrations de gaz provenant du PP et des blocs d'argile	121
Tableau IV-9 : concentrations des effluents gazeux émis au cours du processus de cuisson de l'échantillon MAPP10 et d'un exemple industriel de brique de terre cuite incorporant la sciure de bois	122
Tableau V-1 : proportions d'eau et de PEG incorporées aux mélanges rapportées à la masse totale des constituants solides.....	130
Tableau V-2 : taux de porosité totale et conductivités thermiques des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche, après cuisson	138
Tableau V-3 : conductivités thermiques expérimentales et obtenues en utilisant le modèle analytique de Landauer	139

Tableau V-4 : conductivités thermiques expérimentales et obtenues par l'expression de Maxwell-Eucken en deux étapes	140
Tableau V-5 : conductivités thermiques expérimentales et obtenues en utilisant le modèle de Schulz en deux étapes	141
Tableau V-6 : taux de porosité totale et contraintes à la rupture en flexion 3 points des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche, après cuisson	142

INTRODUCTION GENERALE

L'union européenne a rehaussé son niveau d'ambition de l'objectif de réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) de 2030 pour atteindre une réduction d'au moins 50 % et qui tend vers 55 % par rapport aux niveaux de 1990 [1].

Afin de mettre en application cette transition vers une économie stricte en GES, la France s'est dotée d'un Plan Climat et d'une stratégie bas-carbone. En 2019, le secteur de l'énergie représente 2 % de la valeur ajoutée et pèse à hauteur de 44 Md€ dans le déficit commercial [2]. L'utilisation d'énergie est le principal et premier secteur émetteur de gaz à effet de serre (GES), représentant environ 70 % du total national, soit 327 Mt CO₂ en 2017 [3].

En 2018, les ménages ont dépensé en moyenne 1552 € par an en énergie pour le logement. Les dépenses totales en énergie pour le logement dépendent beaucoup des besoins de chauffage et des nouvelles exigences de confort comme la climatisation. L'objectif de la nouvelle Réglementation Thermique 2020 (RT 2020) est de construire des logements qui dépensent très peu d'énergie, avec, notamment, une consommation de chauffage inférieure à 12 kWhep/m² [4]. Le secteur du bâtiment se classe actuellement comme un consommateur en énergie et par conséquent émetteur de GES. Au regard de ces chiffres, une amélioration de l'isolation thermique des bâtiments est recommandée et devient d'une première nécessité pour les acteurs du secteur du bâtiment. Une des voies possibles pour améliorer l'isolation thermique des bâtiments est de développer des nouveaux matériaux de construction thermiquement isolants.

En raison de la disponibilité des matières premières, la brique de terre cuite est l'un des matériaux de construction les plus utilisés dans le monde. En revanche, une couche supplémentaire d'isolation thermique lui est souvent associée afin de réduire sa conductivité thermique effective [5]. Cependant, l'augmentation de la porosité de la brique de terre cuite par l'ajout d'agents porogènes, se basant sur la méthode dite « méthode sacrificielle » [6] [7], peut constituer une alternative pour améliorer l'isolation thermique de celle-ci. Différents types d'agents porogènes ont été testés dans cette perspective et les résultats ont été jugés intéressants, permettant la création de la porosité et par conséquent l'amélioration de l'isolation thermique ainsi que l'obtention de matériaux de construction plus légers. Par ailleurs, l'ajout d'agents porogènes dans la fabrication des briques de terre cuite pourrait se voir l'un des moyens de valorisation de plusieurs variétés de déchets.

Selon une étude de 2015 [8], en France, l'industrie de bois génère de grandes quantités de déchets qui représente 7,2 millions de tonnes (Mt) par an en 2012. Environ 1 Mt sont réutilisés en interne. 57 % des 6,2 Mt restantes sont utilisées comme matière première pour la fabrication des panneaux de particules, 22 % sont recyclées pour produire de l'énergie. 21 %, soit environ 1,3 Mt par an, sont actuellement éliminées par mise en décharge [9]. Jusqu'à présent, peu de travaux ont été menés pour développer l'utilisation de ces déchets de bois dans la production de matériaux de construction. Ce nouveau marché présente un réel

¹kWhep : kilowatt/heure d'énergie primaire

potentiel de valorisation du produit de bois en fin de vie pour éviter les contraintes économiques liées à la taxation de l'élimination de déchets.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet BRITER financé par la région Nouvelle-Aquitaine et l'Institut Carnot MECD (Matériaux & Equipements pour la Construction Durable), au travers d'une collaboration entre les trois partenaires : le Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC), l'Institut Technologique FCBA (Forêt, Cellulose, Bois-Construction, Ameublement) et l'Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER). Le projet BRITER vient répondre à deux enjeux socio-économiques, (i) l'amélioration de l'isolation thermique des matériaux de construction et (ii) la valorisation des déchets de bois. Ainsi, son objectif principal est de développer des briques de terre cuite allégées, destinés à la construction, à base de nouvelles formulations de mélanges argileux et de déchets de bois issus d'éléments d'ameublement en fin de vie, et d'améliorer leurs propriétés d'isolation thermique tout en conservant des propriétés mécaniques suffisantes pour une maçonnerie porteuse.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente (i) un état de l'art sur les travaux antérieurs discutant la fabrication des briques de terre cuite allégées par l'ajout d'agents porogènes, (ii) des généralités sur les matériaux céramiques poreux et les techniques de leur élaboration et (iii) les matières premières essentiellement utilisées dans la fabrication des produits de terre cuite poreux, à savoir les minéraux argileux et les éléments porosants. La fin de ce chapitre évoque les grandeurs caractéristiques des briques de terre cuite et les méthodes de leurs évaluations.

Dans le deuxième chapitre, la caractérisation des matières premières utilisées dans le projet BRITER est présentée. Il s'agit de (i) un mélange argileux (MA) fourni par le Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC), qui constitue la matrice argileuse des briques à fabriquer, (ii) les déchets de bois (DEA) fournis par l'institut technologique FCBA, utilisés comme agents porogènes et (iii) les porosants lamellaires type copeaux de bois, utilisés également comme agents porogènes présentant des facteurs de formes prononcés.

Le troisième chapitre se concentre sur l'étude de l'optimisation, l'élaboration et l'évaluation des propriétés physiques, thermiques et mécaniques des formulations, MA/DEA, à base du mélange argileux (MA) et des déchets de bois issus d'éléments d'ameublements en fin de vie (DEA), en mettant l'accent sur l'influence du type et du taux d'incorporation de l'agent porogène.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude énergétique et environnementale liée au processus de cuisson des formulations MA/DEA. Il s'agit principalement de déterminer la quantité d'énergie pouvant être récupérée au cours de la décomposition thermique des DEA, et de quantifier les émissions dans l'air se produisant au cours de leur combustion, et également d'identifier l'impact de ces porogènes sur les émissions produites dans l'industrie de fabrication des briques poreuses.

Le cinquième chapitre est dédié à l'analyse de l'effet du procédé d'élaboration par pressage uniaxial de produits argileux incorporant des agents porogènes ayant des facteurs de forme élevés sur l'orientation des pores créés, et par conséquent sur l'amélioration des performances d'isolation thermique des produits élaborés.

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Introduction

Dans le but de répondre aux exigences nationales relatives à la réduction des consommations d'énergie et des émissions de gaz à effet de serre, l'amélioration des performances thermiques dans le secteur du bâtiment est devenue le sujet des évolutions réglementaires actuelles. L'objet de ce premier chapitre est de présenter une étude bibliographique basée sur le travail de recherche à mener.

Ce chapitre sera donc composé de cinq parties. Dans la première partie, un état de l'art sur les travaux déjà publiés dans la littérature scientifique, au sujet de la fabrication des briques de terre cuite allégées par l'ajout d'agents porogènes, sera présenté. Comme l'utilisation des matériaux poreux dans la construction des bâtiments paraît une des solutions pour relever le défi de la réglementation thermique 2012 qui impose d'avoir des bâtiments basse consommation et afin de connaître les différentes disponibilités techniques pour l'élaboration des briques poreuses, la deuxième partie aborde des généralités sur les matériaux céramiques poreux et les techniques de leur élaboration. Par la suite, les matières premières essentiellement utilisées dans la fabrication des produits de terre cuite poreux seront présentées, avec une focalisation sur les compositions chimiques et minéralogiques des minéraux argileux, puis une présentation des éléments porosants retenus pour utilisation dans le cadre de cette étude. Enfin, les grandeurs caractéristiques des briques et les méthodes de leurs évaluations seront évoquées.

I.2. Briques de terre cuite allégées

Dans l'industrie de la terre cuite, l'augmentation de la porosité des tessons a des répercussions intéressantes. Elle permet de diminuer la masse des briques et d'améliorer leurs propriétés d'isolation thermique. A cet effet, l'ajout de nombreux types d'agents porogènes a été discuté dans la littérature. Le papier, le polystyrène et la sciure de bois, ont par exemple déjà été utilisés.

Sutcu et al. [10] ont utilisé les déchets de l'industrie du papier comme agent porogène dans la fabrication de briques de terre cuite allégées présentant une faible conductivité thermique. Les résultats indiquent que l'incorporation des résidus de papier dans la brique de terre cuite permet de réduire sa densité et d'augmenter sa porosité. Le taux de porosité est proportionnel au taux d'incorporation de l'agent porogène. Avec l'ajout d'un taux maximal de 30 % de résidu de papier, le taux de porosité a augmenté de 31 % à 52 % et la conductivité thermique a diminué de 0,83 à 0,42 W.m⁻¹.K⁻¹.

Demir [11] a testé l'utilisation de différents déchets organiques (sciure de bois, déchets de tabac et les tontes de gazon) dans la fabrication des briques de terre cuite. Les expériences ont révélé que la nature fibreuse des déchets organiques utilisés n'induit pas de problèmes de mise en forme par extrusion. De plus, ces déchets organiques ont bien été éliminés après cuisson sans créer de défauts dans le corps de la brique. Ainsi, l'incorporation de ces déchets dans la production des briques a permis d'augmenter la porosité et par conséquent de diminuer sa densité, ce qui a pu réduire sa conductivité thermique et donc lui procurer la caractéristique d'isolation thermique. En revanche, l'incorporation de ces déchets dans le mélange augmente la quantité de l'eau de façonnage en conséquence, le retrait au séchage

des produits devient important, ce qui nécessite de limiter le taux d'incorporation de ces déchets.

Ultérieurement, Eliche-Quesada et al. [12] ont essayé différentes variétés de déchets dans la production de briques allégées (sciure de bois, compost et déchets de marbre). L'incorporation de ces déchets dans la fabrication de la brique a permis d'augmenter sa porosité. Par contre, la résistance mécanique de la brique a été dégradée. Beal et al. [13] ont également testé trois types d'agents porogènes (vermiculite, sciure de bois et la cendre de bois) dans la fabrication des briques de terre cuite. Il a été constaté que l'absorption d'eau et le taux de porosité des briques contenant ces additifs ont été augmentés, tandis que leur résistance à la compression a été diminuée, sauf dans le cas des briques contenant de la vermiculite et la cendre de bois où une résistance à la compression minimale a été respectée.

Par la suite, Eliche-Quesada et al. [14] ont évalué le taux de l'agent porogène et l'effet de la température de cuisson sur les propriétés de la brique allégée par ces déchets. Il a été conclu que pour avoir une brique aux propriétés mécaniques similaires à celles des briques standards, la température de cuisson optimale est de 1050 °C avec les taux d'incorporation suivants : 5 % pour la sciure de bois, 10 % pour le compost et 15 % pour les déchets de marbre. Les produits obtenus présentaient une résistance à la compression de 75 MPa proche de celle de la brique brute (84 MPa).

En 2011 Devant et al. [15] ont testé la fabrication des briques à partir d'un mélange composé d'argile rouge et de la combinaison de deux agents porogènes : (i) la sciure de bois et (ii) les boues d'épuration. L'ajout de ces deux types d'agents porogènes a permis d'augmenter la porosité de la brique et donc d'améliorer ces propriétés d'isolation thermique. Les briques produites présentaient une résistance à la compression de 9,4 MPa, une faible conductivité thermique de 0,31 W.m⁻¹.K⁻¹ et une porosité élevée de 59,4 %.

D'autres auteurs se sont intéressés à l'étude de l'effet de la taille des particules des agents porogènes utilisés sur les propriétés thermiques et mécaniques des briques allégées. Bwayo et al. [16] ont démontré que le coefficient de diffusivité thermique de la brique diminue avec l'augmentation de la taille des particules de l'agent porogène. Novais et al. [17] ont expliqué que l'incorporation de l'agent porogène avec des tailles de particules petites permet de créer plus de pores qu'avec des particules de taille plus grande. Ramezani et al. [18] ont fait montrer que pour obtenir un compromis entre les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques, la taille des particules des agents porogènes doit être plus petite afin de garantir la continuité de la phase solide autour des pores créés. Thalmaier et al. [19] ont confirmé que les pores de grande taille agissent comme des sites d'initiation de fissures, ainsi, la résistance à la compression des briques suit une loi de décroissance linéaire avec l'augmentation de la taille des particules de l'agent porogène.

Dans le but de procurer à la céramique poreuse les propriétés désirées (isolation thermique), d'autres auteurs se sont intéressés au contrôle de l'orientation de la porosité créée. Okada et al. [20] ont utilisé une variante de la technique d'imprégnation en prenant le bois, qui est un matériau déjà texturé, comme préforme. Ces auteurs ont également testé des porogènes sacrificiels anisotropes (fibres de carbone et de nylon) et les ont combinés avec le procédé d'extrusion de façon à contrôler l'orientation des pores. En extrudant plusieurs fois le matériau, les pores créés ont été parfaitement orientés [21].

Cet état de l'art a permis de définir et d'évaluer les potentialités d'amélioration thermique des matériaux de construction par la création des pores à l'intérieur du tesson en ajoutant des

porogènes au mélange de base. Le choix de ces types de porogènes est fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques, les contraintes économiques et techniques (possibilité de l'intégration dans la chaîne de production), et leurs disponibilités. Ainsi, il convient de remarquer à travers cette étude que les pâtes incorporant les différents porogènes étudiés ne présentaient pas de difficultés de mise en œuvre, ni de problèmes de combustion (combustion complète). De plus les pores créés gardaient la forme initiale de ceux-ci. En termes de propriétés thermiques, la résistance thermique des briques produites a bien été améliorée. En revanche, un des plus grands problèmes liés à l'incorporation d'agents porogènes est la diminution de la résistance mécanique.

Par ailleurs, l'utilisation de ces agents porogènes organiques pourraient présenter des avantages environnementaux et énergétiques, d'abord en valorisant des déchets qui, actuellement, ne sont pas très utilisés et finissent généralement dans des décharges, ensuite, et grâce à leur fort pouvoir calorifique, la demande en énergie nécessaire au processus de fabrication des briques pourrait être diminuée [22]. Cependant, il convient de contrôler les émissions des gaz émis au cours de la décomposition thermique de ces agents porogènes dans le but de vérifier le respect de la réglementation relative à la réduction totale des émissions de CO₂.

I.3. Les matériaux céramiques poreux

Les céramiques poreuses sont utilisées dans un large domaine d'applications industrielles afin de pallier plusieurs problèmes en relation avec notre quotidien. Ces applications sont souvent liées aux deux grands défis actuels majeurs que sont l'énergie et l'environnement. En matière de protection de l'environnement, les céramiques poreuses se retrouvent en filtration et piégeage des polluants gazeux ou liquides. En ce qui concerne le stockage et l'économie de l'énergie, elles constituent des absorbants et adsorbants, des isolants thermiques et/ou acoustiques.

L'utilisation d'un matériau poreux en général dépend essentiellement de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, ces dernières dépendent à leur tour de sa composition et de la nature de sa porosité (plus ou moins ouverte, connectée ou isolée).

I.3.1. Techniques de fabrication des céramiques poreuses

Les procédés de fabrication des céramiques poreuses ont fait l'objet de nombreuses études afin d'adapter leurs propriétés à une application particulière. Il existe donc plusieurs techniques d'élaboration permettant la création de pores au sein d'une matrice céramique. Une première méthode consiste simplement à fritter partiellement la poudre céramique afin d'empêcher une densification complète et ainsi créer de la porosité ouverte au sein du matériau. D'autres techniques sont également utilisées. Les plus traditionnelles sont : (i) l'imprégnation de matrices polymériques, (ii) l'incorporation d'agents porogènes (méthode dite sacrificielle) et (iii) la préparation de mousses en utilisant de l'air ou un agent moussant. Des méthodes moins classiques sont (iv) la congélation suivie d'une sublimation [23] ou (v) la fabrication additive 3D [21].

I.3.1.1. Imprégnation de matrices polymériques

Cette technique utilise une matrice polymérique qui est infiltrée avec une suspension céramique. Après séchage, la matrice polymérique est éliminée par traitement thermique

créant ainsi une réplique de la structure de la préforme polymérique au sein de la matrice céramique (Figure I-1 (a)). Cette méthode permet d'atteindre 95 vol% de porosité [23].

I.3.1.2. Méthode sacrificielle

Cette méthode consiste à incorporer un agent porogène ou sacrificiel pour agir comme empreinte dans la matrice céramique. Après traitement thermique, le porogène est éliminé par pyrolyse en créant à sa place des vides (Figure I-1 (b)). Cette technique permet principalement de créer de la porosité ouverte avec un taux maximal de 60 à 70 vol% [24].

I.3.1.3. Préparation de mousses

C'est un processus dans lequel des bulles de gaz ou un agent moussant sont incorporés dans une suspension céramique. Une fois que la suspension est durcie et séchée, la céramique conserve les pores sphériques résultants (Figure I-1 (c)). Le taux de porosité créé varie entre 40 et 97 vol%.

I.3.1.4. Technique du coulage/congélation

La technique de freeze-casting consiste à congeler une suspension liquide (aqueuse ou non), suivie d'une sublimation de la phase solidifiée sous pression réduite, puis d'un frittage pour consolider et densifier la matrice céramique, conduisant à une structure poreuse où les pores prennent la forme des cristaux de solvant (Figure I-2) [25].

I.3.1.5. Fabrication additive 3D

Le principe de l'ensemble des procédés de fabrication additive (Robocasting, stereolithography, selective laser sintering, etc...) consiste en la modélisation d'un objet tridimensionnel dans un programme de conception assisté par ordinateur (fichier C.A.O). Le modèle est découpé et construit couche par couche par une machine de fabrication additive. La méthode permet alors de construire des formes simples ou complexes y compris les structures poreuses. Actuellement, en termes de coût, cette méthode n'est pas encore envisagée pour la production de matériaux en grande série et est restreinte à la fabrication de céramiques techniques à haute valeur ajoutée.

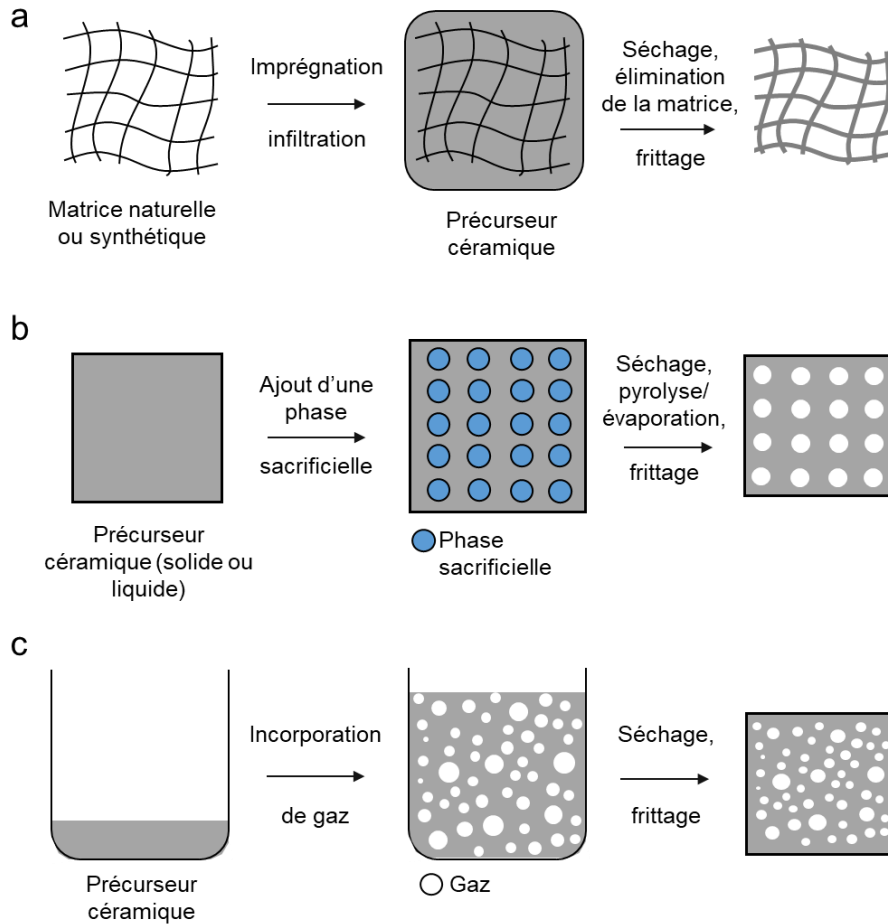


Figure I-1 : techniques de fabrication de céramiques poreuses : (a) imprégnation de matrice polymérique, (b) méthode sacrificielle, (c) préparation de mousses [26]

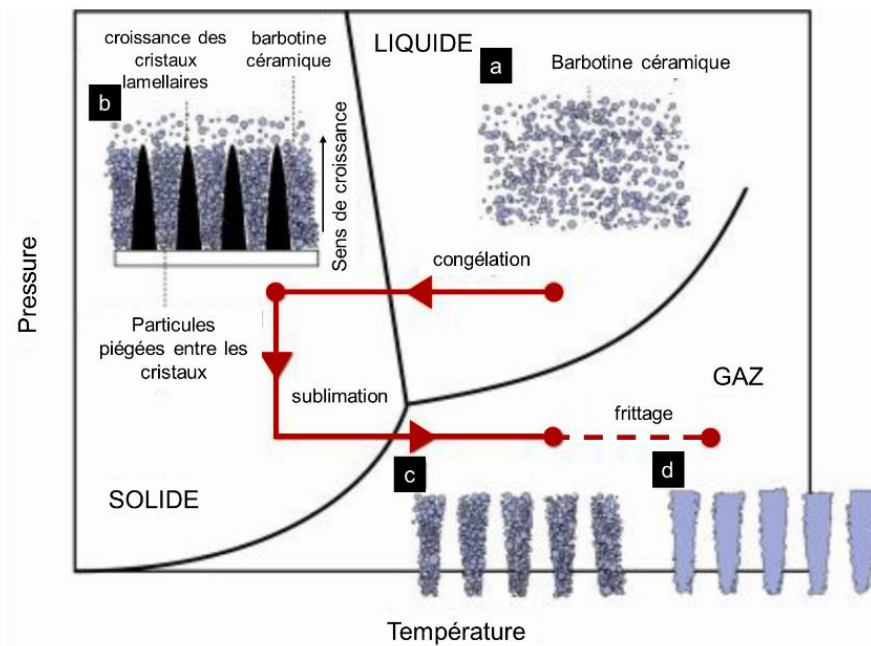


Figure I-2 : étapes de préparation d'une céramique poreuse par la méthode de freeze-casting : (a) préparation de la suspension, (b) solidification et sublimation (c et d) frittage [25]

I.3.2. Avantages et inconvénients des différentes techniques de fabrication des céramiques poreuses

Le Tableau I-1 présente une étude comparative des avantages et inconvénients des différentes méthodes de fabrication des matériaux poreux [27] [28] [29] [30] [31] [32] [33] [34].

Tableau I-1 : présentation comparatives des différentes techniques de fabrication des céramiques poreuses

Avantages	Inconvénients	Type de matériaux				
Imprégnation de matrices polymériques						
<ul style="list-style-type: none"> • Facilité de mise en œuvre • Cas de matrices polymériques : (i) taille des pores entre 200 µm et 3 mm, (ii) taux de porosité entre 40 à 95 vol% • Cas de matrice en bois : (i) taille finale des pores entre 10 et 300 µm, (ii) porosité entre 25 et 95 vol% • Anisométrie 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation potentielle de fissures et de défauts du fait de la pyrolyse de la matrice organique • Difficulté éventuelle de diffusion des gaz de pyrolyse dans la matrice céramique • Fragilisation possible du squelette céramique solide du fait de la présence de porosité résiduelle 	<ul style="list-style-type: none"> • Cas des matrices polymériques : Al₂O₃, SiO₂, argiles, mullite, zéolithes macroporeuses Phosphate de calcium Titanate de plomb et zirconium • Cas des matrices en bois : Carbure de silicium Zéolithes Phosphate de calcium TiO₂ 				
Méthode sacrificielle						
<ul style="list-style-type: none"> • Variétés d'agents porogènes (synthétiques, naturels, liquides, sels, métaux) • Taux de porosité entre 20 à 90 vol% • Taille des pores : 1 à 700 µm • Porosité ouverte • Morphologie variée des pores : possibilité de contrôler la forme, la taille et le nombre de pores • Meilleure tenue mécanique que dans le cas des matériaux 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité d'un traitement thermique pour éliminer la phase sacrificielle avec des vitesses de montée en température assez faibles pour éviter une fissuration de la structure cellulaire 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Type de matériau poreux</th> <th>Nature de l'agent porogène</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al₂O₃</td> <td>Bille de PVC, PS, acétate de cellulose, gélatine, cellulose coton, alginate, amidon Camphène, eau, émulsion eau/huile, sels de sulfate de baryum et de sulfate de strontium Nickel</td> </tr> </tbody> </table>	Type de matériau poreux	Nature de l'agent porogène	Al ₂ O ₃	Bille de PVC, PS, acétate de cellulose, gélatine, cellulose coton, alginate, amidon Camphène, eau, émulsion eau/huile, sels de sulfate de baryum et de sulfate de strontium Nickel
Type de matériau poreux	Nature de l'agent porogène					
Al ₂ O ₃	Bille de PVC, PS, acétate de cellulose, gélatine, cellulose coton, alginate, amidon Camphène, eau, émulsion eau/huile, sels de sulfate de baryum et de sulfate de strontium Nickel					

poreux obtenus par imprégnation

SiO ₂	Billes de PS, acétate de cellulose, émulsion à base d'huile, eau
------------------	--

SiC	Nylon, dextrine, chlorure de sodium, silice (particules, fibres)
-----	--

Préparation de mousses

-
- | | | |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Facilité de mise en œuvre • Absence de combustion • Taux de porosité : 40 à 97 vol% • Porosité ouverte et fermée | <ul style="list-style-type: none"> • Porosité de petite taille (< 50µm) • Obligation d'un séchage immédiat pour garantir une stabilité dimensionnelle de la mousse • Nécessité d'un déliantage • Utilisation d'agents moussants et de tensio-actifs non nécessairement bio-sourcés. | <ul style="list-style-type: none"> • Al₂O₃, ciments alumineux ZrO₂, SiO₂ • Hydroxyapatite, cordiérite • Phosphate de silicium • Titanate de baryum • Argiles |
|---|--|---|
-

Coulage-congélation

-
- | | | |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Séchage sans fissuration • Ajout d'une texturation supplémentaire • Absence de mouvement des particules solides | <ul style="list-style-type: none"> • Pièces de petite taille • Consolidation thermique • Utilisation de tensio-actifs | <ul style="list-style-type: none"> • Hydroxyapatite • Argiles |
|--|--|---|
-

Fabrication additive

-
- | | | |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Fabrication de formes complexes • Fabrication de pièces multimatériaux | <ul style="list-style-type: none"> • Nécessité d'un déliantage (utilisation d'organiques) • Retrait au séchage de l'ordre de 10 à 20% • Fabrication de petite série • Coût élevé (outillage, ligne de production, développement...) | <ul style="list-style-type: none"> • Argiles • Titano zirconate de plomb (PZT) • Al₂O₃, SiC, AlN, Si₃N₄ • SiO₂, TiO₂, ZrO₂ |
|---|---|---|
-

I.3.3. Travaux antérieurs utilisant la méthode sacrificielle

La méthode sacrificielle consiste à mélanger de manière homogène un corps sacrificiel liquide ou solide à une matrice, ensuite ce corps est décomposé / éliminé après consolidation de celle-ci générant ainsi des pores dans la microstructure de forme identique au corps.

Cette technique peut être utilisée en incluant différents modèles sacrificiels organiques, synthétiques ou naturels, mous ou durs. Elle permet d'obtenir des valeurs de porosité totale allant de 50 à 94 %, avec des tailles de pores variant de 1 μm à 2 mm [35] [36].

M. S. Ali et al. ont utilisé cette méthode pour l'élaboration d'alumine poreuse en utilisant les déchets de riz comme agent porogène [37] [38]. Ainsi, il a été constaté que les formes des pores créés empruntent principalement la forme des particules de l'agent porogène [21] [37]. Le taux de porosité, la taille et la morphologie des pores créés peuvent être contrôlés grâce aux caractéristiques physiques de l'agent porogène [21].

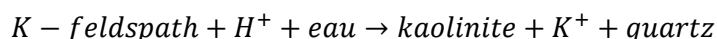
A travers l'étude de R.M. Novais et al. [21], il a été démontré que l'incorporation de la sciure de bois dans la fabrication des carreaux en grès permettaient d'alléger ceux-ci et de diminuer leurs conductivités thermiques. En effet, la sciure de bois présente une combustion rapide et complète, sans laisser de résidus ou de cendres, et n'induit pas de défauts dans les corps céramiques [11] [21].

I.4. Les minéraux argileux

Les matières premières utilisées dans la fabrication des produits de terre cuite sont essentiellement des terres argileuses. Ces dernières se composent d'une grande fraction argileuse qui leur confère des propriétés particulières, une faible conductivité thermique [39] [40] et une tenue mécanique adaptée à leurs applications [41], justifiant ainsi leur choix pour la production des briques de terre cuite. Des éléments appelés « dégraissants » (exemple : quartz) sont souvent ajoutés aux matières premières argileuses pour ajuster l'excès de leur plasticité. Dans cette section seront présentés la minéralogie des argiles et les principaux minéraux argileux utilisés dans la production des produits de terre cuite.

I.4.1. Minéralogie des argiles

Les argiles sont des matériaux sédimentaires de la couche superficielle de l'écorce terrestre, produites, par dégradation physique et altération des roches magmatiques en particulier les feldspaths et micas des granites, selon une réaction du type [42] :



Les argiles sont principalement des phyllosilicates (< 2 μm en épaisseur) d'alumine hydratés associés à d'autres minéraux (feldspath, quartz, carbonates...) et impurétés (Fe_2O_3 , TiO_2 ...). A l'échelle microscopique, elles prennent la forme de fines feuilles superposées. La structure caractéristique en feuilles résulte de l'association, perpendiculairement à l'axe cristallographique « c », de deux types de couches [43] :

- couche tétraédrique « T » : tétraèdre de quatre atomes d'oxygène avec un atome de silicium au centre (Figure I-3) ;
- couche octaédrique « O » : octaèdre d'ion d'hydroxyles OH^- avec un ion aluminium Al^{3+} au centre (Figure I-4).

Les couches tétraédriques et octaédriques s'associent selon deux modes :

- par association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, cas des minéraux 1:1 (O-T), comme la kaolinite ;
- par association d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques, cas des minéraux 1:2 (T-O-T), comme dans le cas des micas, talc, chlorites, vermiculite, illites et smectites.

En résumé, les minéraux argileux sont composés de couches bidimensionnelles, tétraédriques et octaédriques, superposées le long de l'axe « c », en formant des feuillets eux-mêmes superposés et développés selon leurs plans « a, b ».

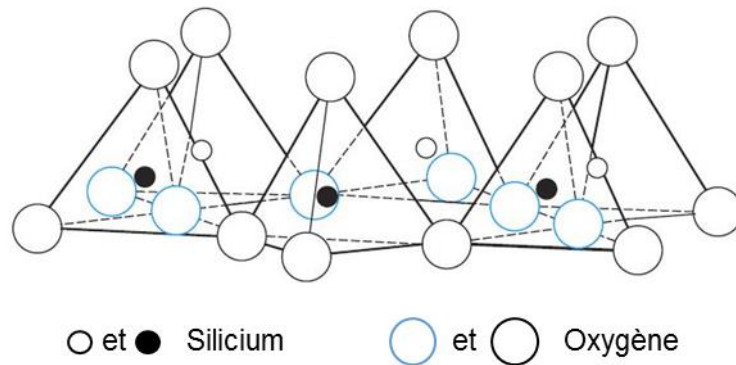


Figure I-3 : Couche tétraédrique [42]

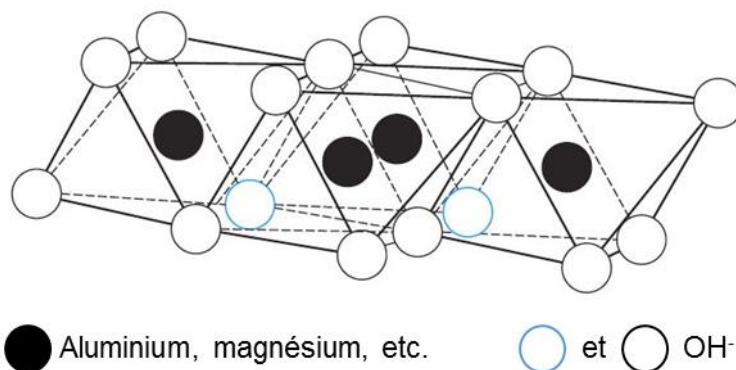


Figure I-4 : Couche octaédrique [42]

I.4.2. Principaux minéraux argileux

Selon l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques, de multiples minéraux argileux sont obtenus. Ici seront présentés les plus importants pour la terre cuite [42] :

- **la kaolinite** : minéral argileux de type 1:1 (O-T) formé d'une couche tétraédrique (silice) en alternance avec une couche octaédrique (alumine). Son espace interfoliaire est constant et est de l'ordre de 7,2 Å. Sa composition chimique est $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les feuillets sont liés par de fortes liaisons hydrogène. Cette argile présente un faible gonflement, contient une forte teneur en alumine (46 %), présente des propriétés de plasticité intéressantes, de faible retrait au séchage et à la cuisson ce qui justifie sa forte utilisation dans l'industrie des produits de terre cuite.

- **l'illite** : minéral formé de trois couches T-O-T de type 2:1, de formule structurale $K_xAl_2[Si_{4-x}Al_xO_{10}](OH)_{2-y}H_2O$. Son espace interfoliaire est de l'ordre de 10 Å. Elle possède des caractéristiques minéralogiques proches de celles des micas. La présence de potassium peut abaisser la température de début de fusion vers 1050 °C. l'illite est connue par sa plasticité. C'est en effet le type d'argile le plus utilisé et le plus répandu dans la terre cuite.

- **les smectites** : formées aussi de trois couches T-O-T, type de feuillet 2:1, de formule structurale $M^+_x[(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2]^{x-}.nH_2O$. Elles se caractérisent par une forte capacité à fixer de l'eau dans l'espace interfoliaire, dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 21 Å. Leur structure et leur capacité d'absorption d'eau leur confèrent des propriétés particulières de plasticité, de grande absorption d'eau, de retrait/gonflement important et de pouvoir liant.

- **les chlorites** : formées également de trois couches T-O-T de type 2:1. Son espace interfoliaire est de l'ordre de 14,1 Å. La formule chimique de la chlorite est $Mg_5(Al,Fe)(OH)_8(Al,Si)_4O_{10}$. Elles sont très fréquentes dans les argiles pour terre cuite.

I.4.3. Eléments dégraissants

Les argiles naturelles présentent généralement un retrait au séchage lent et important dû à leur forte plasticité, ce qui conduit souvent à la présence de défauts microstructuraux après cuisson. Des éléments dégraissants peuvent alors être ajoutés aux argiles afin de diminuer leur plasticité.

Les dégraissants sont des éléments inertes jusqu'à haute température, qui se présentent sous forme de gros grains ($\geq 10 \mu m$) facilitant ainsi l'évaporation de l'eau au cours du séchage et les dégagements gazeux au cours de la cuisson.

Les dégraissants couramment employés dans la fabrication de produits de terre cuite sont le sable, le calcaire, la chamotte (déchets de produits de terre cuite broyés), les cendres volantes, des roches dures broyées. Cependant, bien que l'ajout de dégraissants permet de réduire le retrait au séchage et améliorer la résistance mécanique du squelette solide, celui-ci diminue la plasticité de la pâte et augmente la porosité finale au-delà de 900 °C. L'augmentation de la porosité finale pourrait à l'encontre affaiblir la résistance mécanique du produit, d'où un contrôle de la quantité d'ajout de dégraissants est nécessaire, pour trouver le meilleur compromis.

La composition minéralogique des argiles influence leurs propriétés physiques. L'effet de la composition minéralogique des argiles sur leurs propriétés physiques et leur traitement thermique est représenté dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : influence des différentes formes minéralogiques des argiles sur leurs propriétés [43] [44]

Minéral	Plasticité, cohésion, susceptibilité aux feuilletage	Difficulté au séchage	Traitement thermique
Kaolinite	<ul style="list-style-type: none"> • Augmente la plasticité 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Rend plus réfractaire, élargit la zone de vitrification

Illite	<ul style="list-style-type: none"> • Apporte une bonne plasticité 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté moyenne 	<ul style="list-style-type: none"> • Agit comme flux grésant / fondant
Smectites Montmorillonite	<ul style="list-style-type: none"> • Apporte une très grande plasticité et grande cohésion 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande difficulté (retrait important et rétention capillaire) 	<ul style="list-style-type: none"> • Améliore la compacité
Mica (muscovite...)	<ul style="list-style-type: none"> • Réduit la plasticité, favorise les feuilletages, effet dégraissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Peut abaisser la température de grésage
Oxyde de fer	<ul style="list-style-type: none"> • Limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur la couleur, agit comme flux grésant
Quartz	<ul style="list-style-type: none"> • Réduit la plasticité et la cohésion, effet dégraissant, favorise les feuilletages 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Rend plus réfractaire, apporte sensibilité au refroidissement (fêlé au point quartz)
Feldspath	<ul style="list-style-type: none"> • Réduit la plasticité, effet dégraissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Agit comme flux grésant au-dessus de 1000 °C
Carbonates	<ul style="list-style-type: none"> • Effet dégraissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur la couleur, rend plus étroit le palier de fusion, augmente la porosité
Chamotte	<ul style="list-style-type: none"> • Réduit la plasticité, effet dégraissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Favorise le séchage • Réduit le retrait 	<ul style="list-style-type: none"> • Diminue la dilatation thermique • Défavorise la création du flux visqueux • Augmente la porosité
Cendres volantes	<ul style="list-style-type: none"> • Réduit la plasticité, effet dégraissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Favorise le séchage 	<ul style="list-style-type: none"> • Crée un flux visqueux

Roches dures	<ul style="list-style-type: none"> • Réduit la plasticité, effet dégraissant • Favorise le séchage 	<p>Suivant la température de fusion :</p> <ul style="list-style-type: none"> • réagit comme la chamotte • crée un flux visqueux
---------------------	--	---

La composition minéralogique des argiles influence également leurs propriétés thermiques. Des études [45] ont montré que la présence des éléments micacés dans la terre cuite diminue la conductivité thermique, alors que la présence de calcaire/dolomie augmente la valeur de cette grandeur. De même, une concentration importante en alumine augmente la conductivité thermique. Récemment, Allegretta et al. [46] ont démontré que la présence de plus de 50 % en masse du quartz réduit la conductivité thermique, tandis que la mullite et la cristobalite augmentent cette propriété.

Brièvement, les argiles illitiques, kaolino-illitiques ou calcaires sont ainsi bien adaptées pour la fabrication des briques de terre cuite, notamment grâce à leur plasticité, nécessaire au façonnage, et leurs propriétés réfractaires.

I.5. Eléments porosants

Dans le but d'améliorer les performances d'isolation thermique des murs, les fabricants de l'industrie des briques de terre cuite cherchent davantage à diminuer la conductivité thermique de leurs produits en augmentant la porosité du tesson grâce à l'ajout d'agents porogènes. Parmi ces additifs, et comme a été évoqué ci-dessus, les plus couramment utilisés sont les déchets organiques, les sciures de bois ou les écorces de bois qui se décomposent et dégagent du CO₂ créant ainsi des pores. Ici, un bref aperçu sur des gisements et des types de déchets de bois provenant des éléments d'ameublement et qui seront utilisés comme agents porogènes dans le cadre de ce travail, est présenté.

I.5.1. Le bois dans les éléments d'ameublement

Le bois, matériau naturel et renouvelable, bénéficie aujourd'hui d'un légitime regain d'intérêt pour répondre aux problématiques du siècle qui démarre.

Selon une étude réalisée en 2015 par l'institut technologique FCBA (Forêt, Cellulose, Bois-construction, Ameublement), les déchets de bois représentent en 2012 environ 7,2 millions de tonnes par an de déchets non dangereux, dont environ 1 Mt est valorisée en interne par les entreprises les produisant. Pour les 6,2 Mt restantes, les gisements principaux sont les déchets du bâtiment (2,0 Mt), les déchets des ménages et collectivités (1,9 Mt, majoritairement déchets d'ameublement), les déchets industriels (1,2 Mt) et les déchets d'emballages (0,9 Mt).

57 % de ces déchets font l'objet d'un recyclage matière (en panneaux de particules principalement) ou d'une valorisation organique, 22 % sont valorisés en énergie et 21 %, soit 1,3 Mt, sont encore éliminés par enfouissement. Au vu de ces chiffres, il apparaît donc que les gisements à recycler ou à valoriser sont importants.

A travers ce projet, un nouveau débouché de valorisation des déchets de bois est étudié : l'incorporation des déchets d'éléments d'ameublement-DEA (ou mobilier en fin de vie) dans la fabrication des briques de terre cuite.

L'ameublement se compose du mobilier ménager (meubles d'intérieur, meubles de cuisine, de salle de bain, ...) et du mobilier professionnel (mobilier de bureau, mobilier d'éducation, d'hôtellerie-restauration, ...).

I.5.1.1. Le bois massif

Le bois massif est utilisé tel quel mais également sous forme d'élément composé de plusieurs lamelles collées entre elles, appelée bois lamellé-collé abouté (BLC, parfois appelé LCA) constitués de 3 ou 4 plis (ou lamelles).

Les colles utilisées sont généralement la mélamine-urée-formol (MUF), celles à base du polyuréthane (PUR) ou d'émulsion de polymère isocyanate (EPI). Le taux de colle est limité, environ 2 % en masse.

I.5.1.2. Les panneaux de particules

Les panneaux de particules sont largement utilisés comme élément d'ameublement (en particulier les étagères et les armoires).

Il s'agit de panneaux constitués de particules de bois (grands copeaux, particules, copeaux de rabotage, sciures) et/ou autre matériau lignocellulosique en forme de particules (amas de chanvre, amas de lin, fragments de bagasse). Ces copeaux de bois ou de résidus sont agglomérés à l'aide d'un adhésif [47].

Les panneaux de particules utilisés dans la fabrication de meubles de cuisine ou de salle de bains sont généralement revêtus, stratifiés ou mélaminés. La résine d'urée-formol (UF) est la plus fréquemment utilisée, la MUF peut également être employée [48]. Le taux de colle est de l'ordre de 15 % en masse.

I.5.1.3. Les panneaux de fibres

Les panneaux de fibres sont utilisés dans les meubles de cuisine, salles de bain, bibliothèques, placards, petit mobilier...

Les panneaux de fibres de bois sont des matériaux en plaque d'une épaisseur égale ou supérieure à 1,5 mm, obtenus à partir de fibres lignocellulosiques avec application de chaleur et/ou de pression. Ils peuvent contenir un liant synthétique ainsi que d'autres additifs [49].

Les panneaux de fibres se classent selon leur procédé de fabrication et leur densité :

- panneaux à moyenne densité (MDF) : obtenus par procédé à sec (taux d'humidité des fibres, au moment de la conformation, inférieur à 20 %). Les fibres sont agglomérées en utilisant une colle (UF) avec un taux de 9 % en masse [48].
- panneaux durs (HDF) : obtenus par procédé humide (taux d'humidité des fibres, au moment de la conformation, supérieur à 20 %). Les fibres sont agglomérées par pression sans utilisation de colle.

I.5.1.4. Les panneaux de contreplaqué

Le contreplaqué est constitué de plusieurs feuilles de placage (plis dont l'épaisseur varie entre 0,8 à 4 mm), collées les unes sur les autres en croisant, à angles droits, le sens du fil du bois [48]. L'épaisseur d'un panneau varie entre 1 mm et 50 mm, selon le nombre de plis qui le compose [50].

Les contreplaqués utilisés dans la fabrication des meubles intérieurs, sont généralement assemblés avec la colle UF. Ceux utilisés dans les meubles de cuisine et de salles de bains sont assemblés avec la colle MUF.

I.6. Grandeurs caractéristiques des briques et les méthodes d'évaluation

L'objectif de ce projet est de développer de nouveaux produits allégés, destinés à la construction, à base de mélanges argileux et de composés issus du bois présentant des propriétés d'isolation thermique améliorées, tout en conservant une résistance mécanique suffisante pour une utilisation en maçonnerie porteuse, de façon conforme à la réglementation. Dans cette section seront présentées les grandeurs caractéristiques des briques de terre cuite et les méthodes d'évaluation des propriétés recherchées.

I.6.1. Propriétés thermiques

L'une des caractéristiques finales attendues après cuisson pour une brique de terre cuite allégée est la diminution de sa conductivité thermique par rapport à celle de matériaux de structure présents sur le marché. Le Tableau I-3 présente les intervalles des conductivités thermiques des produits de terre cuite [44] [51].

Tableau I-3 : conductivités thermiques des produits de terre cuite [44] [51]

Matériau	Terre cuite (sans porosité)	Brique terre cuite (selon densité, porosité et argile)
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,8 à 1,1	0,3 à 0,8

I.6.1.1. Techniques de mesure de la conductivité thermique

Il existe différentes techniques pour mesurer la conductivité thermique. Le choix de ces techniques varie en fonction de plusieurs aspects : le régime thermique (stationnaire ou non stationnaire), la géométrie de l'échantillon mesuré et la procédure de mesure des températures et des flux thermiques.

I.6.1.1.1. La méthode du Hot Disk

Cette technique permet de mesurer, en régime transitoire, les quatre paramètres thermiques : conductivité, effusivité, diffusivité et capacité thermique volumique (deux d'entre eux sont mesurés, les deux autres sont déduits) [52] [53]. La mesure se fait à l'aide d'une sonde (Figure I-5), élément résistif de faible épaisseur, constituée d'un film de nickel sous forme d'une double spirale enrobé d'un film en kapton. La sonde agit à la fois comme une source de chaleur mince (par effet joule) et comme un capteur de température à travers la mesure de la résistance électrique du fil de nickel. La mesure consiste à placer la sonde entre deux blocs du matériau en étude puis à imposer une puissance à l'échantillon en faisant circuler un courant électrique dans la sonde à partir d'un instant $t = 0$ s et à suivre l'élévation de la température au cours du temps [32] [54].

En général, cette méthode convient pour tester des matériaux homogènes et isotropes ainsi que des matériaux anisotropes ayant des valeurs de conductivité thermique, λ , dans la plage approximative $0,01 W.m^{-1}.K^{-1} < \lambda < 500 W.m^{-1}.K^{-1}$ [54] [55].

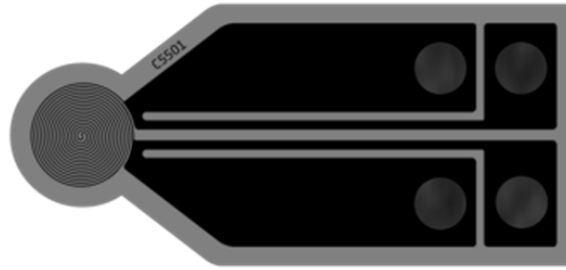


Figure I-5 : schéma d'une sonde « Hot Disk »

I.6.1.1.2. La méthode du fluxmètre

Cette technique basée sur la loi de Fourier permet de mesurer, en régime permanent, la conductivité thermique des matériaux isolants ($\lambda < 1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Un gradient thermique est imposé à travers l'échantillon, qui est sous forme de bloc carré de dimension 30 x 30 mm et est maintenu entre deux plaques de cuivre. La plaque supérieure contient une source de chaleur. La différence de température (ΔT) entre les deux plaques de cuivre ainsi que la densité de flux (ϕ) sont obtenues à l'aide des thermocouples afin de calculer la résistance thermique apparente (R^*). Cette dernière correspond à la somme de deux résistances : la résistance thermique du matériau et la résistance thermique de l'interface matériau/plaques de cuivre (R_c). Ainsi, en mesurant les résistances thermiques de différents échantillons avec différentes épaisseurs allant de 1,5 à 6 mm, la conductivité thermique peut être calculée à partir de la pente de la droite d'Équation I-1.

$$R^* = \frac{e}{\lambda} + R_c$$

Équation I-1

Où e est l'épaisseur de l'échantillon et λ est la conductivité thermique du matériau.

La limite principale de cette technique est le temps nécessaire pour la stabilisation de la température qui est d'environ 20 min.

I.6.1.1.3. La méthode Flash Laser

Cette technique est la méthode de mesure de la diffusivité thermique (α) la plus connue et la plus utilisée. En connaissance de la capacité thermique massique et la masse volumique du matériau à caractériser, elle permet d'accéder à la conductivité thermique de celui-ci à travers la relation de l'Équation I-2.

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$$

Équation I-2

Où λ est la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), α est la diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), ρ est la masse volumique (kg.m^{-3}) et C_p est la chaleur spécifique du matériau (en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Le principe de mesure de cette technique, développée par Parker [56], consiste à soumettre la face avant d'un échantillon plan à une impulsion de flux de chaleur de courte durée et à observer l'évolution temporelle de la température, appelée thermogramme (Figure I-6), en un ou plusieurs points de l'échantillon [57]. La diffusivité thermique α peut être calculée selon

l'expression de l'Équation I-3 où e (en m) représente l'épaisseur de l'échantillon et $t_{1/2}$ (en s) représente le temps nécessaire pour que la face arrière de l'échantillon atteigne la moitié de sa température maximale.

$$\alpha = 0,139 \frac{e^2}{t_{1/2}}$$

Équation I-3

L'approche de Parker ne prenant pas en compte les pertes de chaleur. Les pertes de chaleurs entre les deux faces de l'échantillon pourraient modifier la température maximale atteinte et par conséquent modifier le temps $t_{1/2}$ calculé ce qui entrainerait une imprécision de la valeur de diffusivité thermique calculée.

Degiovani a donc développé d'autres équations permettant de calculer la diffusivité thermique en prenant en compte les pertes de chaleur sur toutes les faces de l'échantillon (Équation I-4, Équation I-5 et Équation I-6). Le calcul de la diffusivité thermique fait intervenir des points caractéristiques du thermogramme ($T = f(t)$) (Figure I-6). En prenant $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$, et $t_{5/6}$ les temps nécessaires pour que la face arrière de l'échantillon atteigne les fractions correspondantes de sa température maximale.

Cette méthode peut être utilisée pour mesurer la diffusivité thermique allant de $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [54].

$$\alpha_{1/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,8498 - 1,8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right]$$

Équation I-4

$$\alpha_{1/2} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,968 - 1,6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0,6148 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right]$$

Équation I-5

$$\alpha_{2/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[5,1365 - 11,9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 7,1793 \left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right]$$

Équation I-6

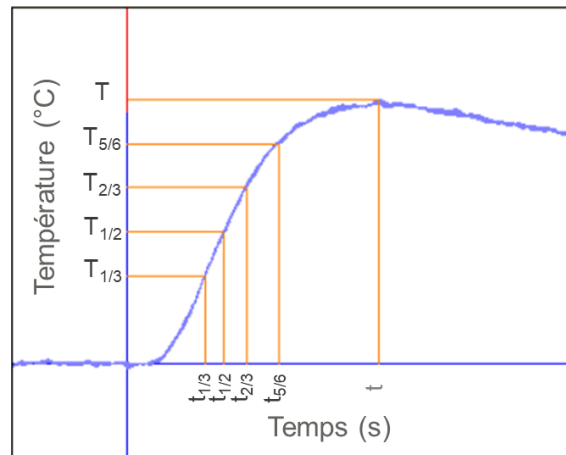


Figure I-6 : thermogramme de l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps

Les principales caractéristiques de ces trois techniques de mesure sont présentées dans le Tableau I-4, adapté du travail de D.S. Smith et al. [54], afin de guider le choix de la technique à utiliser pour un matériau donné. Par exemple, pour un matériau avec des pores de taille $\leq 500 \mu\text{m}$, la technique flash laser est la plus adaptée, alors que pour des tailles de pore $\geq 500 \mu\text{m}$, la technique fil chaud ou disque chaud est préférable.

Tableau I-4 : principales caractéristiques des techniques de mesures de la conductivité thermique (λ) et de la diffusivité thermiques (α) [54]

Technique	Propriété mesurée	Conductivité/diffusivité admissible	Dimensions des échantillons	Taille maximale de pore	Temps de mesure
Fluxmètre	λ	$< 1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Cube de 30 x 30 mm, 1-6 mm en épaisseur	1 mm	10 min
Fil/Disque chaud	λ	0,01-500 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	2 blocs : 100 x 50 x 25 mm	5 mm	1 min
Flash laser	α	10^{-7} - $10^{-3} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	Disque : 6-12,7 mm en \varnothing , 1-3 mm en épaisseur	0,5 mm	$< 10 \text{ s}$

I.6.1.2. Outils de prédiction de la conductivité thermique effective de matériaux poreux

La conductivité thermique du matériau est également très sensible à tous les défauts (taux de porosité, inclusions de phases secondaires, interfaces cristallines) qui permettront de diffuser le flux thermique [44]. Il existe plusieurs modèles analytiques décrivant la relation entre la conductivité thermique et le taux de porosité d'un matériau, permettant ainsi de prédire la

valeur de la conductivité thermique effective de celui-ci. Dans le cas des matériaux poreux, deux catégories de modèles sont distinguées. La catégorie des modèles d'inclusions isolées dans une matrice continue, Rayleigh, Hashin-Shtrikman, Maxwell-Eucken et Schulz. Et la catégorie des phases interconnectées, Bruggeman et Landauer. Seront présentés ici simplement les modèles les plus courants et les plus importants à cette étude.

La fraction volumique des pores sera notée v_p . La conductivité thermique effective, la conductivité thermique de la phase solide et la conductivité thermique des pores seront exprimées en $W.m^{-1}.K^{-1}$ et notées λ_{eff} , λ_s et λ_p , respectivement.

I.6.1.2.1. Modèles d'inclusions isolées

• Rayleigh : cas des cylindres

Le modèle de Rayleigh considère un réseau de cylindres entourés de la phase solide (Figure I-7), les cylindres sont orientés de manière à ce que leurs axes de symétrie sont perpendiculaires au flux de chaleur [58]. L'Équation I-7 permet de calculer la conductivité thermique effective.

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \frac{\lambda_p + \lambda_s + v_p(\lambda_p - \lambda_s)}{\lambda_p + \lambda_s + v_p(\lambda_s - \lambda_p)}$$

Équation I-7

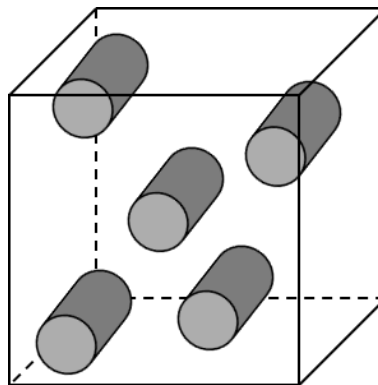


Figure I-7 : schéma de la géométrie des pores, modèle de Rayleigh

• Maxwell-Eucken : cas des sphères

Ce modèle, basé sur le modèle de Maxwell a été étendu par Eucken au cas d'une distribution aléatoire d'inclusions sphériques, de diamètre différents, isolées dans une matrice (Figure I-8) [59] [60]. Ce modèle est valide tant que le champ thermique d'une particule n'influence pas celui de ses voisines, quelle que soit la sphère considérée. Pour cela un espacement suffisant est nécessaire entre chacune des sphères (supérieur au rayon des sphères). Cette condition impose des fractions d'inclusions (v_p) faibles, d'où l'utilisation du modèle uniquement pour des porosités fermées et à des faibles taux de porosité (inférieure à 15-20 %) [61]. La conductivité thermique effective est alors calculée par l'Équation I-8.

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \frac{\lambda_p + 2\lambda_s + 2v_p(\lambda_p - \lambda_s)}{\lambda_p + 2\lambda_s + 2v_p(\lambda_s - \lambda_p)}$$

Équation I-8

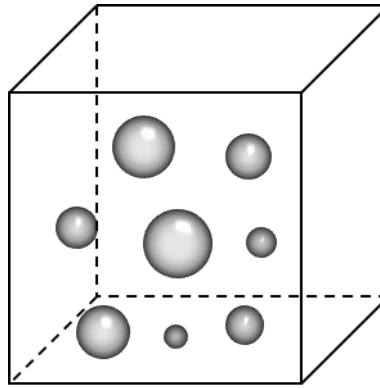


Figure I-8 : schéma d'inclusions sphériques, modèle de Maxwell-Eucken

• **Schulz : porosité fermée**

Ce modèle tient compte en plus de la fraction volumique des pores, de la forme et l'orientation de ces derniers [62]. Dans le cas d'une porosité fermée, l'Équation I-9 permet de calculer la conductivité thermique. Dans le cas d'une porosité ouverte, la conductivité thermique peut alors être calculée à partir de la solution de l'Équation I-10, en posant $F = 1/2$.

$$\lambda_{eff} = \lambda_s(1-v_p) \frac{1-\cos^2\alpha + \frac{\cos^2\alpha}{2F}}{1-F + \frac{\cos^2\alpha}{2F}}$$

Équation I-9

$$v_p(\lambda_p - \lambda_{eff}) \left[\frac{2(1 - \cos^2\alpha)}{\lambda_p + \lambda_{eff}} + \frac{\cos^2\alpha}{\lambda_{eff}} \right] = (v_p - 1)(\lambda_s - \lambda_{eff}) \left[\frac{2(1 - \cos^2\alpha)}{\lambda_p + \lambda_{eff}} + \frac{\cos^2\alpha}{\lambda_{eff}} \right]$$

Équation I-10

Où F est un facteur de forme et α est l'angle d'orientation entre les pores et la direction du flux de chaleur (Figure I-9).

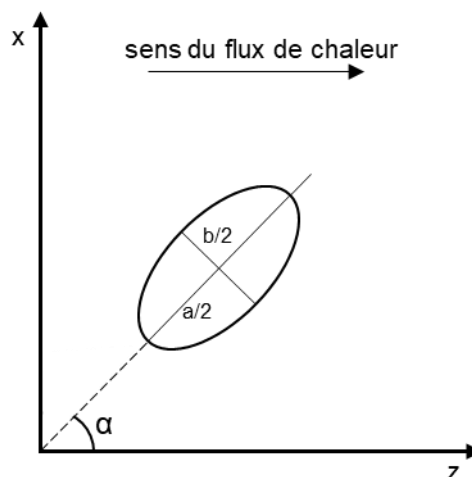


Figure I-9 : définition de l'angle d'orientation α par rapport à la direction du flux de chaleur appliqué [62]

I.6.1.2.2. Modèles des phases interconnectées

- Landauer : porosité connectée

Ce modèle, considérant deux phases, l'une (p) étant plus isolante que l'autre (s), réparties aléatoirement, est basé sur la théorie du milieu effectif, c'est-à-dire en tenant compte des fractions volumiques des différentes phases présentes [63]. A partir d'une certaine fraction volumique de la phase (p), la phase (s) n'est plus suffisante pour traverser le matériau de façon continue, de ce fait, la phase (p) impose sa valeur de conductivité thermique, on parle alors de percolation : pénétration des pores entre deux faces du matériau (Figure I-10). La fraction volumique des pores à partir de laquelle la phase (s) perd sa continuité est appelée « seuil de percolation », elle est généralement autour de 65-70 %. Ce modèle, conçu à la base pour le domaine électrique, est toutefois appliqué en thermique et la conductivité thermique effective est alors donnée par l'Équation I-11. Ce modèle fonctionne bien dans le cas des porosités ouvertes avec des taux de porosité $0,15 < v_p < 0,65$.

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{4} \left[\lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_s(2 - 3v_p) + \sqrt{[\lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_s(2 - 3v_p)]^2 + 8\lambda_p\lambda_s} \right]$$

Équation I-11

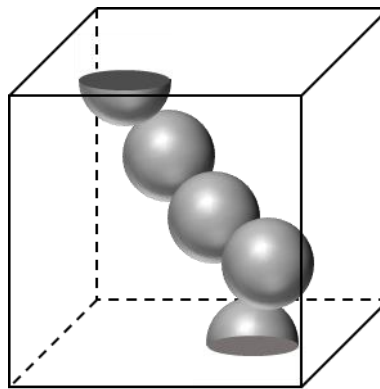


Figure I-10 : schéma de percolation de la phase solide par les pores

Les modèles présentés ci-dessus permettent de prédire la valeur de la conductivité thermique d'un matériau poreux. Toutefois, il est nécessaire d'avoir des informations sur la microstructure de celui-ci. En effet, la pertinence du modèle analytique ainsi que la précision de la valeur de la conductivité thermique effective calculée dépendent de la microstructure réelle du matériau.

I.6.2. Propriétés mécaniques

Dans le secteur du bâtiment, la résistance mécanique des briques de structure est capitale. Il est alors nécessaire et indispensable de préserver cette propriété dans les briques de terre cuite allégées. Les Tableau I-5 et Tableau I-6 présentent quelques valeurs de résistance à la compression et de résistance à la flexion des productions courantes dans le domaine de la construction relatif à la terre cuite [44].

Tableau I-5 : exemples de résistances à la compression pour des productions courantes en terre cuite [44]

Résistance à la compression (MPa)	
Terre cuite	4 à 200
Brique	20
Brique (allégée)	4 à 40
Brique (dense)	12,5 à 40

Tableau I-6 : exemple de résistance à la flexion pour des productions courantes en terre cuite [44]

Résistance à la flexion (MPa)	
Brique	8

I.6.2.1. Méthodes de mesure des propriétés mécaniques

I.6.2.1.1. Essai de compression

L'essai de compression est plus adapté pour les matériaux à rupture fragile comme celui des céramiques. Il consiste à comprimer un échantillon de forme cylindrique (dont la hauteur est supérieure à deux fois le diamètre) entre deux plateaux parallèles d'une presse rigide et la force axiale est augmentée jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La valeur maximale F_{max} de la force (N) permet de calculer la résistance en compression uniaxiale σ_{comp} (MPa) de l'échantillon donnée par l'Équation I-12 avec S la surface de l'échantillon (mm^2).

$$\sigma_{comp} = \frac{F_{max}}{S}$$

Équation I-12

I.6.2.1.2. Essai de flexion

L'essai de flexion trois points est un essai mécanique permettant de mesurer la contrainte à la rupture en flexion d'une éprouvette parallélépipédique de matériau. Il consiste à appliquer une charge au centre de cette éprouvette posée sur deux appuis simples. A partir de sa géométrie et de la force à la rupture mesurée (F_{max}) correspondant à la force maximale, la contrainte à la rupture peut être déterminée en utilisant l'Équation I-13. En règle générale, plus les dimensions de l'éprouvette sont importantes et plus la valeur de contrainte à la rupture est faible. La vitesse de traverse est généralement fixée à $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

$$\sigma_{flex} = \frac{3F_{max}L}{2bh^2}$$

Équation I-13

Avec L : longueur, b : largeur et h : hauteur de l'éprouvette (mm).

I.7. Conclusion

L'état de l'art présenté dans ce chapitre a permis de relever un certain nombre de verrous techniques et technologiques de ce projet, liés principalement à la nature de l'agent porogène retenu, au procédé de fabrication ainsi qu'à l'obtention des propriétés d'usage souhaitées.

Les verrous concernent tout d'abord la nature chimique de l'agent porogène. En effet, les déchets d'élément d'ameublement (DEA) contiennent en plus du bois et des colles de fabrication, d'autres produits de finitions (papier, peinture, vernis, cires, lasures, etc.) afin de protéger le bois contre l'humidité et l'usure mécanique et pour améliorer son effet décoratif. Ces produits de finition peuvent comporter dans leur formulation des pigments d'origine soit organique (de synthèse), soit minérale (métaux lourds tels le plomb, le chrome, le titane, le cadmium...etc. Il convient donc de s'interroger sur la nature des gaz émis lors du traitement thermique et leur impact sur l'environnement. Une des solutions à cet aspect consiste à évaluer théoriquement la composition chimique de ces gaz à partir de l'analyse chimique des déchets, et à comparer ces prédictions avec des mesures obtenues par exemple par le couplage de l'ATD/ATG et la spectroscopie infrarouge ou spectrométrie de masse (appareils disponibles au laboratoire). De plus, les déchets de bois peuvent également présenter des revêtements, des colles, des restes de décoration, etc., autres que le bois. Ce point peut être adressé en sélectionnant dès les plateformes de collectes des échantillons représentatifs triés. Un autre verrou à lever concernant la matière première bois issu de l'ameublement est sa transformation (broyage, séparation, etc...) pour l'incorporer en tant qu'agent porogène dans la matrice minérale. Il convient donc de déterminer les prestataires et les outils disponibles pour effectuer ce travail, sachant qu'un certain nombre de prérequis doivent être observés, comme par exemple une taille de particules de l'ordre du millimètre. Ensuite, les porogènes obtenus seront caractérisés en termes de distribution de taille de particules et de forme.

Concernant le procédé d'élaboration, un défi est d'améliorer l'insertion du porogène dans la matrice minérale. Ce point peut être adressé par un prétraitement chimique du porogène éventuel [58]. Ensuite, il convient d'optimiser la formulation pour obtenir un produit final extrudé (mode de mise en forme retenu) sans défaut. Les leviers pour atteindre l'optimisation des formulations sont par exemple l'ordre d'introduction des constituants, le taux d'eau, la quantité de porogène introduite, la répartition de ce porogène au sein de la matrice argileuse, etc.

Enfin, l'obtention des propriétés thermiques et mécaniques souhaitées est intimement liée à l'organisation de l'architecture poreuse au sein du matériau. Cet aspect peut être contrôlé en caractérisant l'évolution de l'organisation du réseau poreux lors des différentes étapes du procédé de fabrication, depuis la mise en forme jusqu'au traitement thermique. La connectivité, la taille et la forme des pores dans le produit final permettront également de relier les performances thermiques et mécaniques aux caractéristiques retenues.

Chapitre II. Présentation des matières premières

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, la caractérisation des matières premières utilisées dans le projet BRITER sera menée. Les matières premières concernées sont (i)-un mélange argileux fourni par le Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC), qui constitue la matrice argileuse des briques à fabriquer, (ii)-les déchets de bois fournis par l'institut technologique Forêt, Cellulose, Bois-construction, Ameublement (FCBA), utilisés comme porogènes, et (iii)-les porosants lamellaires type copeaux de bois, utilisés également comme porogènes et présentant des facteurs de formes plus élevés. Les méthodes de préparation et de caractérisation spécifiques à chaque matière seront décrites et les résultats de ces caractérisations seront présentés.

II.2. Matières premières

II.2.1. Mélanges argileux (MA)

Le mélange argileux utilisé dans cette étude est issu du Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC) et correspond à un mélange industriel de fabrication de tuiles. Ce mélange argileux est désigné tout au long de cette étude par (MA). Le lot de MA fournis a été stocké à l'air ambiant tout au long de la période de l'étude et a été caractérisé afin d'identifier ses propriétés physiques, chimiques et minéralogiques.

II.2.1.1. Caractérisations physiques

II.2.1.1.1. Teneur en eau MA

La teneur en eau du mélange argileux MA a été obtenue par la méthode de la dessiccation à l'étuve, selon la norme expérimentale [NF EN 1097-5, 2008] [64]. Il s'agit de la détermination de la quantité d'eau libre qui peut se trouver soit à la surface, soit à l'intérieur des grains, dans les pores accessibles à l'eau, par séchage à l'étuve, pendant au moins 24 h, à une température de 110 ± 5 °C.

II.2.1.1.2. Masse volumique absolue MA

La masse volumique absolue du mélange argileux MA a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium, sur un échantillon pulvérulent.

Le pycnomètre à hélium permet de déterminer la masse volumique d'un échantillon solide de masse connue à partir de la mesure précise de son volume (Équation II-3). L'échantillon à analyser, au préalable séché, est introduit dans la cellule du pycnomètre. Le gaz utilisé est généralement de l'hélium en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet de pénétrer de très petites cavités. L'hélium est injecté à une pression P_1 dans une cellule de référence de volume connu V_1 . L'hélium est ensuite libéré dans l'enceinte de mesure de volume V_0 contenant l'échantillon, une nouvelle pression est alors obtenue, notée P_2 . Le volume de l'échantillon V_e est alors déterminé en utilisant la loi de Mariotte selon l'Équation II-2 et l'Équation II-2 :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2(V_0 + V_1 - V_e)$$

Équation II-1

$$V_e = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

Équation II-2

Avec :

V_0 : le volume de l'enceinte de mesure (cm^3) ;

V_1 : le volume de l'enceinte de référence (cm^3) ;

V_e : le volume de l'échantillon (cm^3) ;

P_1 : la pression de l'hélium dans l'enceinte de référence (Pa) ;

P_2 : la pression de l'hélium après détente dans l'enceinte de mesure (Pa).

La masse volumique ρ est déduite ainsi (Équation II-3) :

$$\rho = \frac{m}{V_e}$$

Équation II-3

Où :

ρ : la masse volumique absolue (g.cm^{-3}) ;

m : la masse de l'échantillon (g) ;

V_e : le volume de l'échantillon de masse m (cm^3).

II.2.1.1.3. Surface spécifique (BET)

La méthode BET, Brunauer, Emmet et Teller permet de déterminer le volume de diazote (N_2) adsorbé par l'échantillon à basse température. Elle permet ainsi de mesurer la surface spécifique externe des grains en faisant l'approximation à ce que les grains sont de forme sphérique. La mesure BET a été réalisée sur un échantillon du mélange argileux MA broyé préalablement dans un mortier en agate. L'appareil utilisé pour la mesure est le TriStar II 3020 de MICROMERITICS.

Le Tableau II-1 présente les résultats des essais cités ci-dessus obtenus pour le mélange argileux MA.

Tableau II-1 : propriétés physiques du Mélange Argileux MA, valeurs moyennes de trois échantillons

	Teneur en eau (ω) (%)	Masse volumique absolue (g.cm^{-3})	Surface spécifique (BET) ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Mélange argileux (MA)	$3 \pm 0 \%$	$2,57 \pm 0,00$	$26,9 \pm 0,2$

II.2.1.2. Plasticité

La plasticité est définie comme étant l'aptitude d'un matériau à se déformer au point d'acquérir une nouvelle forme d'une manière permanente sans se rompre. C'est l'une des propriétés fondamentales d'une argile [65]. L'adsorption d'eau était dès l'origine l'un des caractères distinctifs de l'argile. En contact de l'eau, et sous l'effet des forces intermoléculaires, les molécules d'eau se concentrent à la surface des plaquettes d'argile [66]. Le film d'eau adsorbé produit des mouvements de glissement de ces plaquettes les unes sur les autres, ce qui leur confère un comportement de moins en moins rigide. C'est justement ce mécanisme qui confère à l'argile son caractère plastique. Celui-ci est aussi dépendant d'une certaine teneur en eau. Atterberg a défini les différents états d'un sol en fonction de sa teneur en eau. Ainsi, ont été déterminées les limites portant son nom, dites limites d'Atterberg. Les limites d'Atterberg sont les teneurs en eau présentant les limites de passage de l'argile d'un état plastique à un état liquide. La limite de plasticité (ω_P) est la teneur en eau correspondante au passage de l'état solide à l'état plastique, et la limite de liquidité (ω_L) correspond au passage de l'état plastique à l'état liquide [65] [67] [68].

La détermination de ces deux limites pour le mélange argileux MA a été effectuée suivant la norme NF P 94-051 [69]. Le Tableau II-2 présente les limites d'Atterberg, ainsi que l'indice de plasticité du Mélange Argileux MA. L'indice de plasticité (I_P) est la différence entre la limite de liquidité (ω_L) et la limite de plasticité (ω_P), il représente l'étendue de la plage de plasticité de l'argile étudiée.

Tableau II-2 : limites d'Atterberg du Mélange Argileux MA

	Limite de plasticité (ω_P) (%)	Limite de liquidité (ω_L) (%)	Indice de plasticité ($I_P = \omega_L - \omega_P$)
Mélange Argileux (MA)	18	31	13

Cet essai dépendant beaucoup de l'exécution, les résultats présentés dans le Tableau II-2 sont alors des valeurs moyennes obtenues suite à trois essais répétitifs pour limiter les marges d'erreur.

La limite de plasticité obtenue donne une valeur approximative de la quantité d'eau nécessaire au façonnage des briques par extrusion, sans tenir compte des additifs.

Les résultats obtenus indiquent que, selon la classification du diagramme de plasticité (Figure II-1) [70], le mélange argileux en étude se classe parmi les argiles moyennement plastiques. Par conséquent, la teneur en eau nécessaire, pour assurer une cohésion convenable permettant d'extruder le MA, doit être supérieure ou égale à la limite de plasticité (teneur en eau de façonnage $\geq \omega_P$).

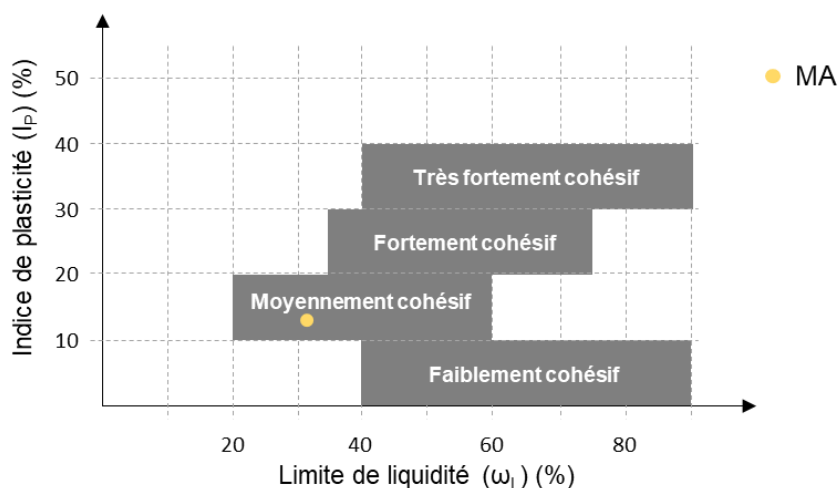


Figure II-1 : diagramme de plasticité, cohésion d'une argile [70]

II.2.1.3. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique consiste à répartir les particules solides d'un échantillon en fonction de leurs tailles. Elle fournit les proportions des particules de différents diamètres. Cette analyse a été effectuée sur le mélange argileux MA par tamisage en voie humide suivant la norme [XP CEN ISO/TS 17892-4] [71]. Un échantillon de MA a été délayé dans de l'eau pour éliminer les agglomérats. Ensuite, le matériau a été tamisé par voie humide à travers une série de tamis allant de 2 à 0,063 mm, en utilisant une tamiseuse électronique. Les masses retenues sur chaque tamis ont été séchées à l'étuve puis pesées.

La Figure II-2 illustre la distribution granulométrique du mélange argileux MA.

D'après la répartition des fractions granulaires de la norme NF EN ISO 14688-1 (2003) [72], le mélange argileux MA en étude est constitué majoritairement d'une fraction argileuse (48 %_m de particules de taille inférieure à 2 μm), de 22 %_m de limon (particules de taille comprise entre 2 μm et 63 μm) et de 30 %_m de sable (particules de taille supérieure comprise entre 63 μm et 2 mm).

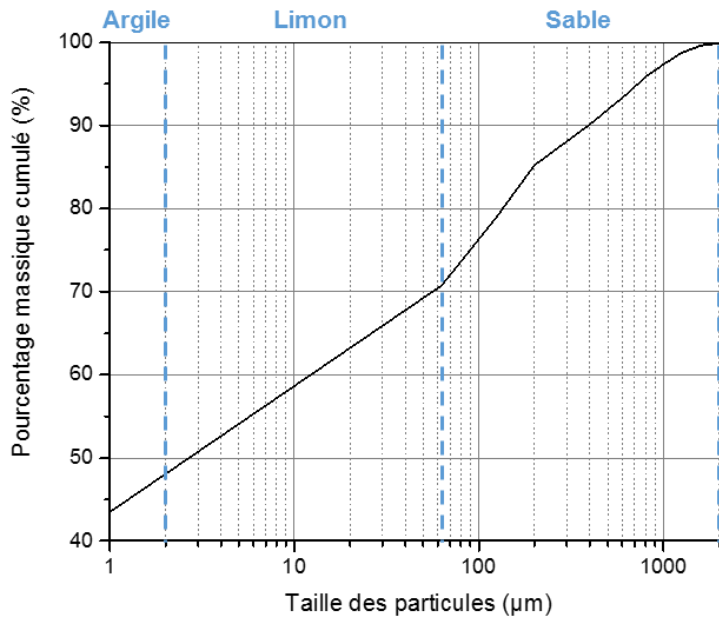


Figure II-2 : distribution granulométrique cumulée du mélange argileux MA

II.2.1.4. Composition chimique et minéralogique

La Spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (XRF) est une technique d'analyse chimique permettant l'analyse chimique élémentaire, qualitative et quantitative d'un matériau. Son principe consiste à bombarder la matière avec des rayons X, qui réémet de l'énergie sous forme de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, il est possible de déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. L'échantillon doit offrir au rayonnement primaire une surface plane de quelques centimètres carrés de manière à bien utiliser le faisceau incident. Pour cela, un échantillon sous forme de poudre du mélange argileux MA a été préparé, à l'aide de l'appareil de Fusion Le Neo Fluxer, par fusion vitrifiante avec du Tétraborate de Lithium, à hauteur de 10 g de Tétraborate de Lithium pour 1 g de poudre de MA (précision de $\pm 0,0001$ g), cette préparation donne à l'échantillon l'aspect de perle. Les pourcentages massiques d'oxydes, ainsi que la perte au feu (P.a.F) sont présentés dans le Tableau II-3.

Le mélange argileux MA se compose majoritairement de la silice (SiO_2), provenant essentiellement des phyllosilicates et du quartz. Il contient aussi une concentration importante en Al_2O_3 , liée aux minéraux argileux présents, et qui contribue à la bonne plasticité du mélange [44]. Le mélange argileux MA se caractérise également par une présence considérable d'oxyde de fer de l'ordre de 6,5 %m ce qui confère la couleur rouge aux produits après la phase de cuisson. La présence d'autres oxydes (K, Mg, Ca) a été aussi détectée dans l'analyse de cet échantillon.

La composition minéralogique du mélange argileux a été déterminée par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique, basée sur l'interaction des rayons X avec la matière, permet d'identifier les phases cristallines, de calculer leur degré de cristallinité et de détecter les phases vitreuses lorsqu'elles sont présentes en quantités suffisantes [73]. Elle repose sur le calcul des distances interréticulaires caractéristiques d'un composé donné, à

partir de la mesure des angles de diffraction. La relation qui permet ce calcul est basée sur la loi de Bragg (Équation II-4) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Équation II-4

Où, « n » est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction, « λ » la longueur d'onde utilisée, « d » la distance réticulaire et « θ » l'angle de diffraction (ou du rayon incident).

Le diffractomètre utilisé est le D8 Advance New, montage Bragg-Brentano. Les échantillons sous forme de poudre ont été analysés, à température ambiante, dans des porte-échantillons de 25 mm de diamètre mis en rotation de 15 tr.min⁻¹, avec une anticathode de cuivre (λ_{Cu} = 1,54 Å). Le temps d'acquisition était de 57 min sur une plage angulaire de 3-70° (2θ) avec un pas de 0,012°. L'analyse qualitative des phases a été effectuée avec le logiciel DIFFRACplus EVA.

L'analyse a été effectuée sur chacune des fractions granulaires obtenues dans l'analyse granulométrique. Les diffractogrammes des différentes fractions granulaires sont présentés dans la Figure II-3.

Les fractions granulaires de MA se composent des minéraux argileux types : kaolinite, illite, smectites, muscovite, en plus des feldspaths (albite), de la calcite, du microcline et du quartz. La kaolinite, les smectites et l'illite ont une taille de particules ≤ 400 μm. Le quartz, les feldspaths et la calcite sont représentés par des particules de taille allant de 63 μm à 2 mm.

La présence de la kaolinite dans ce mélange argileux aide à obtenir une plasticité adaptée à une mise en forme par extrusion, tandis que la présence de quartz diminuera cette dernière [44]. Ces résultats sont en accord avec les résultats des limites d'Atterberg obtenus pour ce mélange argileux, qui ont permis de classer ce matériau parmi les argiles moyennement plastiques.

Tableau II-3 : composition élémentaire du mélange argileux MA

Composition élémentaire (%_m)							
	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	MgO	CaO	P.a.F
Mélange argileux (MA)	61,0	19,5	6,5	3,5	1,5	1,1	4,8

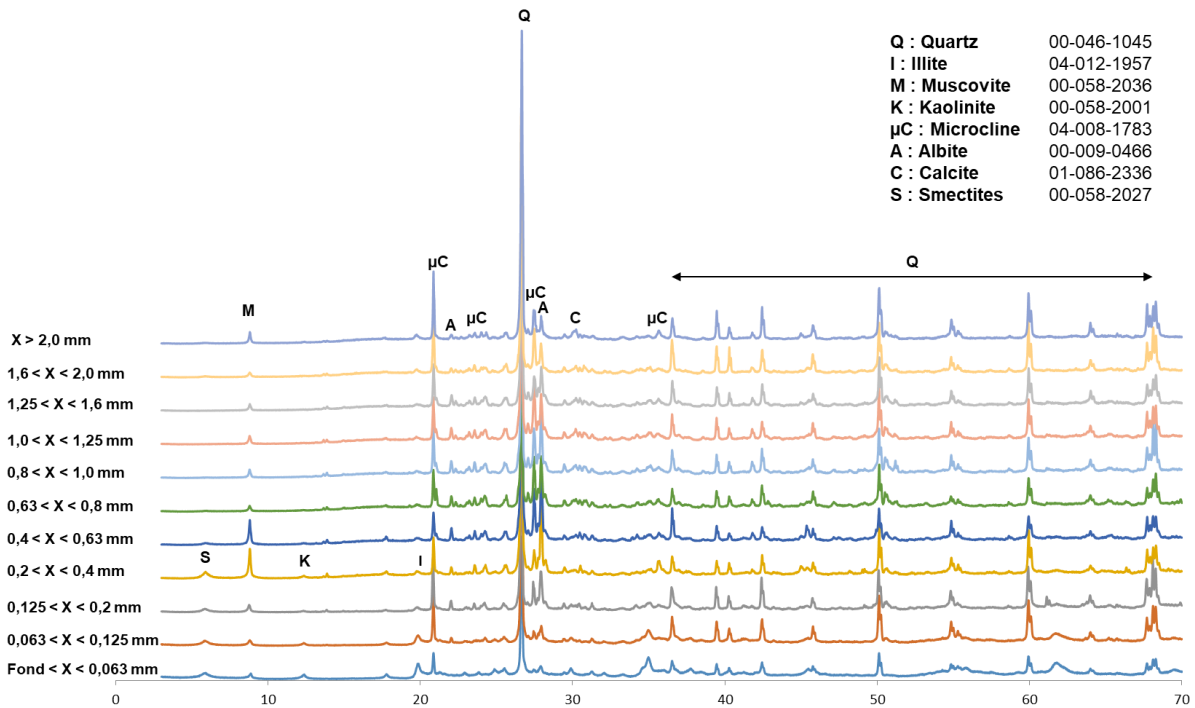


Figure II-3 : diffractogrammes des différentes fractions granulaires du mélange argileux MA

II.2.1.5. Analyse thermique (ATG-DSC)

Les analyses thermiques permettent d'identifier l'évolution d'un matériau en fonction de la température. Les plus utilisées sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'analyse thermogravimétrique (ATG), consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon durant le traitement thermique, sous atmosphère et température contrôlées. Le traitement thermique des argiles entraîne plusieurs phénomènes. Entre autres, l'élimination de matières organiques, la décomposition de certains minéraux souvent associés, le départ d'eau physiquement liée (la déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation). Chaque phyllosilicate est caractérisé par un domaine de déshydroxylation distinctif. Ainsi, la mesure thermogravimétrique sert non seulement à suivre l'influence du cycle thermique, de l'atmosphère et d'additifs sur la perte ou le gain de masse, mais également aide à conclure sur l'analyse qualitative d'une argile donnée [74]. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), quant à elle, permet de déterminer la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon par rapport à une référence, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur, la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur. Ainsi, elle permet de distinguer les transformations endothermiques et les transformations exothermiques. Dans le cas des minéraux argileux, qui subissent des déshydroxylations au cours du traitement thermique, l'ATD ou la DSC peut aider à identifier les phases présentes et même de les quantifier si les transformations ne s'effectuent pas dans la même zone de température [75].

L'évolution thermique du mélange argileux MA a été étudiée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [74] [75], en utilisant l'appareillage LabSys, composé d'un module balance TG, d'un module four et d'un

logiciel pilotant les modules. Un échantillon de MA a été pesé et mis dans un creuset en alumine sur le capteur TG de l'appareil. La mesure de la température a été effectuée par le thermocouple associé au capteur TG. Le cycle de chauffage adopté pour étudier le comportement du MA, consiste à chauffer l'échantillon de façon continue jusqu'à 1100 °C, avec une vitesse de montée en température de 2 °C.min⁻¹, puis à refroidir l'échantillon jusqu'à température ambiante, avec une vitesse de refroidissement de 10 °C.min⁻¹. L'analyse a été effectuée sous air.

Les courbes ATG-DSC du mélange argileux MA sont présentées sur la Figure II-4.

La courbe ATG montre que la perte de masse augmente avec la température. Cinq pics observés sur la courbe DSC indiquent les points d'inflexion de la courbe ATG. Le Tableau II-4 présente l'attribution des phénomènes observés lors de l'analyse en ATD-DSC.

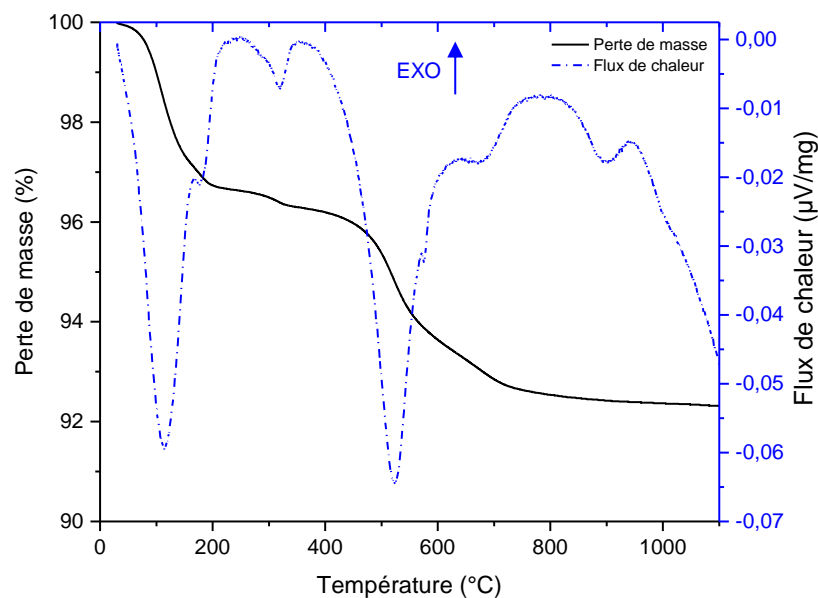
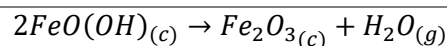


Figure II-4 : courbes ATG-DSC du mélange argileux MA, sous air

Tableau II-4 : réactions observées au cours de l'analyse ATD-DSC du mélange argileux MA

Température (°C)	Nature de la transition	Perte de masse (%)	Attribution
30-200	endothermique	3,3	Départ de l'eau d'hydratation.
200-330	endothermique	0,4	Décomposition de l'hydroxyde de fer (FeO(OH)) en oxyde de fer (Fe₂O₃) qui donne la coloration rouge à la terre après cuisson, selon la réaction de l'Équation II-5 [44] [76].



Équation II-5

330-700	endothermique	3,5	Départ de l'eau de constitution et décomposition de la kaolinite qui se transforme en métakaolinite , selon la réaction de l'Équation II-6 [32] [76] [77]. $Al_2O_3Si_2O_5(OH)_{4(c)} \rightarrow Al_2Si_2O_7_{(c)} + 2H_2O_{(g)}$
			Équation II-6
573	endothermique	-	Transformation du quartz α en quartz β .
700-800	endothermique	0,3	Décomposition du carbonate de chaux ($CaCO_3$) en chaux vive (CaO), selon la réaction de l'Équation II-7. $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$
			Équation II-7
950	exothermique	-	Formation de mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) à partir des métakaolins (Équation II-8). $3Al_2Si_2O_7_{(c)} \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_{2(c)} + 4SiO_{2(c)}$
			Équation II-8

(g) : phase gazeuse, (s) : phase solide, (c) : phase condensée (solide ou liquide)

II.2.1.6. Observation microscopique par MEB du MA

La microscopie électronique est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) permet l'observation de la topographie des surfaces d'un échantillon. Le fondement de cette microscopie est basé sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée pour obtenir des images de l'objet. Généralement, cet appareillage est combiné à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) qui permet l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à faire ressortir par cartographie la distribution d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. L'observation MEB des minéraux argileux permet notamment de suivre l'évolution de la microstructure après traitement thermique et de détecter l'apparition de nouvelles phases si le contraste chimique le permet. La technique MEB produit des images avec une résolution d'environ 50 nm d'où la nécessité de recourir au MET (Microscopie Electronique à Transmission) dans le cas des observations nanométriques. En revanche, l'application de cette technique est délicate pour les minéraux argileux car ceux-ci sont très sensibles à l'effet combiné du vide et des échauffements locaux dus au faisceau d'électrons [78].

La microstructure du mélange argileux MA a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) [78]. Le microscope électronique à balayage utilisé est le JEOL

IT 300. Pour ce faire, des échantillons sous forme de poudre de MA ont été déposés sur des supports en carbone qui jouent le rôle d'adhésif et de substrats plats. Vu que les échantillons ne sont pas conducteurs, ceux-ci ont été métallisés par pulvérisation cathodique de platine, dans une enceinte sous vide, jusqu'à obtention d'un dépôt de 10 nm environ. Une fois métallisés, les échantillons sont introduits dans la chambre du MEB pour l'analyse. La Figure II-5 présente l'observation microscopique d'un échantillon du mélange argileux MA.

Cette observation microscopique montre que la texture est relativement compacte, formée de plusieurs feuillets plans superposés, sans montrer de disposition préférentielle de ceux-ci. Cette disposition aléatoire laisse apparaître quelques mésopores.

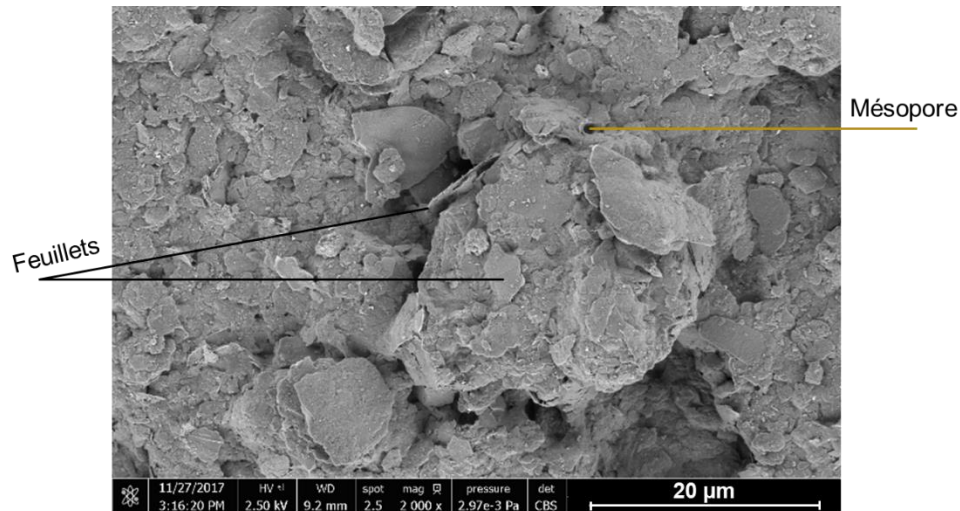


Figure II-5 : image MEB du mélange argileux MA

II.2.2. Déchets d'ameublement (DEA)

Les déchets de bois valorisés dans ce projet sont issus de produits en fin de vie de la filière ameublement (DEA : déchets d'éléments d'ameublement). Les DEA utilisés ont été sélectionnés, par les deux partenaires FCBA et IRCER au centre de tri SEMARDEL (sur le site de SEMAVAL) (Figure II-6). Ainsi, cinq catégories de DEA ont été définies [47] [49] [79] :

- bois massif non revêtu, désigné par **BMNR** ;
- bois massif revêtu, désigné par **BMR** ;
- panneaux de particules, désigné par **PP** ;
- panneaux de fibres à moyenne densité, désigné par **MDF** ;
- panneaux de fibres à haute densité, désigné par **HDF**.



Figure II-6 : (a) Déchets de bois issus de DEA et (b) sélection et constitution des cinq catégories de DEA

II.2.2.1. Réduction granulométrique des DEA

Afin de pouvoir caractériser et utiliser les DEA comme agent porogène au sein de la matrice argileuse, une réduction de la taille des différents DEA était nécessaire.

La réduction granulométrique des DEA a été effectuée par la technique de broyage chez un prestataire (RAGT ENERGIE)². Les DEA ont été d'abord séchés avec un séchoir double caisson à air pulsé, puis ils ont subi un déchiquetage en utilisant un broyeur lent à couteaux avec grille de 10 mm. Ensuite, les DEA ont été broyés à l'aide de broyeurs avec des tailles de grilles différentes, afin de limiter le défibrage de la matière. Deux types de broyeurs ont été utilisés, un broyeur rapide à marteaux avec grilles de 3 mm et un broyeur rapide à marteaux avec grilles de 1 mm.

Les cinq catégories de DEA ont été livrées après broyage à IRCER. Les DEA broyés ont été homogénéisés et stockés. L'homogénéisation a été faite manuellement à l'aide d'une pelle, puis les DEA ont été stockés dans des bidons en plastique pour toute la période de l'étude.

La Figure II-7 présente l'aspect physique des cinq catégories de DEA, avant et après broyage.

La détermination de la distribution granulométrique des DEA a été réalisée à l'aide du Granulomètre Laser Mastersizer 2000, sur les DEA broyés mis en suspension dans de l'eau et sous agitation afin d'assurer une meilleure dispersion des particules. La Figure II-8 représente les courbes granulométriques des cinq catégories de DEA en pourcentage volumique cumulé en fonction de la taille des particules. Les DEA représentent tous des particules de taille inférieures à 1 mm. La majorité des particules de MDF (99 %), HDF (95 %) et BMNR (92 %) sont de taille inférieure à 1 mm. Le BMR et le PP se composent respectivement de 80 % et 70 % d'éléments de cette taille. Le MDF et HDF représentent les DEA avec des tailles de particules les plus fines ($D_{50(\text{MDF})} = 157 \mu\text{m}$ et $D_{50(\text{HDF})} = 211 \mu\text{m}$). Le BMNR représente les DEA avec des particules de tailles moyennes ($D_{50(\text{BMNR})} = 309 \mu\text{m}$). Tandis que le BMR et le PP représentent les DEA avec des tailles de particules les plus grandes, 478 μm et 628 μm , respectivement. La fraction granulométrie visée dans cette étude est la fraction : $400 \mu\text{m} < [x] < 1 \text{ mm}$. D'après les résultats obtenus (Figure II-8), le BMNR, le BMR et le PP se composent de 33 %, 32 % et 32,5 %, respectivement, d'éléments de cette

² R.A.G.T ENERGIE, Zone Innoprod, Chemin de la teulière, 81000 ALBI

fraction. Le MDF et le HDF quant à eux comportent une proportion moindre en particules de la fraction $400 \mu\text{m} < [x] < 1 \text{ mm}$ (respectivement 22,5 % et 27 %). Bien que les cinq catégories des DEA ont subis le même protocole de broyage, mais en raison de leur type (bois massif, panneaux de particules ou de fibres), leur comportement au broyage n'était pas identique.

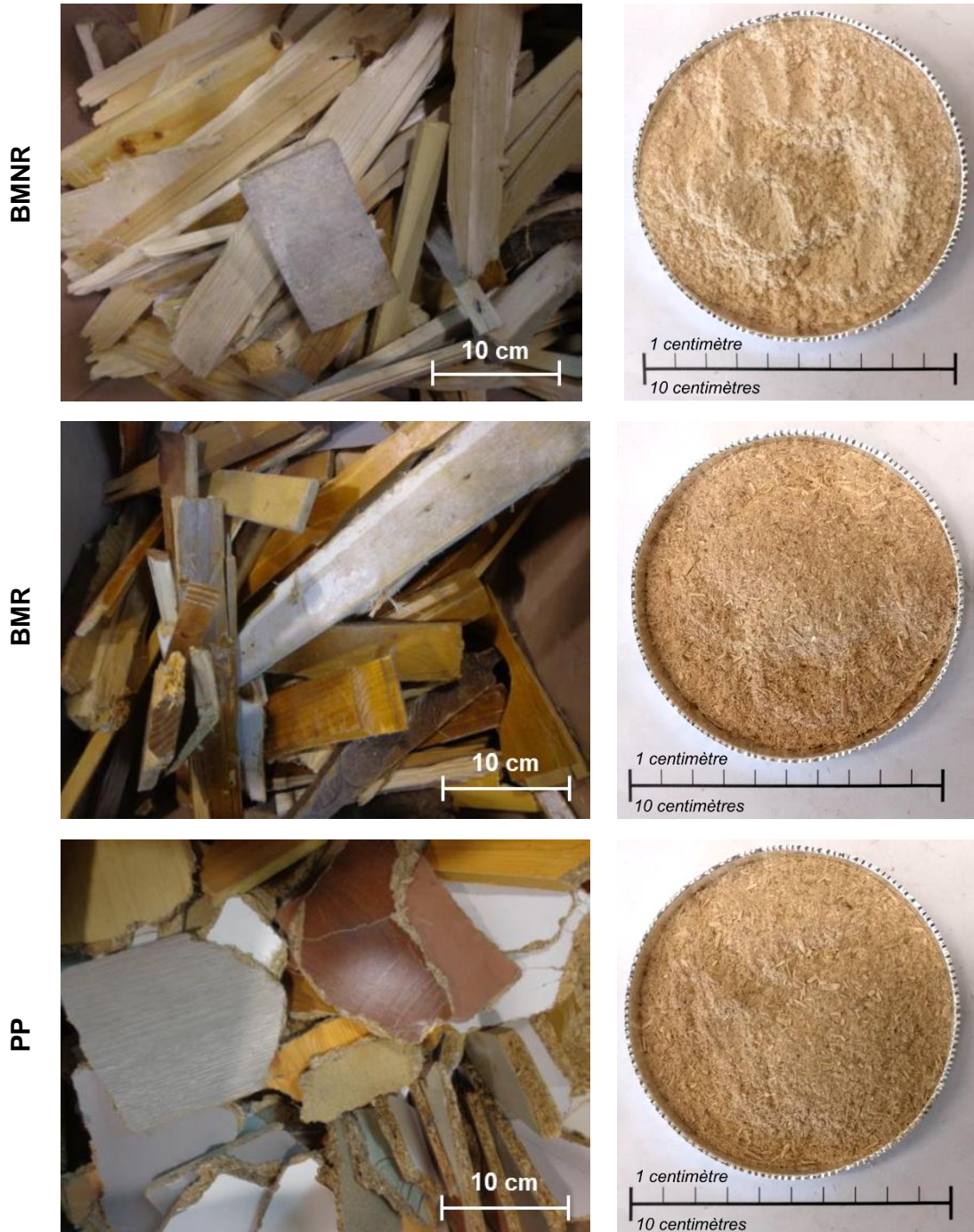




Figure II-7 : aspect physique des DEA ; gauche : avant broyage et droite : après broyage

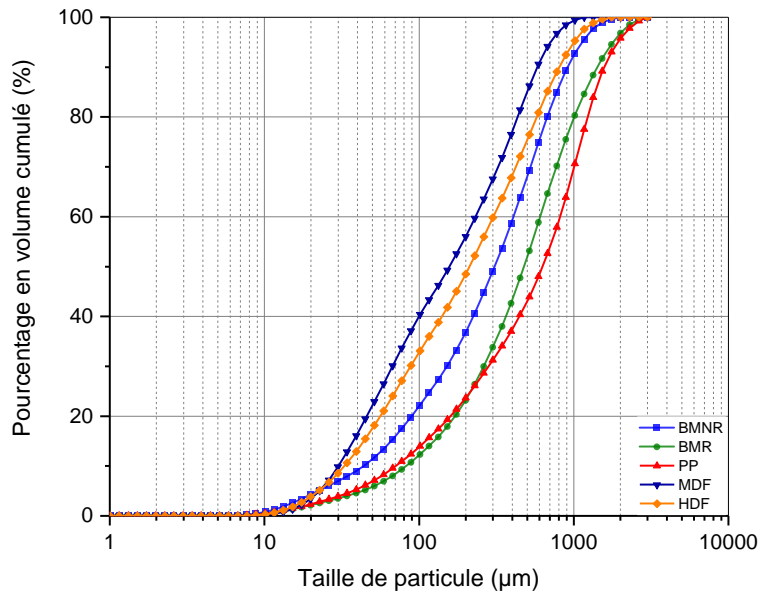


Figure II-8 : distribution granulométrique en pourcentage cumulé des cinq catégories de DEA après broyage

II.2.2.2. Caractérisation chimique élémentaire

Dans le but de comprendre le comportement à la combustion et de pouvoir comparer les cinq catégories des DEA, les teneurs en éléments carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O), azote (N), fluorures, chlorures, bromures et pentachlorophénol (PCP), soufre et métaux lourds ont été recherchées. L'analyse de la teneur en éléments C, H, O et N a été effectuée à l'institut de Chimie des Substances Naturelles (I.C.S.N.) du CNRS. Les deux autres analyses ont été réalisées par le laboratoire de chimie – écotoxicologie de FCBA.

Le Tableau II-5 présente les teneurs en C, H, O et N des cinq catégories des DEA. Les différentes catégories des DEA ont montré des teneurs en carbone (C), hydrogène (H) et oxygène (O) assez similaires. Cependant, la teneur en azote (N) varie d'une catégorie à l'autre. Le BMNR, BMR et HDF ont une teneur en azote (N) faible à négligeable, tandis que le PP et le MDF présentent une teneur en azote (N) de l'ordre de 3 à 4 %m en raison des liants (colles) utilisés pour leur fabrication [47] [49].

Tableau II-5 : teneur en éléments CHON des cinq catégories de DEA

Composition en (% _m)					
	BMNR	BMR	PP	MDF	HDF
C	47,8	46,5	44,9	45,2	48,1
H	5,8	5,8	5,9	5,9	5,7
O	44,9	45,6	43,4	43,2	44,7
N	0,3	Absent ou traces	2,8	4,3	Absent ou traces

Les résultats de la teneur en fluorures, chlorures, bromures et pentachlorophénol (PCP) sont regroupés dans le Tableau II-6. Les cinq catégories de DEA ont révélé les mêmes teneurs faibles (inférieures à 5 mg.kg⁻¹, qui correspond à la limite de détection ou quantification, pour les bromures et les fluorures), excepté la teneur en fluorures pour le BMR qui est plus élevée (46,3 mg.kg⁻¹). Pour ce qui est des teneurs en chlorures, les valeurs diffèrent d'une catégorie de DEA à l'autre ; elles sont importantes dans le BMNR, le BMR et le PP, et plus faibles dans le MDF et le HDF. En outre, les différentes catégories de DEA ont des teneurs faibles en pentachlorophénol (inférieures, égales ou proches de la limite de détection ou quantification : 0,2 mg.kg⁻¹), hormis le PP qui présente une teneur plus importante (1,4 mg.kg⁻¹).

Néanmoins, les valeurs obtenues dans cette analyse sont faibles. A titre indicatif, les seuils réglementaires autorisés par l'Etat pour l'utilisation de broyats d'emballages en bois comme combustible ne sont pas dépassés. Ils sont respectivement de 900 mg.kg⁻¹ et 3 mg.kg⁻¹ pour le chlore et le PCP [80].

Le dosage en soufre et métaux lourds des différentes catégories de DEA est présenté dans le Tableau II-7. Les teneurs en Cd, Hg, As, Cr et B sont faibles (inférieures à 2 mg.kg⁻¹ : limite de détection ou quantification) pour les différentes catégories de DEA. La teneur en soufre (S) diffère d'une catégorie à l'autre. La plus forte présence de soufre (S) a été enregistrée dans le PP et le MDF, avec respectivement des valeurs de 398,5 et 381,5 mg.kg⁻¹. Ceci peut être lié

aux durcisseurs contenus dans les colles utilisées pour la fabrication de ce type de bois. Concernant le dosage en plomb (Pb) et en zinc (Zn), les différentes catégories de DEA ont respectivement des teneurs identiques et assez proches, à l'exception du BMR pour lequel une teneur respectivement en Pb et en Zn est de 47 mg.kg⁻¹ et 142,3 mg.kg⁻¹. Ceci peut trouver une explication dans l'existence de pigments minéraux dans les produits de finition du bois (peintures, lasures...) employés en revêtement. Par ailleurs, le dosage en élément Cu le plus important a été marqué pour le PP. Cette teneur pourrait être liée à la présence de bois recyclé utilisé comme matière première secondaire dans la fabrication des PP.

Tableau II-6 : teneurs en fluorures, chlorures, bromures et pentachlorophénol (PCP) des cinq catégories de DEA

	Teneurs en anions et PCP en mg.kg⁻¹ de matière sèche				
	BMNR	BMR	PP	MDF	HDF
Chlorures	246	171	332	75	29,8
Fluorures	< 5	46,3	< 5	< 5	< 5
Bromures	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentachlorophénol (PCP)	0,2	0,7	1,4	< 0,1	< 0,2

Tableau II-7 : dosage en soufre et métaux lourds des cinq catégories de DEA

	Dosage en soufre et métaux lourds en mg.kg⁻¹ de matière sèche				
	BMNR	BMR	PP	MDF	HDF
S	173,9	232	398,5	381,5	126
Cd	<2	<2	<2	<2	<2
Hg	<2	<2	<2	<2	<2
As	<2	<2	<2	<2	<2
Pb	<2	47	<2	<2	<2
Cr	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	<2	14,5	104,2	<2	1,9
Zn	27,8	142,3	38,2	16,9	9,8
B	<2	<2	<2	<2	<2

II.2.2.3. Analyse thermique des DEA

Afin d'évaluer la décomposition thermique des DEA, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur les différentes catégories de DEA. L'analyse a été effectuée à l'aide de

l'appareillage LabSys, dans les mêmes conditions de l'analyse ATG du MA, sur des échantillons de chaque catégorie de DEA.

La Figure II-9 présente les courbes ATG des cinq catégories de DEA. Les courbes ATG des cinq catégories de DEA présentent la même évolution avec essentiellement deux points d'inflexion :

- **entre 30 et 250 °C** : des pertes de masse entre 4 et 7 % liées au départ de l'eau présente initialement dans les DEA ;
- **entre 250 et 500 °C** : la décomposition thermique des DEA a été enregistrée accompagnée avec des pertes de masse allant de 90 à 95 %.

Les cinq catégories de DEA se décomposent totalement au-delà de 500 °C et perdent jusqu'à 98 % de leurs masses initiales. Ceci permet de prédire une décomposition quasi-totale des DEA lors de la cuisson des mélanges argileux dans lesquels sont incorporés des DEA.

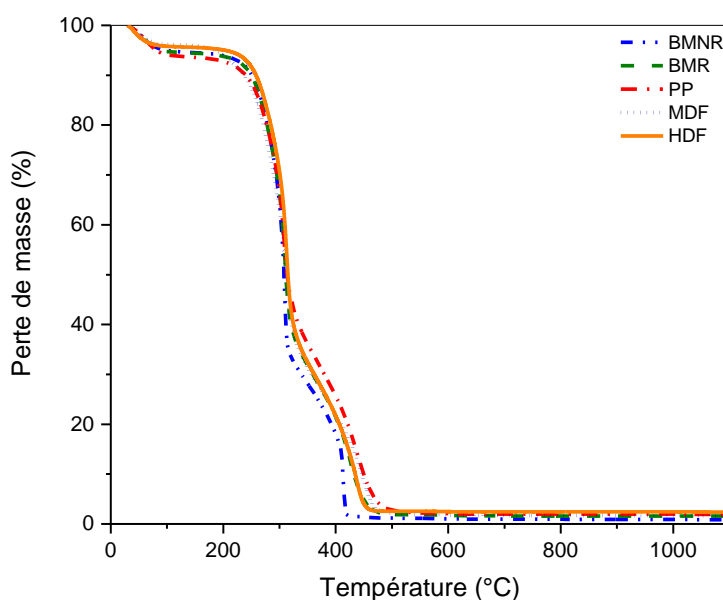


Figure II-9 : courbe ATG des cinq catégories de DEA, sous air

II.2.2.4. Masses volumiques des DEA

La masse volumique réelle des DEA a été mesurée par pycnométrie à hélium. Leur masse volumique apparente a été déterminée en considérant le rapport de la masse d'un échantillon sur son volume en ayant pris soin de le contenir dans un emporte-pièce cylindrique. Cette méthode de mesure prend en considération l'air entre les particules des DEA. De ce fait, et pour tous les DEA en étude, la contribution de l'air a été estimée à 36 % sur la base de la compacité des particules sphériques réparties d'une façon aléatoire [81]. Par conséquent, une valeur corrigée de la masse volumique apparente des DEA a été calculée.

Les masses volumiques réelles, les masses volumiques apparentes mesurées et les masses volumiques apparentes corrigées des différentes catégories de DEA sont données dans le Tableau II-8. Les différentes catégories de DEA ont une masse volumique réelle assez similaire ($1,4 \text{ g.cm}^{-3}$). Cependant, les masses volumiques apparentes sont significativement

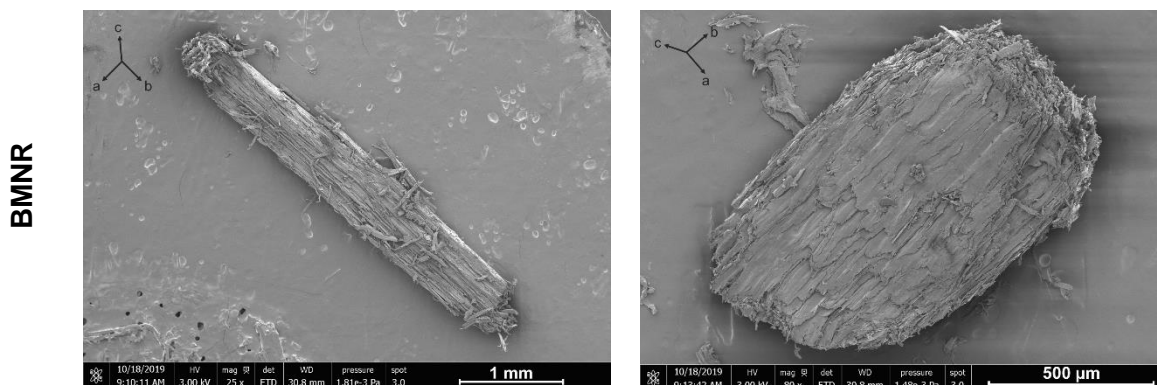
plus élevées pour le BMNR, le BMR et le PP que pour le MDF et le HDF. Par conséquent, pour une quantité donnée de DEA, le MDF et le HDF occupent un volume plus important que le BMNR, le BMR et le PP.

Tableau II-8 : masses volumiques réelle, apparente et apparente corrigée des DEA

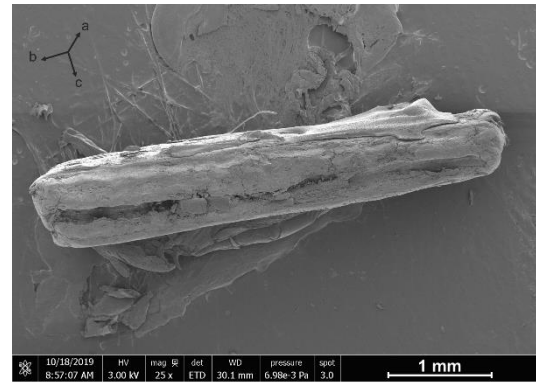
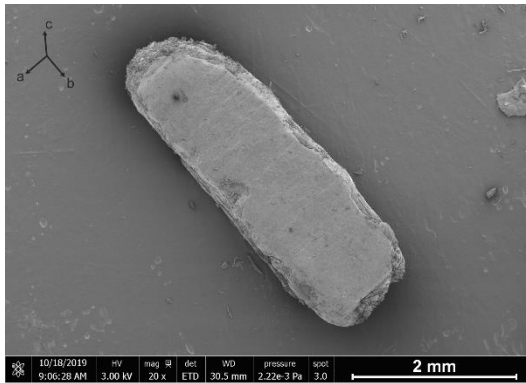
	Masse volumique réelle (g.cm ⁻³)	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Masse volumique apparente corrigée (g.cm ⁻³)
BMNR	1,43	0,39	0,60
BMR	1,44	0,51	0,79
PP	1,40	0,44	0,69
MDF	1,38	0,23	0,36
HDF	1,43	0,17	0,27

II.2.2.5. Observations microscopiques par MEB des DEA

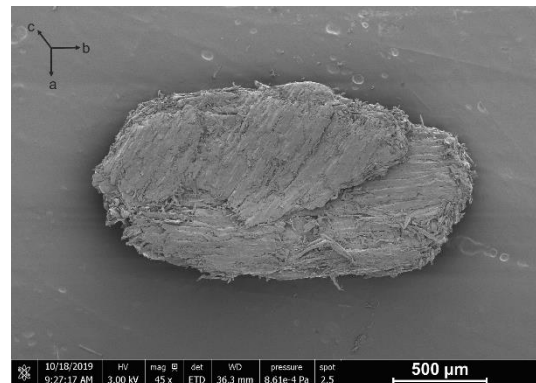
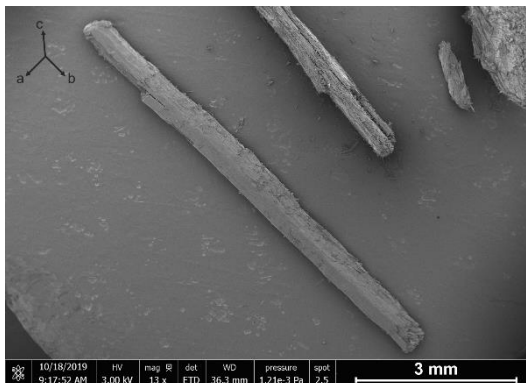
Les microstructures des DEA ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta 450 FEG. Des échantillons de chaque type de DEA ont été dispersés dans de l'éthanol et ont été déposés sur des pastilles en carbone. Ensuite, les pastilles ont été séchées et métallisées par pulvérisation cathodique d'une fine couche de platine. Les images de la Figure II-10 présentent la taille et la forme des particules des cinq catégories de DEA (deux copeaux par catégorie). En observant ces images, il convient de remarquer que les DEA ont des formes irrégulières, qui tendent plutôt vers la forme allongée que la forme sphérique. Ainsi, au sein de la même catégorie de DEA, différentes formes sont observées. Les facteurs de forme (largeur sur longueur) des DEA diffèrent donc d'une catégorie à l'autre. Les facteurs de forme les plus importants ont été enregistrés pour le MDF (de 0,1 à 0,2) suivi du PP (de 0,1 à 0,5) puis le BMR (0,3), suivi du BMNR (0,1 à 0,6) et en dernier le HDF (0,3 à 0,9). Quant à leur taille, ces résultats montrent que le MDF et le HDF sont constitués de particules de tailles plus fines de l'ordre du micromètre tandis que le BMNR, le BMR et le PP sont constitués de particules de tailles plus importantes de l'ordre du millimètre. Ce constat est en cohérence avec les résultats obtenus par l'analyse de la distribution granulométrique.



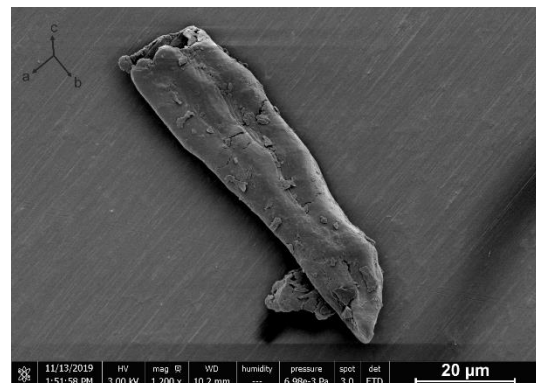
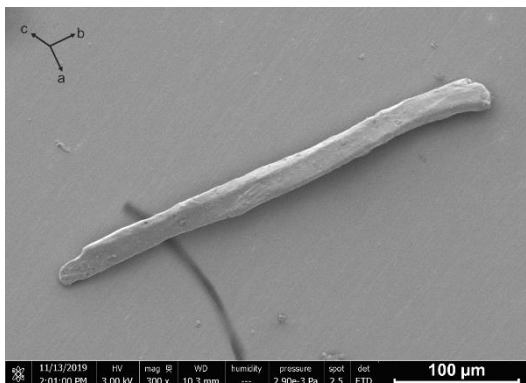
BMR



PP



MDF



HDF

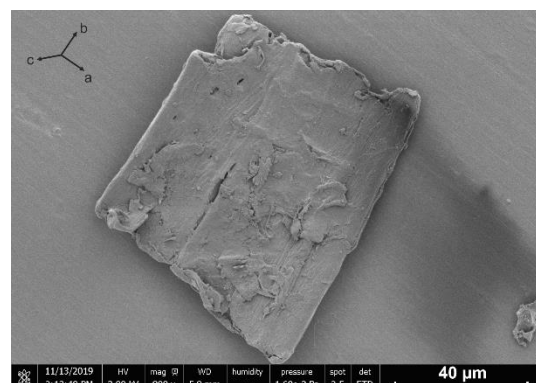
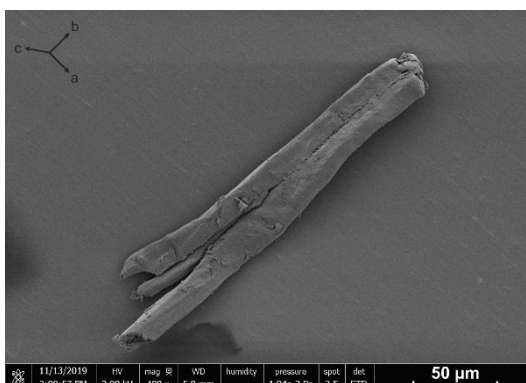


Figure II-10 : images MEB des cinq catégories de DEA

II.2.3. Copeaux de bois au Rabot (CBR)

Les porosants lamellaires de type copeaux de bois utilisés dans ce projet ont été récupérés de l'atelier de menuiserie de l'IRCER. Il s'agit de co-produits obtenus, au cours de la finition

de surface des pièces de bois massif non revêtus, par rabotage en utilisant un rabot au fer. Les co-produits récupérés ont une forme lamellaire et seront nommés dans ce manuscrit CBR. Le lot de CBR récupéré a été stocké à l'air ambiant à IRCER tout au long de la période de cette étude.

II.2.3.1. Réduction granulométrique des CBR

Les copeaux de bois au rabot à l'état brut (CBR) récupérés ont des tailles de particules de l'ordre du centimètre (Figure II-11-(a)). Dans le but de pouvoir incorporer les CBR au sein de la matrice argileuse, une réduction de leur taille a été requise.

La réduction granulométrique des CBR a été effectuée sur les CBR secs par broyage à l'aide d'un broyeur à percussion de type RETSCH SR300, en utilisant une grille d'ouverture trapézoïdale de 2 mm. Les CBR broyés ont été ensuite tamisés en voie sèche afin de ne retenir que la fraction granulométrique [800 μm ; 1 mm]. Les CBR broyés utilisés dans la suite de cette étude seront alors notés CBR800-1 (Figure II-11-(b)).

La détermination de la distribution granulométrique des copeaux de bois au rabot après broyage (CBR800-1) a été réalisée à l'aide du Granulomètre Laser Mastersizer 2000, sur les CBR800-1 mis en suspension dans de l'eau. La Figure II-12 présente le pourcentage volumique cumulé des CBR800-1 en fonction de la taille des particules. Le diamètre moyen D_{50} en volume des particules du CBR800-1 est de 1237 μm .

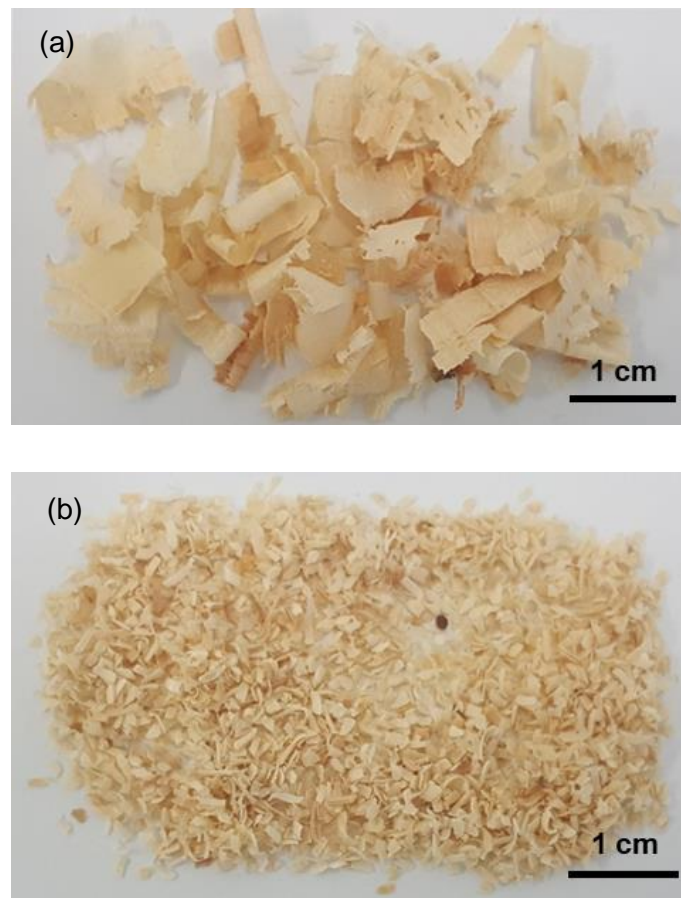


Figure II-11 : aspect physique des copeaux de bois au rabot : (a) à l'état brut (CBR) et (b) après broyage (CBR800-1)

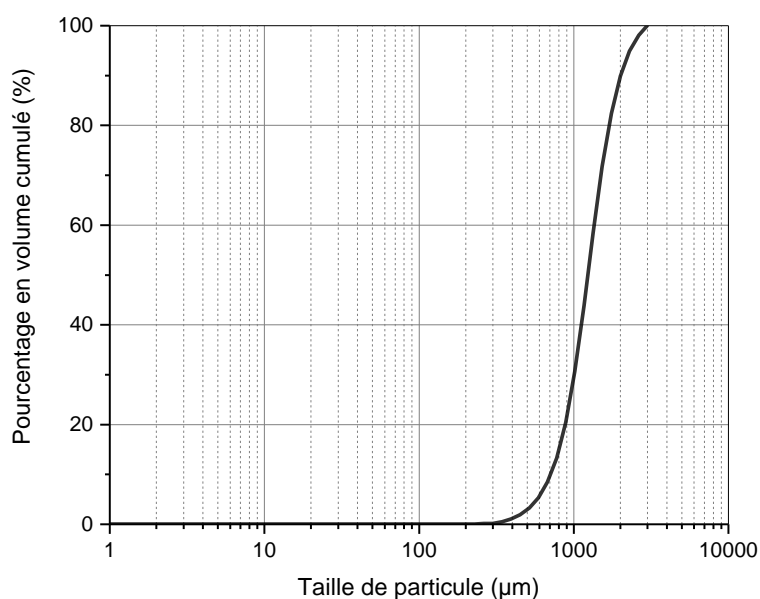


Figure II-12 : distribution granulométrique en pourcentage cumulé des copeaux de bois au rabot après broyage (CBR800-1)

II.2.3.2. Décomposition thermique des CBR800-1

La décomposition thermique des CBR800-1 a été évaluée par calcul de la perte de masse d'un échantillon après son traitement thermique, dans un four électrique, à une température de 950 °C, sous air.

Après traitement thermique, une masse restante de 0,55 % de la masse initiale de l'échantillon a été enregistrée.

Les CBR800-1 se décomposent donc à 99,45 % après traitement thermique à 950 °C. Ceci permet de prévoir une décomposition quasi-totale des CBR800-1 utilisés en tant qu'agent porogène.

II.2.3.3. Observation microscopique MEB des CBR800-1

La microstructure des CBR800-1 a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) JEOL IT 300. Des échantillons de CBR800-1 ont été dispersés dans de l'éthanol et ont été déposés sur des pastilles en carbone. Ensuite, les pastilles ont été séchées et métallisées par pulvérisation cathodique d'une fine couche de platine. La microstructure des CBR800-1 est présentée dans la Figure III-28. Les CBR800-1 vus au MEB ont présenté des formes de particules allongées plus ou moins régulières (Figure II-13-(a)) avec un facteur de forme de 0,3. Vu en épaisseur, les CBR présentent une structure en forme de nid d'abeilles (Figure II-13 (b)).

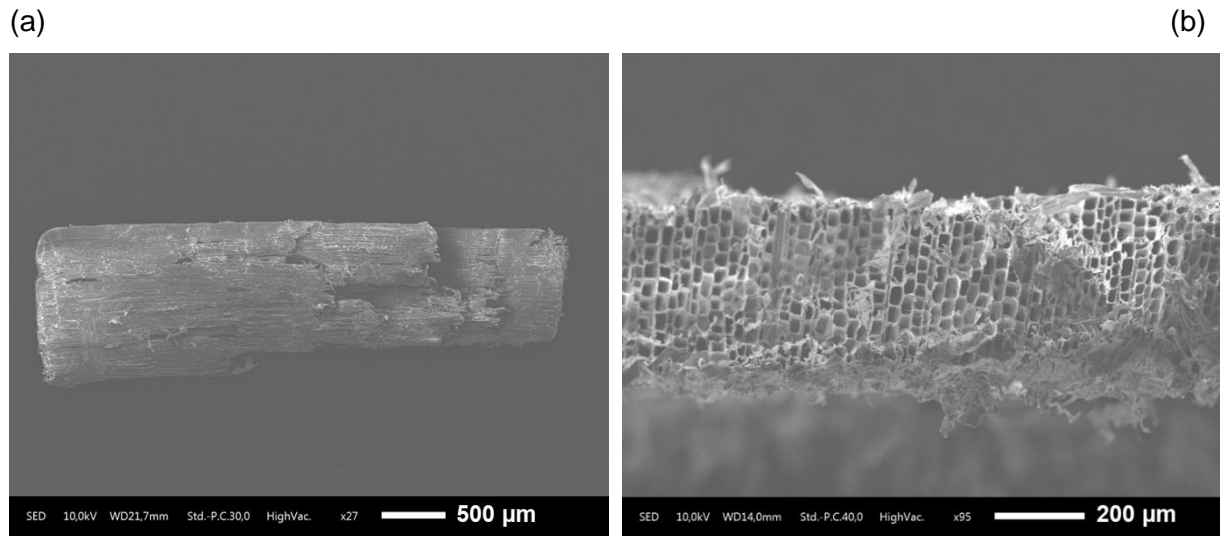


Figure II-13 : images MEB du CBR800-1, (a) vue d'ensemble et (b) vue de l'épaisseur

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats des caractérisations des matières premières ont été explorés.

La caractérisation de la matrice argileuse MA a porté sur des analyses physico-chimiques, minéralogiques et microstructurales. Les résultats de ces analyses ont permis la connaissance des caractéristiques du mélange argileux MA afin de mieux comprendre par la suite son comportement lors de la production des briques (élaboration, séchage et cuisson). Les résultats des limites d'Atterberg ont permis de classer ce mélange argileux parmi les argiles moyennement plastiques, avec un indice de plasticité égal à 13 %. Ainsi, la caractérisation physique a montré que ce mélange argileux contenait une fraction importante de sable (30 %m), ce qui explique sa plasticité moyenne. En outre, ces résultats ont été confirmés par les analyses chimique et minéralogique. De plus, la présence considérable d'oxyde de fer dans cette matière argileuse permettra d'obtenir la couleur rouge caractéristique des briques de terre cuite.

Après leur broyage, les caractéristiques physiques, chimiques et microstructurales des différentes catégories de déchets d'éléments d'ameublement (DEA) ont été déterminées. Les résultats des analyses granulométriques ont permis d'abord de constater que le comportement au broyage des DEA était différent selon les catégories, puis de classer les DEA en fonction de leurs dimensions caractéristiques. Le BMNR, BMR et PP sont constitués de particules de taille plus importante que celles des MDF et HDF. Les DEA présentaient également des facteurs de forme différent et assez important allant de 0,1 à 0,9. Par conséquent, ces résultats seront exploités afin de comprendre les propriétés finales des produits incorporant ceux-ci. D'autre part, les teneurs en éléments C, H, O, N, fluorures, chlorures, bromures, PentaChloroPhénol (PCP), soufre (S) et métaux lourds des différentes catégories des DEA ont été recherchées. Les résultats de ces analyses sont globalement similaires pour les différentes catégories étudiées. Toutefois, les différences notées trouvent une origine probable dans les produits de finition que revêtent ces DEA. Les valeurs obtenues pour ces teneurs ne dépassent pas les seuils réglementaires pour l'utilisation de broyats d'emballages en bois comme combustible. Ainsi, les analyses thermiques des DEA ont démontré une tendance similaire caractérisée par une perte de masse quasi-totale au-delà de 500 °C. Cette décomposition thermique permettra de créer un réseau poreux au sein des produits incorporant les DEA.

Les analyses de caractérisation physiques et microstructurales des copeaux de bois au rabot (CBR800-1) ont été présentées. Le diamètre moyen D_{50} des particules de CBR800-1 est de 1237 μm . Cependant, les CBR800-1 ont des formes allongées plus ou moins régulières présentant un facteur de forme de 0,3. Par ailleurs, la décomposition thermique des CBR800-1 a été distinguée par une décomposition thermique de 99,45 % de la masse initiale, après traitement thermique de ceux-ci à 950 °C.

Les matières premières caractérisées dans ce chapitre seront utilisées dans la suite de cette étude pour préparer des formulations MA/DEA et MA/CBR800-1. Les résultats des analyses ATG/DSC seront exploités pour choisir les cycles des traitements thermiques adaptés. Ainsi, les formulations MA/DEA et MA/CBR800-1 seront élaborées et les caractérisations de leurs propriétés thermiques et mécaniques seront étudiées et présentées dans les chapitres suivants.

Chapitre III. Elaboration, mise en forme, traitements thermiques et caractérisations des formulations MA/DEA

III.1. Introduction

Les briques de terre cuite représentent l'un des matériaux de construction les plus utilisés dans la construction des bâtiments, en raison de leurs propriétés thermiques, acoustiques et mécaniques. Cependant, la réglementation thermique (loi n° 2015-992 du 17 août 2015) impose d'avoir des bâtiments économes en énergie. De ce fait, les propriétés thermiques des briques de terre cuite nécessitent d'être améliorées. L'amélioration thermique des matériaux de construction paraît possible par la création des pores supplémentaires au sein du tesson. La création des pores pourrait être réalisée par plusieurs techniques notamment par la technique sacrificielle qui consiste à ajouter des porogènes au mélange de base. Le choix du type de porogènes est fonction de leurs caractéristiques chimiques mais également de leurs disponibilités. Plusieurs agents porogènes ont été testés antérieurement, entre autres les déchets de l'industrie de papier [10], les balles de riz et les boues d'épuration [15] [82] [83], les billes de polystyrène [84], les amidons [85], les résidus organiques [86] et la sciure de bois [12] [21] [87]. L'incorporation de ces agents porogènes a été jugée intéressante dans la production des briques de terre cuite, permettant la création de la porosité et par conséquent l'amélioration de l'isolation thermique traduite par la diminution de la conductivité thermique jusqu'à $0,31 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En outre, l'incorporation des agents porogènes dans la fabrication des briques de terre cuite pourrait se voir l'un des moyens de valorisation de plusieurs variétés de déchets.

D'autre part, en France, l'industrie de bois génère une grande quantité de déchets qui représente en 2012 environ 7,2 Millions de tonnes par an [8]. 57 % de ces déchets sont recyclés en matières premières (pour la fabrication des panneaux de particules) et en valorisation organique, 22 % sont valorisés en énergie et 21 %, ce qui correspond à 1,3 Mt, sont éliminés désormais par enfouissement. A ce jour, peu de travaux se sont intéressés au développement de l'utilisation des déchets de bois issus de meubles en fin de vie dans la production de matériaux de construction.

L'objectif de cette étude est d'utiliser les déchets de bois issus de meubles en fin de vie, dit déchets d'éléments d'ameublement (DEA), comme agents porogènes pour obtenir des briques poreuses de terre cuite présentant des propriétés d'isolation thermique améliorées tout en conservant des résistances mécaniques suffisantes pour une utilisation en maçonnerie porteuse.

Dans ce chapitre, la préparation et l'optimisation des formulations, à base du mélange argileux (MA) incorporant les déchets d'éléments d'ameublement (DEA), notées MA/DEA seront développées. Après mise en forme par extrusion et traitement thermique, l'évaluation des propriétés physiques, thermiques et mécaniques des formulations MA/DEA sera établie.

III.2. Préparation et mise en forme des formulations MA/DEA

Les matières premières utilisées dans ce chapitre ont été présentées et caractérisées dans le Chapitre II. Il s'agit du mélange argileux MA qui constituera la matrice argileuse des

formulations et des déchets d'éléments d'ameublement (DEA) qui joueront le rôle d'agents porogènes dans les formulations MA/DEA.

L'objectif premier de l'étude est d'étudier l'effet de l'incorporation des cinq catégories de DEA dans la matrice argileuse MA sur les propriétés physiques, thermiques (conductivité thermique) et mécaniques (résistance mécanique en compression et en flexion) des produits élaborés, en faisant varier le taux d'incorporation pour chaque type de DEA. Trois taux d'incorporation ont été choisis, 0 %_{mt}, 5 %_{mt} et 10 %_{mt} par rapport à la masse totale (mt). Les taux d'incorporation 5 et 10 %_{mt} ont été choisis sur la base des travaux antérieurs et de l'expérience des industriels qui ont trouvé qu'au-dessus de 10 %, il devient compliqué de mélanger les constituants et qu'en dessous de 5 %, l'effet n'est pas très remarquable sur les propriétés recherchées.

A cet égard, trois groupes de formulations ont été distingués, la formulation MA/DEA0 qui correspond à la formulation standard à base du mélange argileux MA et incorporant 0 %_{mt} de DEA, les formulations à 5 %_{mt} de taux d'incorporation de DEA notées MA/DEA5 et les formulations à 10 %_{mt} de taux d'incorporation de DEA notées MA/DEA10. A leurs tours, les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 ont été divisées en sous-formulations selon le type du DEA utilisé. Le Tableau III-1 regroupe les nomenclatures des formulations et des 11 sous-formulations étudiées.

La mise en forme des formulations MA/DEA sera réalisée par extrusion car, dans le domaine industriel, c'est la méthode la plus répandue dans la fabrication des briques en raison de sa cadence de production et de son rendement. Ainsi, le choix de cette mise en forme détermine donc le protocole de préparation des formulations MA/DEA qui sera organisé selon plusieurs étapes : une étape de préparation des pâtes MA/DEA (dosage et malaxage), une étape de mise en forme (extrusion), une étape de séchage, une étape de déliantage et une étape de cuisson. La préparation des formulations MA/DEA a été effectuée à l'échelle laboratoire à IRCER.

Tableau III-1 : nomenclatures des formulations MA/DEA en étude

Formulation	Type du DEA	Taux d'incorporation de DEA (%_{mt})	Nomenclature de la sous-formulation
MA/DEA0	-	0	MA-0
MA/DEA5	BMNR	5	MABMNR5
	BMR		MABMR5
	PP		MAPP5
	MDF		MAMDF5
	HDF		MAHDF5
MA/DEA10	BMNR	10	MABMNR10
	BMR		MABMR10
	PP		MAPP10

MDF	MAMDF10
HDF	MAHDF10

III.2.1. Préparation des pâtes MA/DEA

Afin de favoriser l'humidification et le mélange des matières premières, le mélange argileux MA a été broyé à sec à l'aide d'un broyeur à jarres avec billes jusqu'à obtention par tamisage de particules de tailles inférieures à 400 μm (avec un $D_{50v} = 7,48 \mu\text{m}$). Les DEA ont été broyés à RAGT ENERGIE, comme décrit dans le Chapitre II (section II.2.2.1), et utilisés dans la préparation des pâtes tels que reçus.

Le malaxage des pâtes nécessite l'optimisation du taux d'eau de façonnage. L'eau nécessaire à l'obtention d'une pâte homogène et extrudable a été déterminée pour la formulation MA-0 en se basant sur les résultats des limites d'Atterberg présentés dans le Chapitre II (section II.2.1.2). En effet, les résultats des limites d'Atterberg ont démontré que la limite de plasticité du MA est de 18 %_{mt}, cette valeur correspond à la quantité d'eau nécessaire au façonnage de la sous-formulation MA-0. Dans le cas des formulations MA/DEA5 et MA/DEA10, les pâtes à réaliser seront constituées du MA et des DEA. De par leur nature, les DEA ont une aptitude à absorber de l'eau. D'où la nécessité d'ajuster la quantité d'eau de façonnage pour les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 en tenant compte du taux d'incorporation des DEA.

Pour cela, une étude de la capacité d'absorption d'eau par les DEA a été réalisée. Les DEA ont été séchés dans une étuve à $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Les masses (m_{s-DEA}) et volumes (V_{s-DEA}) des DEA secs ont été mesurés. Les DEA ont été ensuite immergés dans de l'eau pendant 48 h. Une fois récupérés de l'eau d'imbibition, les DEA ont été mesurés à nouveau et les masses et volumes, m_{h-DEA} et V_{h-DEA} ont été notés. Le taux de gonflement des DEA τ_g a été déterminé selon l'Équation III-1 [88] :

$$\tau_g = \frac{(m_{h-DEA} - m_{s-DEA})/\rho_{eau}}{V_{s-DEA}}$$

Équation III-1

Le taux de gonflement des DEA a été utilisé pour calculer le degré de gonflement des DEA, noté Δ_g , en utilisant l'Équation III-2 [88] :

$$\Delta_g = \frac{\tau_g + 100}{100}$$

Équation III-2

Où :

Δ_g : le degré de gonflement d'eau des DEA ;

τ_g : le taux de gonflement d'eau par les DEA ;

m_{h-DEA} : la masse des DEA après imbibition d'eau pendant 48 h (g) ;

m_{s-DEA} : la masse sèches des DEA (g) ;

V_{s-DEA} : le volume sec des DEA, mesuré en utilisant un cylindre de mesure (g.cm^{-3}) ;

ρ_{eau} : la densité de l'eau (g.cm^{-3}).

Les résultats du degré de gonflement des DEA Δ_g sont présentés dans le Tableau III-2. Le degré de gonflement des DEA est quasiment le même pour toutes les catégories de DEA. Ceci indique que l'absorption d'eau ne varie pas de manière significative d'un DEA à l'autre. Compte tenu de ces résultats, l'eau de façonnage des formulations MA/DEA a été ajustée pour une sous-formulation par formulation (MABMNR5 pour la MA/DEA5 et MAMDF10 pour la MA/DEA10) et a été appliqué sur le reste des sous-formulations. Les pourcentages d'eau de façonnage nécessaires pour le malaxage de chaque formulation sont donnés dans le Tableau III-3.

Les formulations MA/DEA ont été mélangées à sec pendant 30 min dans un mélangeur dynamique 3D (Turbula, WAB Group, Suisse), puis malaxées avec l'eau de façonnage nécessaire dans un malaxeur à bras en Z (DUPLEX-KNETER) pendant 3 h jusqu'à l'obtention de pâtes homogènes. A la fin de la préparation, les pâtes obtenues ont été conservées dans des boîtes hermétiques pendant 24 h.

Tableau III-2 : degré de gonflement des DEA (Δ_g)

Degré de gonflement des DEA (Δ_g)	
BMNR	1,02
BMR	1,02
PP	1,01
MDF	1,01
HDF	1,01

Tableau III-3 : pourcentage d'eau de façonnage utilisé pour le malaxage des formulations MA/DEA

	MA/DEA0	MA/DEA5	MA/DEA10
Eau de façonnage (%_{mt})	18	22	23

III.2.2. Mise en forme des formulations MA/DEA

Pour une relaxation suffisante des contraintes, les pâtes ont été laissées reposées pendant 24 h avant d'être mises en forme par extrusion. L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse à piston, elle est composée d'un réservoir dans lequel la pâte est chargée. L'extrusion a été effectuée à une vitesse de $9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ au travers une filière cylindrique de 20 mm de diamètre placée à l'extrémité du réservoir. Pour assurer la désaération, une pompe à vide est reliée au réservoir et est placée juste avant l'entrée de la filière. La Figure III-1 représente schématiquement l'extrudeuse à piston utilisée pour la mise en forme des formulations MA/DEA. A la sortie de l'extrudeuse, les éprouvettes cylindriques de 20 mm de diamètre sont coupées en longueur à l'aide d'un fil de nylon.

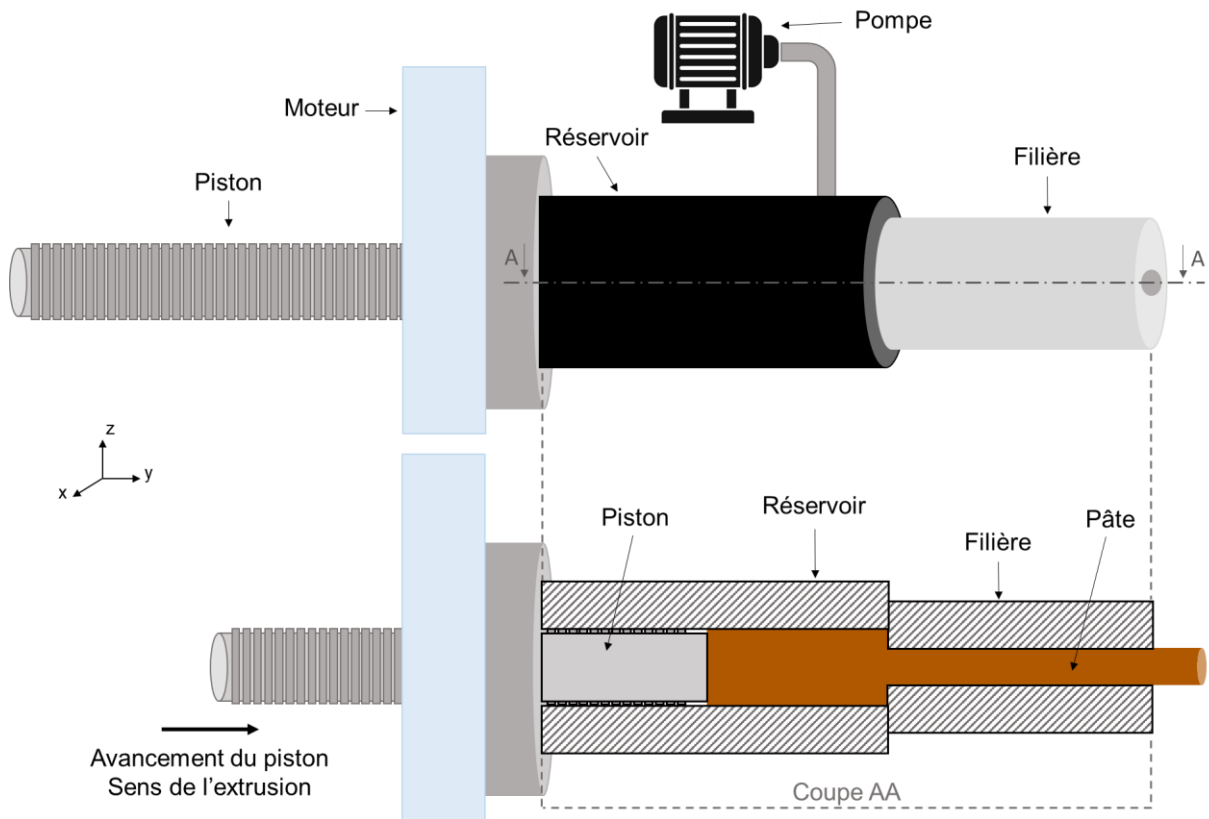


Figure III-1 : schéma de l'extrudeuse à piston, conçue par M. Thierry CHARTIER

III.2.3. Traitements thermiques des formulations MA/DEA

Les formulations MA/DEA extrudées ont été façonnées avec des teneurs en eau importantes. Avant de les passer à la cuisson, une étape de séchage est alors nécessaire afin d'éliminer la plus grande partie de cette eau de façonnage. Les formulations MA/DEA extrudées ont été d'abord séchées lentement à l'air libre pendant 24 h, pour éviter un retrait brutal et des défauts microstructuraux, puis ont été mises à l'étuve à 100 ± 5 °C pendant 24 h jusqu'à stabilisation de leurs masses (la masse a été considérée stable lorsque la différence entre deux pesées consécutives à l'intérieur d'un intervalle de 2h est nulle).

Après l'étape de séchage, les formulations MA/DEA ont été soumises à un cycle de cuisson constitué de deux étapes, en utilisant un four électrique de la marque CERADEL. Une première étape de déliantage permettant d'éliminer les matières organiques (DEA), puis une étape de cuisson qui permet à la matrice argileuse de se consolider et d'acquérir sa résistance mécanique. Le cycle de traitement thermique adopté pour la cuisson des formulations MA/DEA est présenté dans la Figure III-2. Le choix de la température de déliantage a été basé sur l'analyse thermogravimétrique des DEA présentée dans la section II.2.2.3 du Chapitre II. Les DEA se décomposent quasi totalement avant 500 °C, donc une étape de déliantage pourrait s'effectuer à cette température. Les températures de cuisson des briques varient entre 900 °C et 1150 °C [44]. Dans le but de ne pas éliminer la porosité créée par les agents porogènes et compte tenu de l'analyse thermogravimétrique du MA présentée dans la section II.2.1.5 du Chapitre II, la température de cuisson des formulations MA/DEA a été fixée à 950 °C. La vitesse de montée en température est un paramètre qui conditionne également la cuisson des briques. Pour éviter la fissuration de la structure solide, la montée en température a été effectuée à une vitesse de 2 °C.min⁻¹ pour les deux étapes (déliantage et cuisson). Dans le

but de suivre l'évolution de la perte de masse, du retrait et de la microstructure des échantillons, après chaque étape du procédé, une descente en température à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ a été effectuée après l'étape de déliantage pour récupérer ceux-ci. Une fois caractérisés, les échantillons ont été remis dans le four pour procéder à l'étape de consolidation de la matrice argileuse.

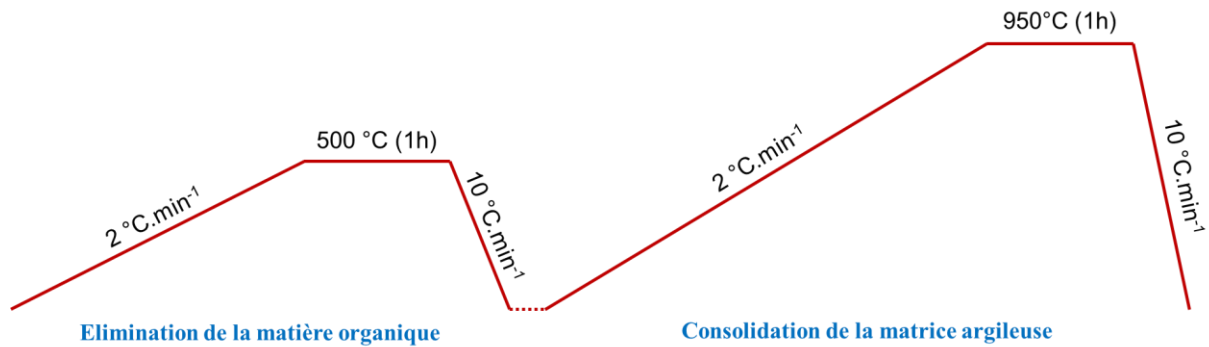


Figure III-2 : cycle thermique de la cuisson des formulations MA/DEA

III.3. Méthodes de caractérisation

III.3.1. Analyses physico-chimiques et microstructurales

III.3.1.1. Perte de masse

Afin d'évaluer la décomposition thermique des DEA, un suivi de la perte de masse des formulations MA/DEA a été effectué, après chaque étape du procédé d'élaboration, par simple pesée de masse des échantillons à l'aide d'une balance électronique de précision $\pm 0,0001$ g.

III.3.1.2. Retrait dimensionnel

Les retraits dimensionnels, en diamètre ($\frac{\Delta\phi}{\phi_0}$) et en longueur ($\frac{\Delta L}{L_0}$), ont été déterminés pour toutes les formulations MA/DEA, après chaque étape du procédé, par simple mesure des dimensions des échantillons à l'aide d'un pied à coulisse électronique. Le calcul des retraits a été effectué selon les équations suivantes : l'Équation III-3 (après séchage), l'Équation III-4 (après déliantage) et l'Équation III-5 (après cuisson).

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\phi_0}\right)_{\text{Séchage}} = \frac{\phi_{\text{ext}} - \phi_{\text{Séchage}}}{\phi_{\text{ext}}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{Séchage}} = \frac{L_{\text{ext}} - L_{\text{Séchage}}}{L_{\text{ext}}}$$

Équation III-3

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\phi_0}\right)_{\text{Déliantage}} = \frac{\phi_{\text{ext}} - \phi_{\text{Déliantage}}}{\phi_{\text{ext}}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{Déliantage}} = \frac{L_{\text{ext}} - L_{\text{Déliantage}}}{L_{\text{ext}}}$$

Équation III-4

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\phi_0}\right)_{Cuisson} = \frac{\phi_{ext} - \phi_{Cuisson}}{\phi_{ext}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Cuisson} = \frac{L_{ext} - L_{Cuisson}}{L_{ext}}$$

Équation III-5

Avec :

ϕ_{ext} , $\phi_{Séchage}$, $\phi_{Déliantage}$, $\phi_{Cuisson}$: les diamètres mesurés au pied à coulisse, après extrusion, après séchage, après déliantage et après cuisson (mm) ;

L_{ext} , $L_{Séchage}$, $L_{déliantage}$, $L_{Cuisson}$: les longueurs mesurées au pied à coulisse, après extrusion, après séchage, après déliantage et après cuisson (mm).

III.3.1.3. Microscopie optique

L'observation de la morphologie des microstructures des formulations MA/DEA a été réalisée par un microscope optique de la marque ZEISS. Les observations ont été effectuées, pour chacune des sous-formulations, sur le même échantillon après chaque étape du procédé d'élaboration pour mieux suivre l'évolution dimensionnelle du DEA et sa décomposition thermique, et de comparer la forme du pore créé à la forme initiale du porogène.

III.3.1.4. Taux de porosité

La porosité notée ε exprimée en pourcentage (%), représente le rapport entre le volume total des pores V_p et le volume total de l'échantillon noté V_t .

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t} \times 100$$

Équation III-6

Le calcul du taux de porosité totale a été fait, sur toutes les formulations MA/DEA après cuisson, selon l'Équation III-7 :

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{absolue}}$$

Équation III-7

Où :

ε_t : le taux de porosité totale (%) ;

ρ_{app} : la masse volumique apparente de l'échantillon (g.cm^{-3}) ;

$\rho_{absolue}$: la masse volumique absolue déterminée par pycnométrie à hélium et est égale à $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$.

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer le taux de porosité ouverte. Les plus couramment utilisées sont : la méthode de mesure de la porosité par saturation d'eau (méthode basée sur le principe de la poussée d'Archimède) ou la méthode dite de porosimétrie à mercure.

Le taux de porosité ouverte a été calculé par la méthode de mesure de la porosité par saturation d'eau (méthode basée sur le principe de la poussée d'Archimède), pour toutes les

formulations MA/DEA après cuisson. Cette méthode permet de mesurer le taux de porosité ouverte ainsi que la masse volumique apparente d'un échantillon. Elle n'est applicable que pour des échantillons dont la porosité ouverte est supérieure à 1 %.

La masse de l'échantillon sec, notée M_1 , a été déterminée par pesée après étuvage 24 h à 100 ± 5 °C. Puis la masse M_2 correspond à la pesée de l'échantillon complètement immergé dans l'eau et après imprégnation des pores ouverts de celui-ci grâce à une pompe à vide. Enfin la masse M_3 a été déterminée, dans l'air, sur l'échantillon imprégné d'eau après essuyage de la surface avec un tissu humide. Le volume de vide accessible à l'eau est donné par l'Équation III-8. La porosité ouverte, ε_{Arch} exprimée en %, est obtenue à l'aide de la relation donnée par l'Équation III-9.

$$V_p = \frac{M_3 - M_1}{\rho_{eau}}$$

Équation III-8

Où :

V_p : le volume des pores (cm^3) ;

ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau (g.cm^{-3}).

$$\varepsilon_{Arch} = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100$$

Équation III-9

III.3.1.5. Distribution de la taille des pores : porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est une méthode de caractérisation permettant de décrire le réseau poreux, la répartition des pores et de leurs diamètres, d'un matériau. Le principe de la méthode consiste à injecter un volume de mercure à l'échantillon placé dans un pénétromètre (Figure III-3), à basse pression. Afin de remplir les pores ouverts de plus en plus fins, la pression est augmentée par paliers successifs. Le volume de mercure injecté est mesuré, entre chaque palier, et correspond au volume total des pores ouverts présents dans l'échantillon. En supposant que les pores sont de forme cylindrique, l'application de la loi de Laplace (Équation III-10) permet de transformer les pressions nécessaires à la pénétration du mercure en termes de diamètres des pores.

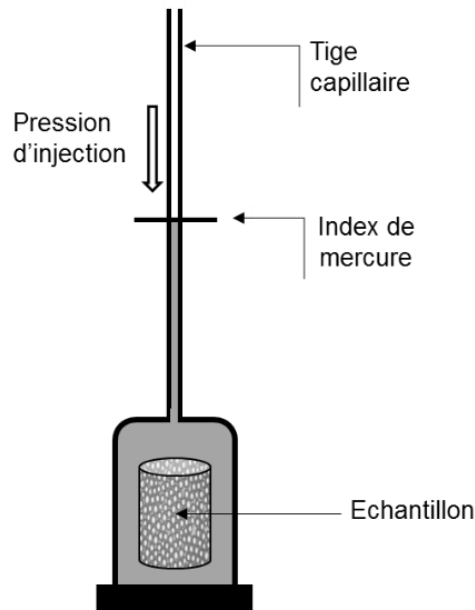


Figure III-3 : schéma descriptif d'un pénétromètre [89]

$$D = -\frac{4\gamma\cos\theta}{P}$$

Équation III-10

Où γ est la tension superficielle du mercure dans le vide ($0,485 \text{ N.m}^{-1}$), θ est l'angle de contact entre le mercure et la paroi du pore, généralement pris égal à 130° . P est la pression d'injection du mercure et D est le diamètre du pore.

Il convient de signaler que cette méthode est avant tout une méthode de mesure de la répartition des pores et ne permet de mesurer le taux de porosité totale qu'approximativement. En effet, les pores présents sur la surface de l'échantillon seront remplis avant de commencer la mesure de la porosité, ainsi le volume des pores non mesuré sera non négligeable ce qui joue un rôle défavorable dans la mesure de la porosité totale de l'échantillon.

De plus, la méthode de porosimétrie à mercure permet de mesurer la plus grande entrée d'un pore mais non pas sa taille réelle moyenne [90] [91], et ne donne pas accès à la mesure de la porosité fermée, puisque le mercure ne peut pas pénétrer dans ce dernier (Figure III-4).

Par ailleurs, la forme des pores présente un élément critique dans les mesures de la porosité au mercure. Etant donné que le calcul du rayon de pore est basé sur la loi de Laplace avec l'hypothèse que le pore soit de forme parfaitement cylindrique, une grande différence pourrait exister entre les analyses et la réalité puisque la forme réelle des pores est loin d'être une forme parfaitement cylindrique [90].

D'autre part, l'efficacité de cette méthode est fonction de la capacité de l'appareil utilisé, plus la pression exercée est grande plus les plus petits seront remplis de mercure et donc mesurés. Ceci dit que le rayon du pore le plus faible qui pourrait être mesuré est limité par la pression la plus importante de l'appareil, donc il existe une infra-porosité qui ne sera pas remplie de mercure et donc non mesurée par cette méthode [90].

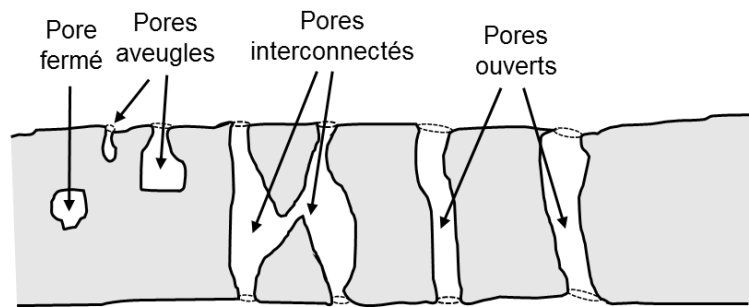


Figure III-4 : représentation des différents types de pores [90]

Pour mieux évaluer la taille et la distribution des pores créés par les DEA, l'analyse de porosimétrie au mercure a été effectuée, au CTMNC Clamart, sur les formulations MA/DEA après cuisson en utilisant un porosimètre mercure de la marque MICROMERITICS et du logiciel d'exploitation AutoPore IV 9500 (Figure III-5).

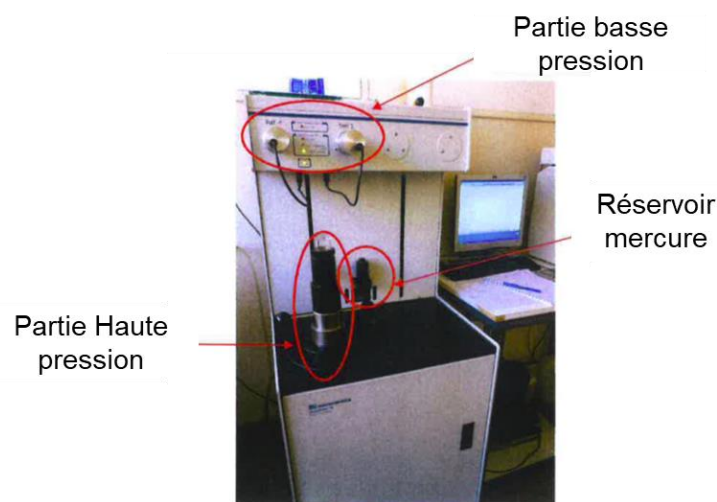


Figure III-5 : porosimètre mercure (Hg) MICROMERITICS [92]

III.3.1.6. Tomographie X

L'analyse fine de la microstructure poreuse des formulations MA/DEA a été effectuée par la tomographie par rayon X en partenariat avec M. Jérôme Vicente de l'Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels de Marseille (IUSTI Marseille). En utilisant un microtomographe Easy TomXL ULTRA 150 (Figure III-6).

La tomographie X est une technique d'absorption des rayons X, non destructive, dont le principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière. En effet, le microtomographe constitué d'une cathode en tungstène produit des électrons qui sont accélérés et envoyés sur une cible métallique générant ainsi un faisceau polychromatographique de rayons X. Les rayons X sont alors absorbés selon la loi de Beer-Lambert (Équation III-11). Avec I : l'intensité transmise, I_0 : l'intensité incidente, μ : le coefficient d'absorption du matériau analysé (cm^{-1}) et x : l'épaisseur (cm). Un détecteur placé directement derrière l'échantillon permet d'enregistrer les rayons transmis après interaction avec le matériau (Figure III-7).

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Équation III-11

Cette technique permet alors de collecter des données, sous forme de coefficients d'atténuation, à partir d'images acquises en deux dimensions, pendant la rotation de 0° à 360° de l'échantillon. Les coefficients d'atténuation sont ensuite utilisés dans le calcul pour reconstruire, point par point, l'objet analysé en images trois dimensions [93]. Les images obtenues en nuances de gris permettent d'accéder aux différentes phases constituant l'échantillon et d'examiner les hétérogénéités présentes au sein de celui-ci (pores, inclusions...).



Figure III-6 : microtomographe Easy TomXL ULTRA 150

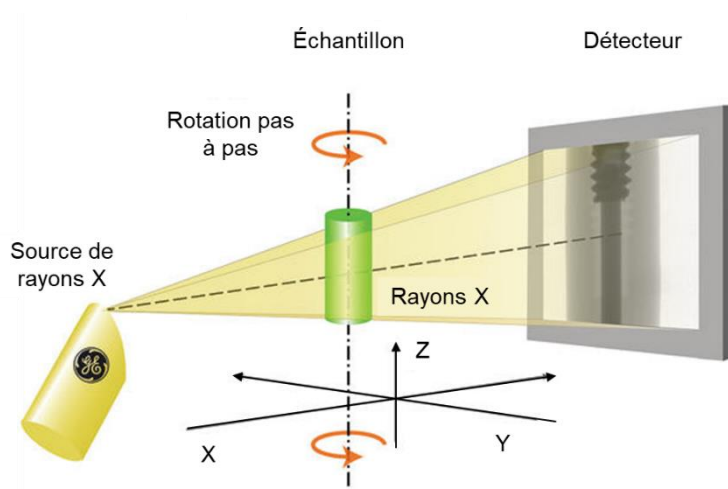


Figure III-7 : schéma de principe de fonctionnement du microtomographe à rayons X [94]

La résolution souhaitée, et qui permettrait la détection et l'obtention d'un nombre maximal de cellules nécessaire pour la réalisation d'une étude statistique de la morphologie de l'échantillon, conditionne le choix de la taille de celui-ci. L'acquisition a été donc réalisée sur des échantillons cylindriques cuits de 5 mm de diamètre et de 13 mm de hauteur, prélevés dans la direction parallèle à la direction de l'extrusion (Figure III-8).

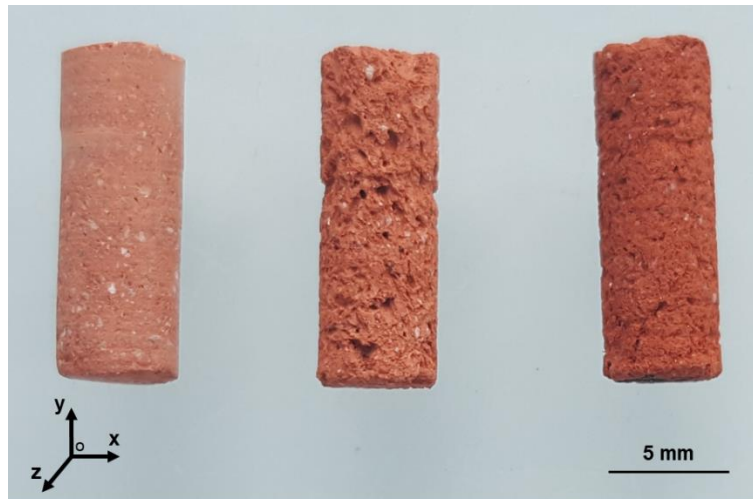


Figure III-8 : photos des échantillons cuits analysés par tomographie X, extrusion selon l'axe (OY)

Le traitement des images a été réalisé à l'aide du logiciel iMorph, développé par M. Jérôme Vicente (IUSTI Marseille) [95] [96].

III.3.2. Propriétés thermiques

Pour évaluer les propriétés thermiques des formulations MA/DEA, leurs conductivités thermiques ont été mesurées. La méthode flash laser a été utilisée pour déterminer la diffusivité thermique (α en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) des échantillons (Figure III-9). L'échantillon est placé dans le montage, un laser délivre une impulsion standard de 30 J en une durée de 450 μs qui chauffe la face avant de l'échantillon. La chaleur absorbée diffuse dans tout l'échantillon et un détecteur infrarouge (Hg-Cd-Te), refroidi à l'aide de l'azote liquide, enregistre l'évolution de la température de la face arrière. Le détecteur est relié à un oscilloscope par le biais d'un préamplificateur. La diffusivité est mesurée dans la direction perpendiculaire aux faces avant et arrière de l'échantillon cylindrique. En utilisant la relation de l'Équation III-12, la conductivité thermique effective (λ en $\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) des échantillons a été calculée. Avec ρ est la masse volumique apparente de l'échantillon ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$) et C_p est la chaleur spécifique du matériau (en $\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La chaleur spécifique a été déterminée à partir de l'analyse chimique élémentaire XRF du MA cuit en appliquant la loi des mélanges [97]. La valeur vaut $780 \text{ J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$\lambda = \alpha . \rho . C_p$$

Équation III-12

L'analyse a été effectuée à température ambiante après cuisson et dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de l'extrusion (Figure III-10), en utilisant des échantillons cylindriques, de 20 mm de diamètre. Pour ne pas perturber la diffusivité mesurée, l'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à une valeur critique, notée e_c , qui peut être calculée en utilisant la relation de l'Équation III-13 [98] [99]. Où τ est le temps d'impulsion du

laser, ici $\tau = 450 \mu\text{s}$, et α est la diffusivité thermique du matériau (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). L'épaisseur critique a été calculée et est égale à 0,3 mm. L'épaisseur des échantillons analysés a été donc prise égale à 2 mm. Un film de graphite fin a été déposé sur les deux faces de l'échantillon à analyser afin de rendre l'émissivité de celui-ci plus importante.

$$e_c = \sqrt{230 \tau \alpha}$$

Équation III-13

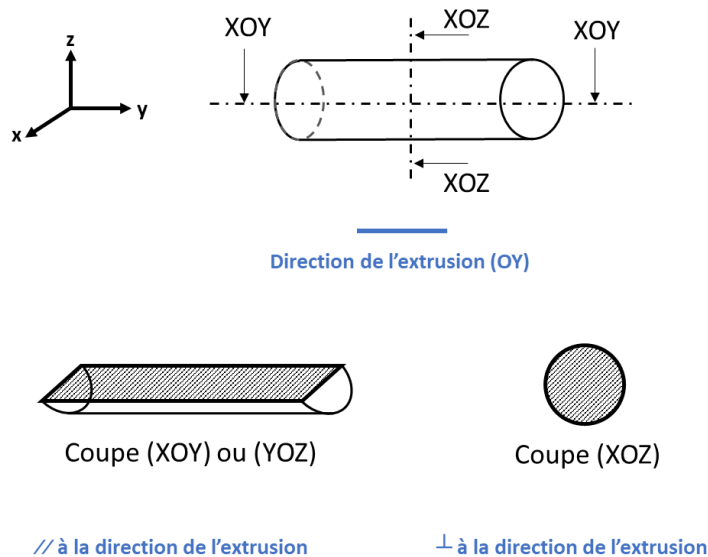
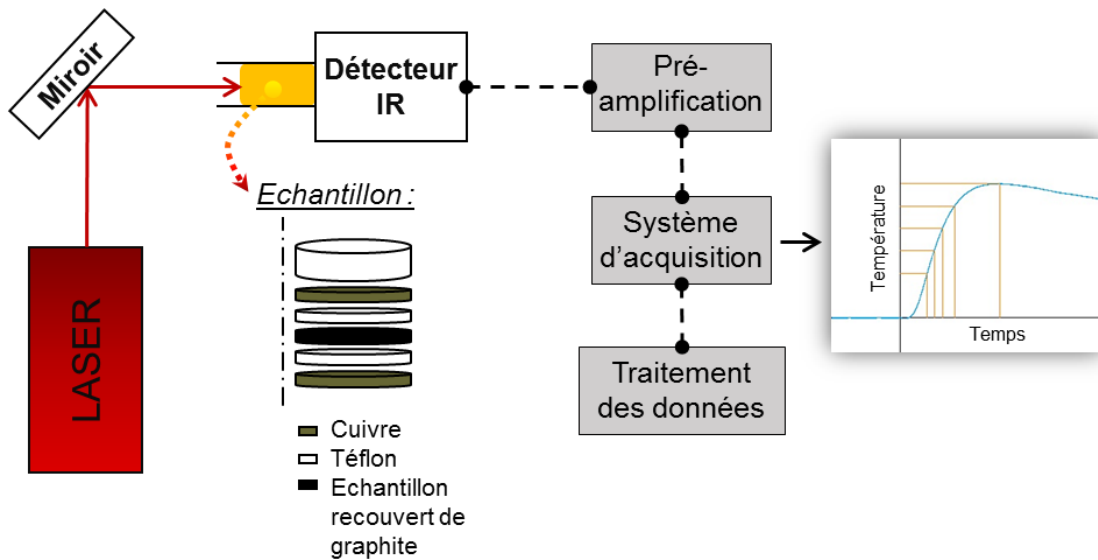


Figure III-10 : désignation des coupes perpendiculaire et parallèle

III.3.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des formulations MA/DEA ont été évaluées après cuisson en flexion 3 points et en compression uniaxiale.

III.3.3.1. Essais de flexion 3 points

L'essai de flexion 3 points a été effectué, selon les conditions opératoires de la norme ASTM C1341-13 [100], sur des éprouvettes usinées à l'aide d'une scie diamantée afin d'obtenir des prismes carrés droits de 80x10x10 mm, sur une machine de test de la marque Llyod instruments EZ20 équipée d'un capteur de 5 kN. Les éprouvettes sont placées sur deux appuis dont l'écartement a été fixé à 78 mm. Le montage d'essai de flexion 3 points est schématisé dans la Figure III-11. Lors du test, une force F est appliquée au centre de l'éprouvette jusqu'à rupture de celle-ci. La direction de l'application de la force étant perpendiculaire à la direction de l'extrusion. Les valeurs de forces sont enregistrées à l'aide du logiciel Nexygen Plus 3.0. La contrainte à la rupture σ_{flex} de l'échantillon est définie selon l'Équation III-14 :

$$\sigma_{flex} = \frac{3F_{max}L}{2bh^2}$$

Équation III-14

Où :

σ_{flex} : la contrainte à la rupture en flexion 3 points (MPa) ;

F_{max} : la force maximale appliquée sur l'éprouvette avant sa rupture (N) ;

L : l'écart entre les deux appuis du montage de flexion 3 points (= 78 mm) ;

b : la largeur moyenne de l'éprouvette (mm) ;

h : la hauteur moyenne de l'éprouvette (mm).

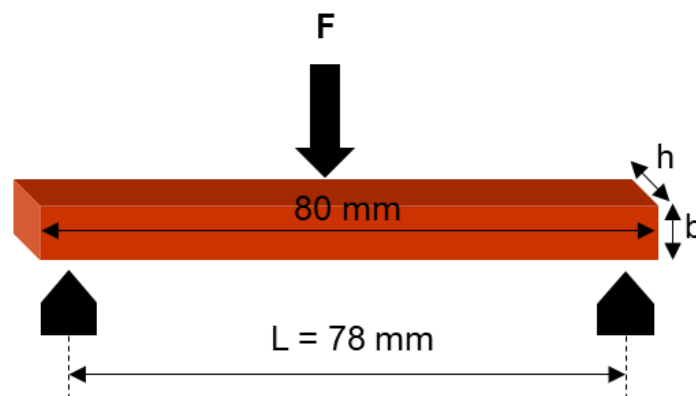


Figure III-11 : représentation schématique du montage d'essai de flexion 3 points, la direction de l'application de la charge est perpendiculaire à la direction de l'extrusion

III.3.3.2. Essais de compression uniaxiale

L'essai de contrainte à la rupture en compression a été réalisé sur des échantillons de forme cylindrique dont les faces sont parfaitement planes et en respectant un rapport géométrique hauteur/diamètre variant entre 2 et 3. De même que pour la flexion, les essais ont été réalisés sur la machine Llyod instruments EZ20 en utilisant cette fois-ci le montage pour compression (Figure III-12) avec un capteur de 20 kN. L'acquisition est réalisée sur le logiciel Nexygen Plus 3.0. Lors de cet essai l'échantillon est comprimé entre deux plateaux, l'un est fixe tandis que l'autre est monté sur rotule afin de bien répartir la charge sur la surface de l'échantillon. La force imposée à l'échantillon est mesurée en fonction du déplacement du plateau jusqu'à la

rupture. La direction de l'application de la charge étant parallèle à la direction de l'extrusion. La vitesse du déplacement du plateau a été fixée à 0,5 mm.min⁻¹. La longueur et le diamètre de l'échantillon sont mesurés à l'aide du pied à coulisse avant chaque essai. La contrainte à la rupture en compression est définie par l'Équation III-15 :

$$\sigma_{comp} = \frac{F_{max}}{S} = \frac{4F_{max}}{\pi D^2}$$

Équation III-15

Où :

σ_{comp} : la contrainte à la rupture en compression (MPa) ;

F_{max} : la force maximale appliquée sur le cylindre avant sa rupture (N) ;

S : la section du cylindre (mm²).

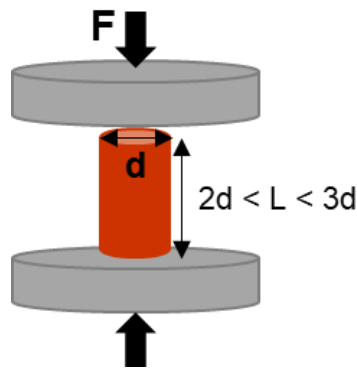


Figure III-12 : représentation schématique du montage de l'essai de compression uniaxiale, la direction de l'application de la charge est parallèle à la direction de l'extrusion

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. Effet du type et du taux d'incorporation du DEA

Cette section porte sur l'étude de l'effet de deux paramètres, soit le type et le taux d'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA, sur les propriétés physiques, thermiques et mécaniques des produits élaborés.

III.4.1.1. Caractéristiques physiques

III.4.1.1.1. Perte de masse

Le suivi de la perte de masse a été effectué sur trois échantillons par sous-formulation, après chaque étape du procédé d'élaboration. Les valeurs moyennes des pertes de masse des formulations MA/DEA sont données dans le Tableau III-4.

Après l'étape de séchage : la formulation de référence MA-0, les formulations MA/DEA5 et les formulations MA/DEA10 ont présenté en moyenne des pertes de masse de 19 %, 23 % et 24 %, respectivement, dont 1 % correspond au départ de l'eau d'hydratation du MA et les 18 %, 22 % et 23 % correspondent à l'élimination de l'eau de façonnage utilisée pour la préparation des pâtes MA-0, MA/DEA5 et MA/DEA10, respectivement.

Entre l'étape de séchage et l'étape de déliantage : la formulation de référence MA-0 a présenté une perte de masse quasi-nulle puisque la MA-0 ne contient pas de matières organiques. Les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 ont enregistré des pertes de masse de 5 % et 10 %, respectivement, ce qui correspond à la décomposition des DEA incorporés.

Entre l'étape de déliantage et l'étape de cuisson : l'ensemble des formulations MA/DEA a présenté une perte de masse de 3 ± 1 % correspondant au départ de l'eau de constitution, à la décomposition de la kaolinite et la décarbonatation de la calcite.

Les pertes de masse observées dans le cas de la formulation de référence MA-0 ont été également retrouvées dans les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 auxquelles s'ajoutent les pertes de masse associées à la décomposition thermique des DEA. Les pertes de masse totales apparaissent comme identiques aux pertes de masses déterminées à l'aide des analyses thermogravimétriques du MA et des DEA ce qui pourrait confirmer une combustion quasi-totale des DEA au sein de la matrice argileuse après traitements thermiques.

Tableau III-4 : pertes de masse des formulations MA/DEA après séchage, après déliantage et après cuisson

Formulation	Sous-formulation	Pertes de masses (%)		
		Après séchage 24 h à 100 °C	Après déliantage à 500 °C	Après cuisson à 950 °C
MA/DEA0	MA-0	19 ± 1	20 ± 0	23 ± 0
MA/DEA5	MABMNR5	21 ± 1	26 ± 0	30 ± 0
	MABMR5	22 ± 0	28 ± 0	30 ± 0
	MAPP5	21 ± 1	28 ± 1	31 ± 0
	MAMDF5	23 ± 0	28 ± 0	31 ± 0
	MAHDF5	23 ± 0	28 ± 0	31 ± 0
MA/DEA10	MABMNR10	24 ± 0	34 ± 0	36 ± 0
	MABMR10	24 ± 0	34 ± 0	36 ± 0
	MAPP10	23 ± 0	32 ± 1	35 ± 0
	MAMDF10	25 ± 0	35 ± 0	37 ± 0
	MAHDF10	24 ± 0	34 ± 0	37 ± 0

III.4.1.1.2. Retrait dimensionnel

L'évaluation des retraits dimensionnels en diamètre ($\Delta\phi/\phi_0$) et en longueur ($\Delta L/L_0$) a été réalisée sur trois échantillons par sous-formulation, après chaque étape du procédé d'élaboration. Les résultats des retraits ($\Delta\phi/\phi_0$) et ($\Delta L/L_0$) des formulations MA/DEA sont regroupés dans le Tableau III-5.

Le retrait au séchage d'une argile varie de 2 à 8 % et le retrait total varie de 2,5 à 10 % environ [101], selon la nature minéralogique de l'argile, la granulométrie, la teneur en éléments dégraissants, la teneur en eau de façonnage, les contraintes subies par l'argile au cours de la mise en forme...etc.

La sous-formulation de référence MA-0 présente un retrait après séchage en diamètre et en longueur de 5 % et 6 %, respectivement, ceci est en accord avec la littérature [44] [101]. Aucun retrait supplémentaire n'a été produit après déliantage. Après cuisson un léger retrait d'environ 1 % a été noté. En effet, au cours du séchage, l'eau autour des particules est éliminée et les particules commencent à se rapprocher ce qui entraîne un retrait correspondant au volume de l'eau retirée. Le retrait en diamètre et en longueur de la sous-formulation de référence MA-0 après séchage correspond donc au départ de l'eau d'hydratation et l'eau de façonnage. Au cours de l'étape de déliantage, le départ de l'eau de constitution est totalement compensé par la création de porosités, aucun retrait n'a été produit. Au cours de l'étape de cuisson, le dégagement de CO₂ associé à la décarbonatation de la calcite conduit à un retrait qui est compensé par la création de porosités. Néanmoins, le retrait produit au cours de cette étape provient de la densification de la matrice argileuse. D'autre part, le retrait en diamètre diffère légèrement du retrait en longueur. Ceci révèle le comportement anisotrope de la sous-formulation de référence MA-0.

Les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 ont démontré le même comportement au retrait que la sous-formulation de référence MA-0. Le retrait des formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 intervient principalement à l'étape de séchage, sans retrait supplémentaire après l'étape de déliantage et avec un léger retrait après l'étape de cuisson. Cependant, une légère augmentation des retraits au séchage par rapport à la sous-formulation de référence MA-0 a été enregistrée et est liée principalement à la teneur en eau de façonnage plus élevée dans les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10. Après déliantage, la porosité créée par les DEA a compensé le retrait possible de la décomposition thermique des DEA. Après cuisson, la densification de la matrice argileuse conduit à une réduction de la taille des pores créés par les DEA entraînant d'un léger retrait dimensionnel. Le comportement anisotrope a été également relevé dans les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10.

L'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA entraîne une légère augmentation des retraits au séchage liée principalement à la forte teneur en eau de façonnage. La décomposition thermique des DEA n'induit pas de retrait car compensé par la création de porosités. Les différences constatées entre les retraits en diamètre et en longueur ont indiqué le comportement anisotrope des formulations MA/DEA.

Tableau III-5 : retraits en diamètre et en longueur des formulations MA/DEA après séchage, après déliantage et après cuisson

Formulation	Sous-formulation	Retrait en diamètre ($\Delta\phi/\phi_0$) (%)			Retrait en longueur ($\Delta L/L_0$) (%)		
		Après séchage	Après déliantage	Après cuisson	Après séchage	Après déliantage	Après cuisson
MA/DEA0	MA-0	5 ± 1	5 ± 1	6 ± 1	6 ± 0	6 ± 0	6 ± 0
MA/DEA5	MABMNR5	8 ± 1	8 ± 0	8 ± 0	5 ± 0	5 ± 0	6 ± 0

	MABMR5	7 ± 1	8 ± 0	6 ± 1	4 ± 0	5 ± 0	5 ± 1
	MAPP5	8 ± 0	9 ± 0	9 ± 0	6 ± 1	6 ± 1	6 ± 1
	MAMDF5	9 ± 0	9 ± 0	10 ± 0	6 ± 0	6 ± 0	6 ± 0
	MAHDF5	8 ± 1	9 ± 1	9 ± 1	4 ± 1	5 ± 1	5 ± 1
MA/DEA10	MABMNR10	6 ± 0	6 ± 0	7 ± 0	3 ± 0	3 ± 0	4 ± 0
	MABMR10	7 ± 1	7 ± 0	7 ± 0	4 ± 0	5 ± 0	5 ± 0
	MAPP10	6 ± 0	6 ± 0	6 ± 0	4 ± 0	4 ± 0	5 ± 0
	MAMDF10	8 ± 1	8 ± 0	9 ± 0	5 ± 0	5 ± 0	5 ± 1
	MAHDF10	8 ± 1	9 ± 1	9 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	4 ± 1

III.4.1.1.3. Microscopie optique

La microstructure des formulations MA/DEA a été observée, après chaque étape du procédé, par microscopie optique. Seul le type du DEA a été analysé dans cette sous-section. Les images microscopiques réalisées sont illustrées dans la Figure III-13.

La sous-formulation de référence MA-0 a démontré, après extrusion, la présence de pores intrinsèques à la matrice argileuse. Après l'étape de cuisson, la diminution du taux de porosité s'est manifestée par la réduction de la taille du pore. Le pore a été réduit en longueur par un facteur de 2 entre l'étape d'extrusion et l'étape de cuisson.

Pour les sous-formulations MA/DEA, les particules DEA ont été identifiées sur les images réalisées après extrusion. Après séchage à 100 °C, une réduction dimensionnelle des tailles des particules DEA a été constatée correspondant au dégonflement des DEA. En effet, les DEA absorbent une partie de l'eau de façonnage et se gonflent. Après séchage, l'eau absorbée est éliminée et un dégonflement des DEA est constaté. Après déliantage, les images ont montré la présence des pores. Les pores observés ont des formes allongées et irrégulières correspondant aux formes initiales des DEA. La décomposition des DEA a donc eu lieu après déliantage entraînant une formation de pores dont les formes et les tailles sont similaires à celles des DEA. Après cuisson, la densification de la matrice argileuse engendre une réduction de la porosité. La réduction de la porosité a été marquée par la réduction de la taille des pores créés par les DEA. Les pores créés après déliantage ont été réduits en taille, après traitement thermique à 950 °C.

Quel que soit le type du DEA utilisé, le DEA permet, après sa dégradation thermique, une augmentation de la porosité en formant un pore dont la taille et la forme sont similaires à celles du DEA initial. Après traitement thermique à 950 °C, la densification de la matrice argileuse entraîne une altération des pores. La taille du pore créé par le DEA est réduite tout en gardant une forme assez similaire à celui-ci.

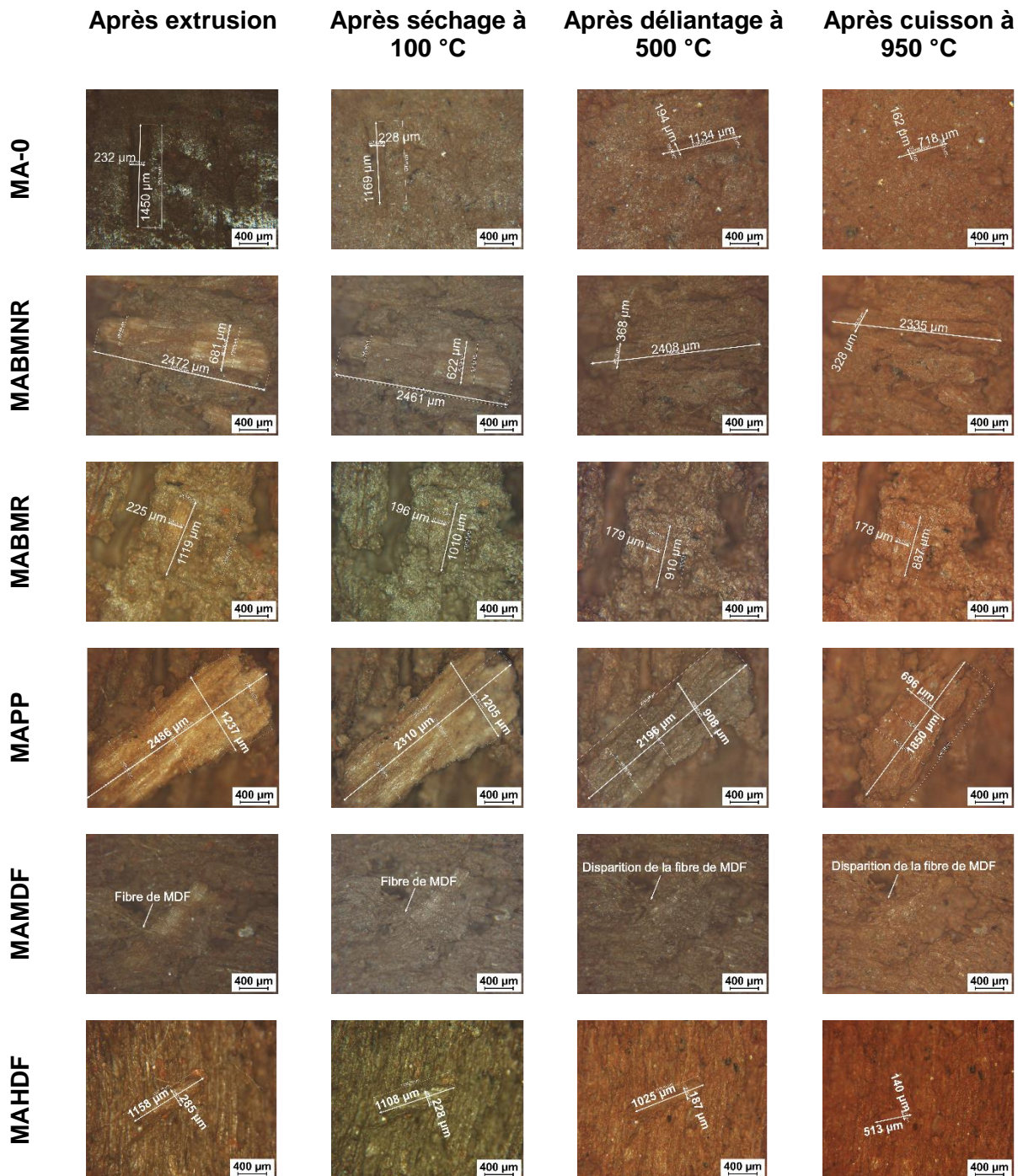


Figure III-13 : images réalisées au microscope optique des formulations MA/DEA après chaque étape du procédé

III.4.1.1.4. Taux de porosité

Les mesures des taux de porosité ont été effectuées après cuisson sur trois échantillons par sous-formulation. Les valeurs moyennes des taux de porosité totale (ϵ_t) et ouverte (ϵ_{Arch}) des formulations MA/DEA sont présentées dans le Tableau III-6. La formulation de référence MA-

0 présente une porosité moyenne de 24 %. La décomposition des DEA après traitements thermiques entraîne une augmentation des taux de porosité. Les formulations MA/DEA5 ont montré des taux de porosité totale plus élevés de 1,5 à 1,7 et des taux de porosité ouverte plus élevés de 1,2 à 1,6 par rapport à la formulation MA-0. Les formulations MA/DEA10 ont conduit à une augmentation des taux de porosité totale d'un facteur de 1,9 à 2 et des taux de porosité ouverte d'un facteur de 1,7 à 2 par rapport à la formulation MA-0. L'effet du type de DEA sur l'évolution des taux de porosité présente une influence moins importante que son taux d'incorporation. Or, des taux de porosité moyennement élevés ont été enregistrés dans le cas des DEA avec des particules de tailles plus grandes.

Tableau III-6 : taux de porosité totale (ϵ_t) et ouverte (ϵ_{Arch}) des formulations MA/DEA, après cuisson

Formulation	Sous-formulation	Taux de porosité totale ϵ_t (%)	Taux de porosité ouverte ϵ_{Arch} (%)
MA/DEA0	MA-0	24 ± 0	24 ± 0
MA/DEA5	MABMNR5	39 ± 0	39 ± 1
	MABMR5	41 ± 1	36 ± 1
	MAPP5	39 ± 1	31 ± 1
	MAMDF5	36 ± 1	30 ± 0
	MAHDF5	37 ± 1	31 ± 0
MA/DEA10	MABMNR10	50 ± 0	49 ± 2
	MABMR10	48 ± 0	45 ± 1
	MAPP10	48 ± 0	42 ± 1
	MAMDF10	47 ± 0	43 ± 1
	MAHDF10	45 ± 1	41 ± 1

III.4.1.1.5. Distribution de la taille des pores

L'évaluation de la taille et de la distribution des pores créés par les DEA a été effectuée par porosimétrie au mercure, après cuisson, sur trois échantillons cylindriques par sous-formulation, de 18 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur séchés au moins 24 h à 100 ± 5 °C avant l'analyse. Les Figure III-14, Figure III-15 et Figure III-16 présentent les distributions des tailles des pores des formulations MA-0, MA/DEA5 et MA/DEA10, respectivement.

La formulation de référence MA-0 présente une distribution porosimétrique bimodale. Un mode aux pores de tailles comprises entre 0,01 et 1 µm lié à la porosité de l'espace inter-agrégat et un deuxième mode centré vers 3 µm. Cette classe de pores a été associée selon la littérature à la porosité créée au cours de la décarbonatation de la calcite [102] [103].

Les formulations MA/DEA5 présentent une distribution, en diamètres des pores, bimodale. Les sous-formulations MAMDF5 et MAHDF5 se composent de deux classes porosimétriques, une

première aux pores de tailles comprises entre 0,01 et 2 μm et une deuxième centrée vers 5 μm . Pour les sous-formulations MABMNR5, MABMR5 et MAPP5 une concentration vers des pores plus grands a été observée avec une proportion moindre en pores de tailles de 0,1 à 3 μm et une proportion plus importante en pores de tailles centrée entre 10 et 20 μm liée principalement à la décomposition des DEA. Cette répartition en diamètres des pores permet de constater que l'incorporation des DEA types : BMNR, BMR et PP favorise la formation de pores de tailles plus grandes que ceux créés par l'incorporation des DEA de types MDF et HDF. Ce résultat est essentiellement lié aux tailles initiales des porogènes. En effet, l'analyse des tailles des particules, présentée dans la section II.2.2.1 du Chapitre II, a démontré que les DEA types MDF et HDF se composent de particules de tailles plus fines ($D_{50(\text{MDF})} = 157 \mu\text{m}$ et $D_{50(\text{HDF})} = 211 \mu\text{m}$) et les DEA de types BMNR, BMR et PP se composent de particules de tailles plus importantes ($D_{50(\text{BMNR})} = 309 \mu\text{m}$, $D_{50(\text{BMR})} = 478 \mu\text{m}$ et $D_{50(\text{PP})} = 628 \mu\text{m}$).

L'ensemble des formulations MA/DEA10 présente une distribution porosimétrique bimodale, avec des pores de tailles comprises entre 3 et 10 μm et un autre mode de tailles comprises entre 10 et 500 μm . Les formulations MA/DEA10 se composent de pores de tailles plus grandes que celles observées pour les formulations MA/DEA5. En effet, le taux d'incorporation des DEA est ici plus important conduisant à une distribution des porogènes au sein de la matrice argileuse moins homogène ce qui favorise la coalescence de plusieurs pores formant ainsi un seul pore avec un diamètre plus important.

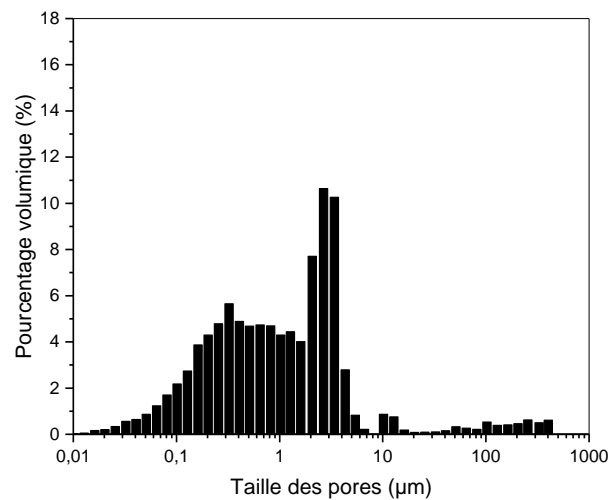


Figure III-14 : distribution des tailles de pores après cuisson de la **formulation de référence MA-0**

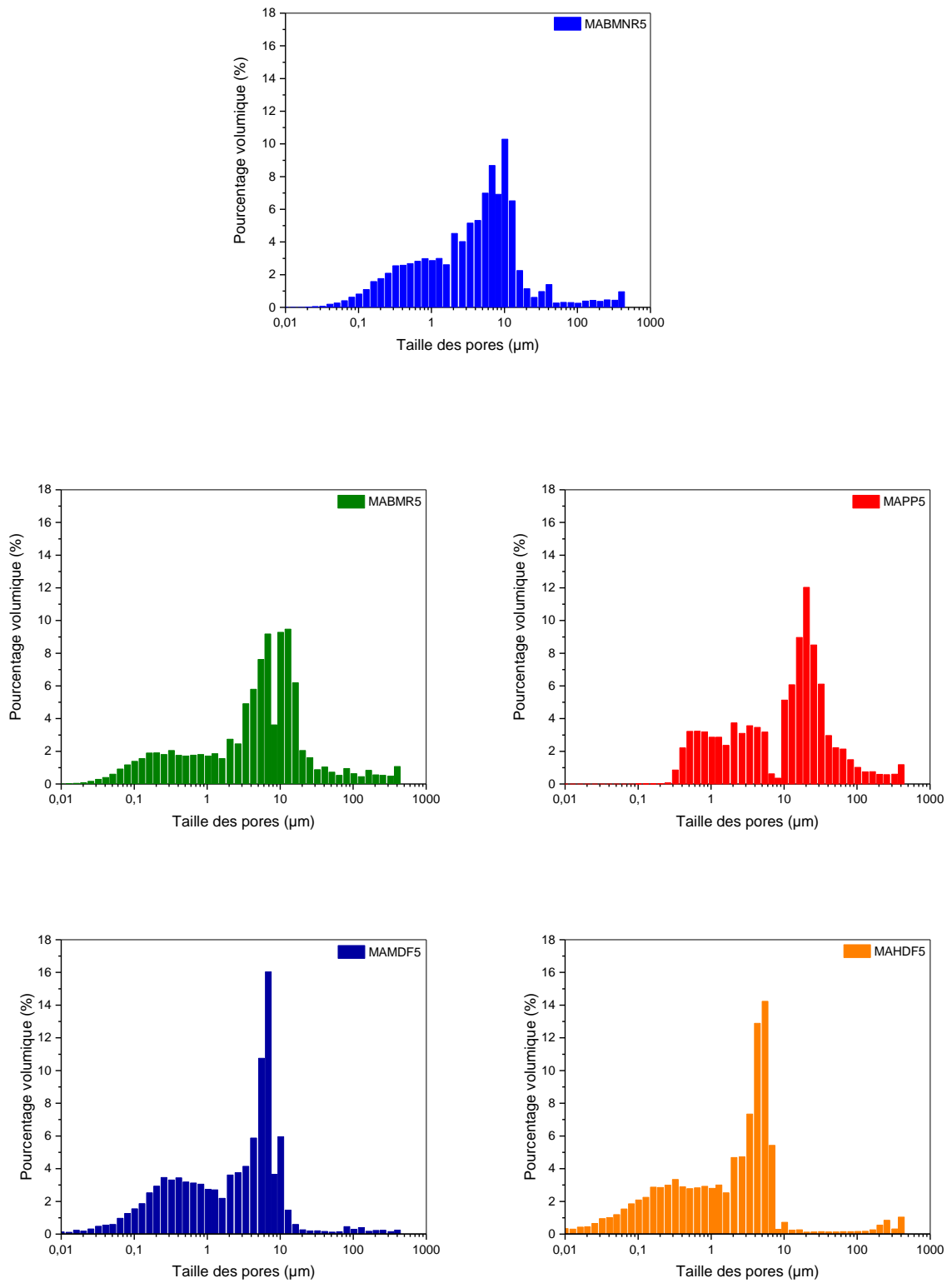


Figure III-15 : distributions des tailles de pores après cuisson des **formulations MA/DEA5**

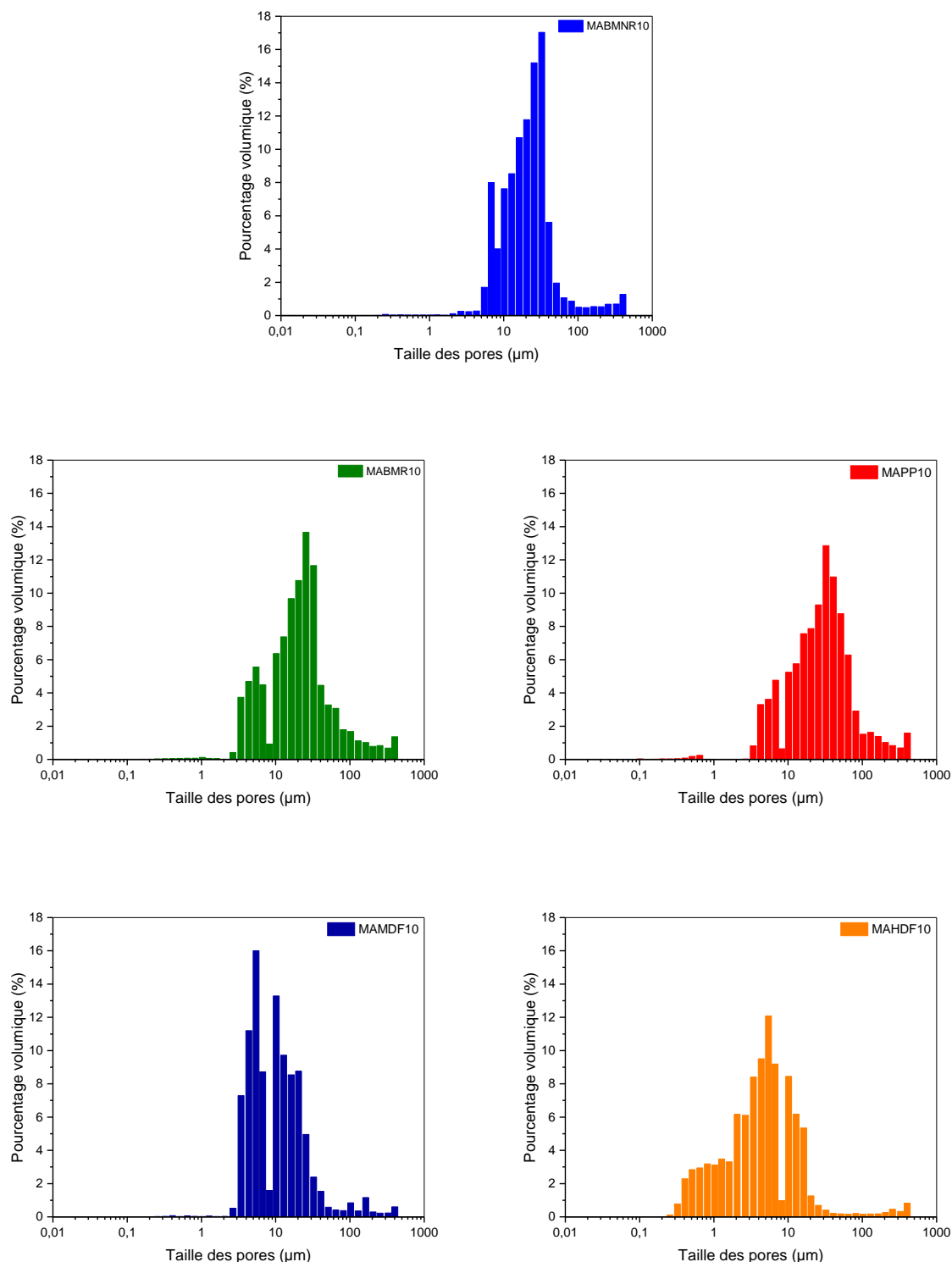


Figure III-16 : distributions des tailles de pores après cuisson des **formulations MA/DEA10**

III.4.1.1.6. Tomographie X

Dans le but de vérifier la forme des pores, de quantifier leur anisotropie et d'avoir une idée de leur orientation au sein du matériau, une analyse fine de la morphologie poreuse a été réalisée par tomographie X sur des échantillons cylindriques cuits de 5 mm de diamètre et de 13 mm

de hauteur, prélevés dans la direction parallèle à la direction de l'extrusion, et ce pour la formulation de référence MA-0 et les formulations MABMNR10 et MAMDF10.

Après acquisition des projections tomographiques, le volume tridimensionnel est reconstruit à partir de l'empilement des coupes d'images 2D. Les objets 3D reconstruits sont représentés dans la Figure III-17. Ici, la direction de l'extrusion correspond à l'axe z.

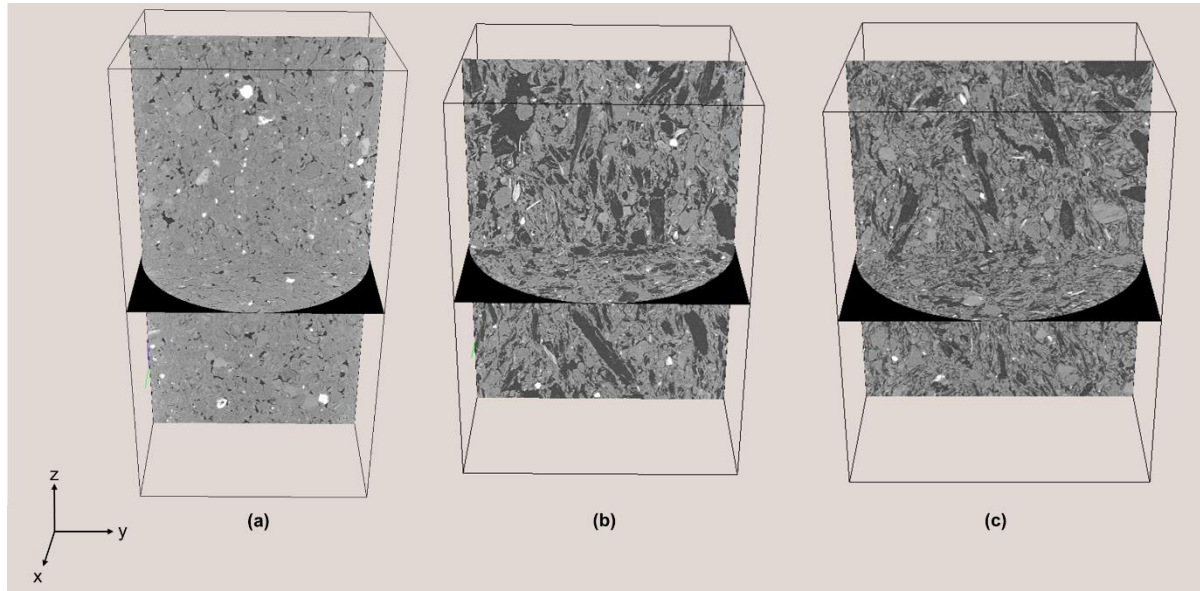


Figure III-17 : reconstruction après acquisition par microtomographie X des échantillons (a) MA-0, (b) MABMNR10 et (c) MAMDF10

III.4.1.1.6.1. Prétraitements d'images : choix du seuil, nettoyage des images et ROI

Les matériaux analysés sont des matériaux poreux qui se constituent de deux phases : (i) la phase solide et (ii) la phase porale. En raison de leur coefficient d'absorption du rayonnement X différent, les deux phases se distinguent sur les images par des niveaux de gris différents. La phase solide est représentée par un niveau de gris plus clair, tandis que la phase porale est représentée par un niveau de gris plus foncé. Pour pouvoir séparer ces deux phases, un traitement d'image est premièrement effectué, il s'agit du seuillage d'images permettant d'évaluer quels voxels³ appartiennent à quelle phase. Le choix du seuil à appliquer est basé sur l'analyse de l'histogramme des niveaux de gris composant l'image. La Figure III-18 représente les histogrammes des niveaux de gris obtenus après acquisition et les nombres de voxels correspondant à un certain niveau de gris pour les 3 échantillons analysés. Sur les 3 histogrammes, deux pics apparaissent correspondant chacun à une phase. L'intensité des pics traduit la prédominance des phases. Plus l'intensité est élevée plus la phase est dominante dans la structure.

Dans le cas de l'échantillon MA-0, la distribution des niveaux de gris démontre une gaussienne pouvant être attribuée à la phase porale (entre 40 et 60) et un pic plus intense centré à 154 correspondant au niveau du gris attribué à la phase solide. Les deux pics sont bien séparés, une valeur seuil a été choisie entre eux au niveau de gris 122.

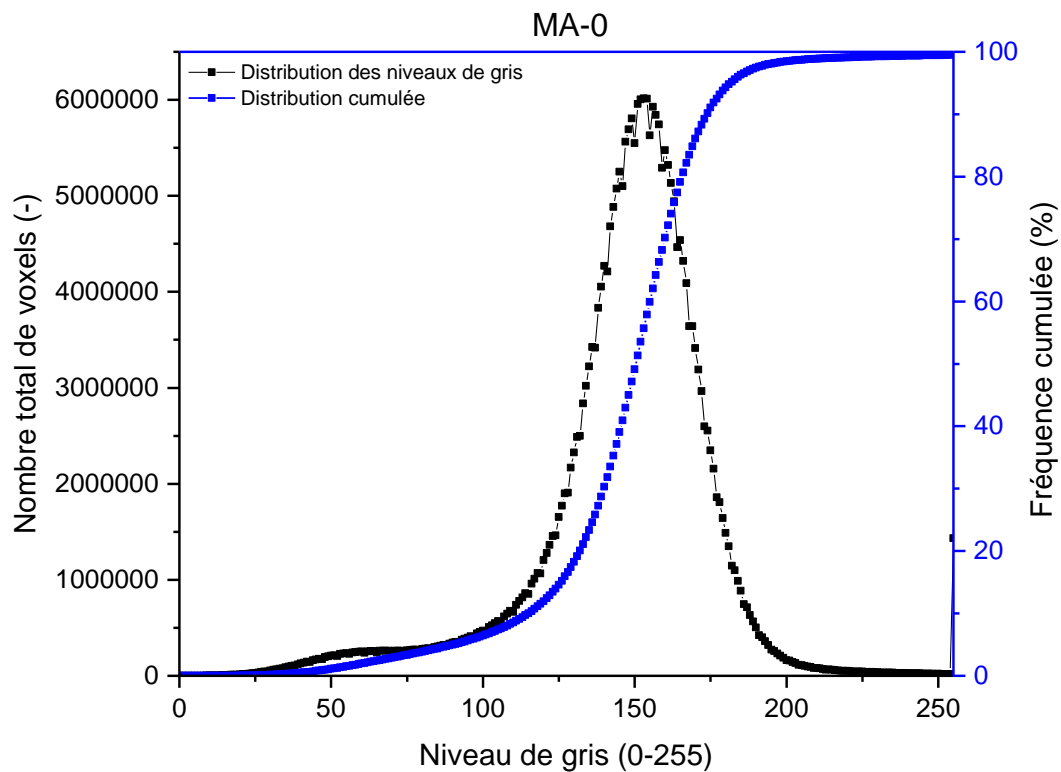
³ Le voxel en 3D est l'équivalent du pixel en 2D

Pour l'échantillon MABMNR10, où le taux de porosité calculé expérimentalement est proche de 50%, le nombre total de voxels correspondant à la phase porale est pratiquement égale au nombre total de voxels représentant la phase solide (les gaussiennes sont équilibrées en population). Ainsi, les pics sont parfaitement séparés permettant d'identifier facilement la valeur du seuil. Le seuil retenu dans ce cas est de 105.

De même pour l'échantillon MAMDF10, deux pics séparés se distinguent, un premier centré vers 77 et un deuxième vers 149. La valeur du seuil retenu a été également de 105.

Les images recueillies après acquisition présentent souvent des artefacts, des bruits sont alors présents au cœur des phases. Pour une meilleure identification et séparation des phases, en plus du seuillage des images, d'autres opérations morphologiques (dilatation/érosion) ont été appliquées sur les images pour nettoyer et éliminer ces éléments déconnectés présents au cœur des phases.

La Figure III-19 illustre un exemple des images obtenues avant et après élimination des artefacts et application du seuil (binarisation).



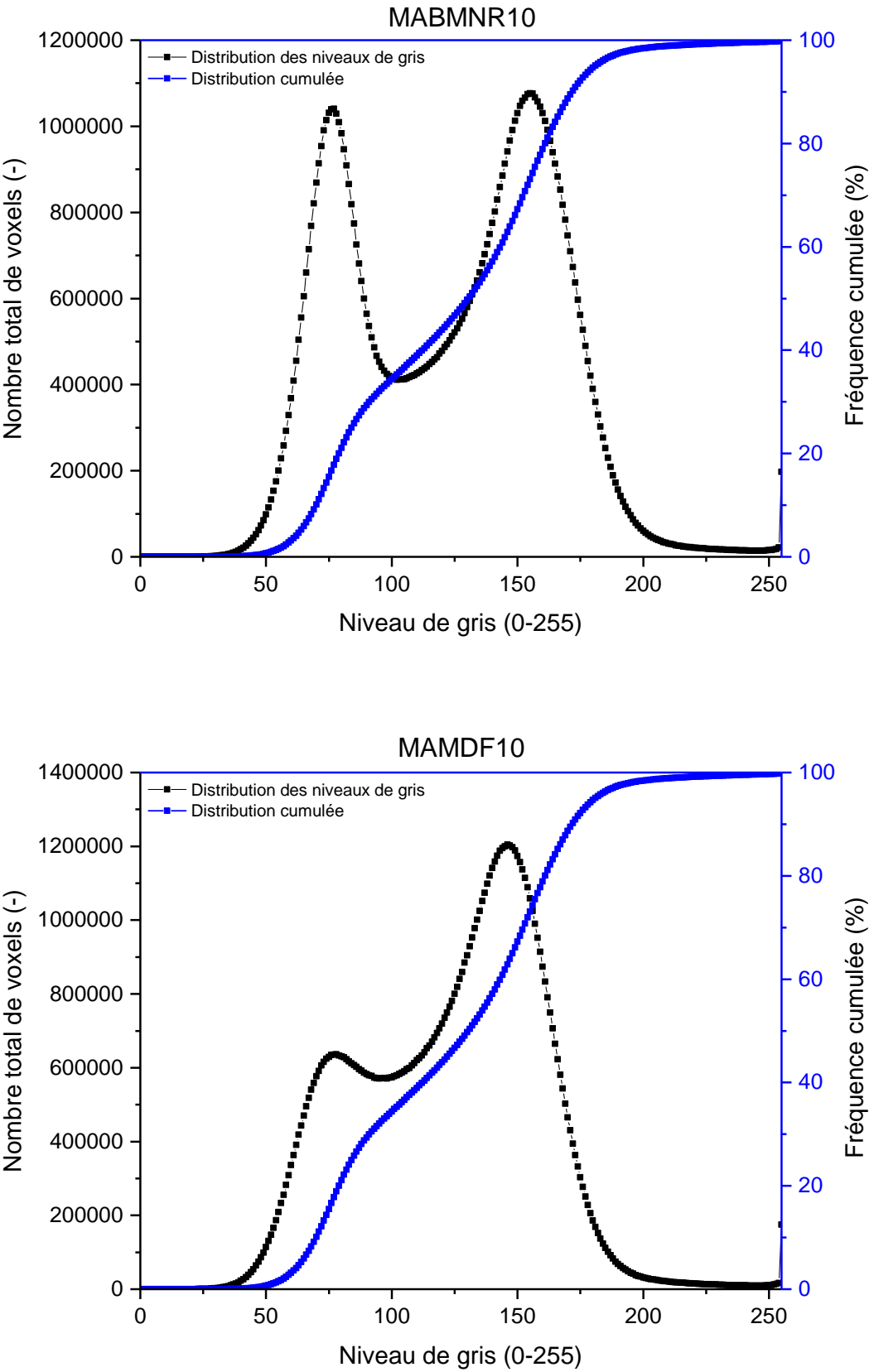


Figure III-18 : histogrammes des niveaux de gris issus de l'analyse tomographique des échantillons MA-0, MABMNR10 et MAMDF10

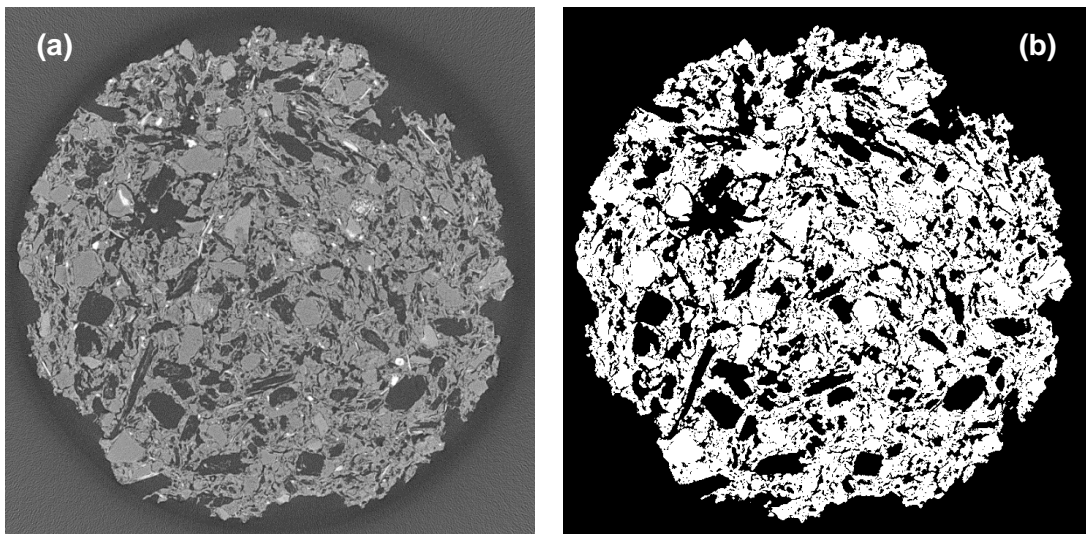


Figure III-19 : exemple de coupes 2D obtenues (a) originale et (b) après application des opérations morphologiques (dilatation/érosion) et seuillage (binarisation), (blanc = phase solide et noir = phase porale)

Les images générées par l'analyse tomographique sont très volumineuses en mémoire, ce qui rend les analyses statistiques de la morphologie des objets analysés difficile à gérer. D'où le choix d'une région d'intérêt (ROI : Region Of Interest) est nécessaire. La ROI doit être la plus représentative possible de l'objet à l'échelle macroscopique afin d'obtenir des analyses statistiques fiables. Tous les calculs sont effectués sur la ROI. La Figure III-20 illustre un exemple de ROI choisie pour un échantillon donné.

La taille des voxels et les dimensions de la ROI sélectionnée pour la caractérisation microstructurale des échantillons analysés sont données dans le Tableau III-7.

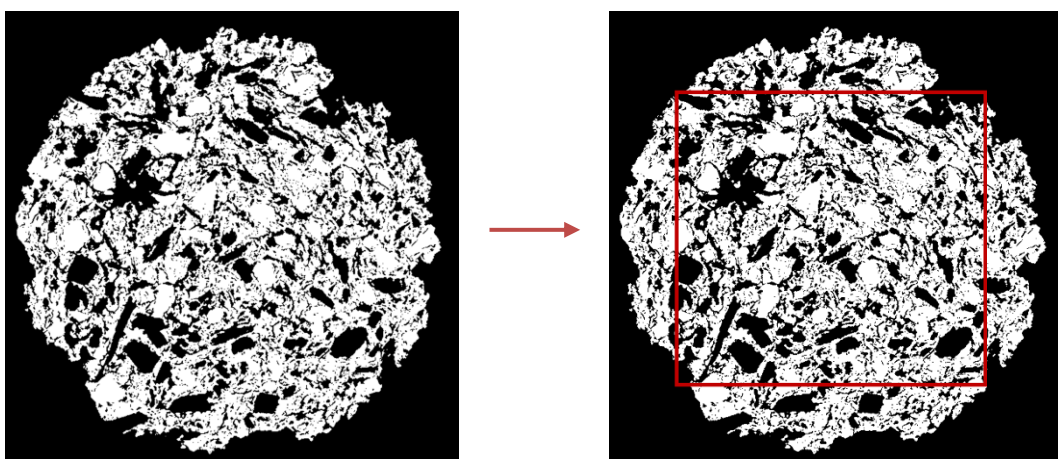


Figure III-20 : choix de la région d'intérêt (ROI)

Tableau III-7 : dimensions des échantillons, taille voxel et ROI utilisées pour le traitement d'images des trois échantillons (MA-0, MABMNR10 et MAMDF10)

Dimensions de l'échantillon cylindrique analysé (mm)	Taille de voxel (μm)	ROI (Lxlxh en voxels)	Dimensions ROI (Lxlxh en mm)
5x13	7	450x450x450	3,15x3,15x3,15

III.4.1.1.6.2. Caractéristiques microstructurales

III.4.1.1.6.2.1. Porosité cumulée

En fonction de la valeur du seuil retenu, le taux de porosité totale peut être estimé à partir de la distribution cumulée des histogrammes des niveaux de gris présentés dans la Figure III-18.

Dans le cas de l'échantillon MA-0, à la valeur de seuil choisie de 122, le taux de porosité est estimé à 13 %. En revanche, le taux de porosité calculé expérimentalement pour cet échantillon est de 24 %. En effet, selon les résultats de la distribution de la taille des pores obtenus par porosimétrie au mercure, l'échantillon MA-0 présente des pores de taille allant de 0,01 à 400 μm . Avec l'analyse des images tomographiques à une taille de voxel de 7 μm , les pores dont le diamètre est inférieur à 7 μm ne peuvent être accessibles, d'où un taux de porosité, obtenu par analyse tomographique, sous-estimé.

Pour l'échantillon MABMNR10 et MAMDF10, à la valeur de seuil de 105, les taux de porosité estimés par tomographie sont respectivement de 37 % et 32 % contre 50 % et 47 % pour les taux de porosité calculés expérimentalement. Les résultats de la distribution de la taille des pores obtenus par porosimétrie mercure ont démontré que ces échantillons comportent des pores de tailles comprises entre 2 et 500 μm . La sous-estimation des taux de porosité obtenus par tomographie vient du fait que la proportion des pores de tailles comprises entre 2 et 7 μm n'ait pas été prise en compte.

III.4.1.1.6.2.2. Granulométrie de la phase porale

La distribution des tailles des pores (PSD : Pore Size Distribution) peut également être estimée à partir des images binaires obtenues par tomographie X. Il s'agit d'une opération morphologique qui consiste à déterminer les diamètres d'ouvertures locales. Le diamètre d'ouverture locale correspond au diamètre de la plus grande sphère pouvant être totalement incluse dans le pore (Figure III-21). Plus la forme du pore est sphérique plus la taille du pore mesurée est précise. Ainsi, la distribution en volume, des nombres de voxels, donne les valeurs des diamètres les plus représentatifs permettant donc d'obtenir une estimation de la distribution des tailles des pores de l'objet analysé.

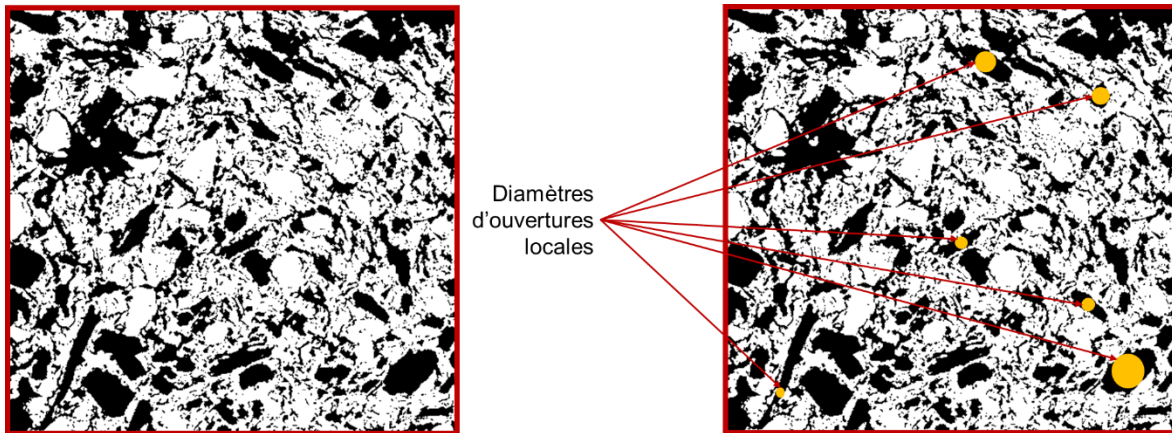
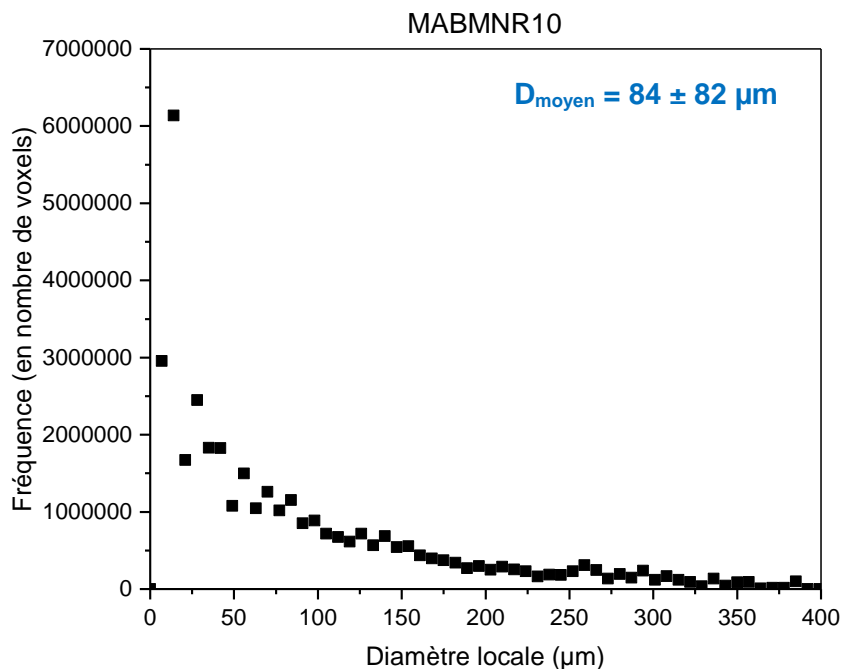


Figure III-21 : exemples de sphères incluses pour la mesure du diamètre local du pore

Les distributions des tailles des pores pour les ROI de MABMNR10 et MAMDF10 sont présentées dans la Figure III-22.

Le diamètre moyen des diamètres d'ouvertures locales est de 84 μm pour le MABMNR10 et 36 μm pour le MAMDF10. Les résultats sont sous-estimés par rapport aux diamètres moyens initiaux des porogènes ($D_{50(\text{BMNR})} = 309 \mu\text{m}$ et $D_{50(\text{MDF})} = 157 \mu\text{m}$). Ce résultat est dû au fait que les analyses tomographiques mesurent la taille de la plus grande sphère incluse dans le pore est non pas la taille réelle du pore. Toutefois, ces résultats confirment que la taille des pores créés est proportionnelle à la taille initiale de l'agent porogène utilisé. Le diamètre local moyen de l'échantillon MABMNR10 est supérieur à celui du MAMDF10.



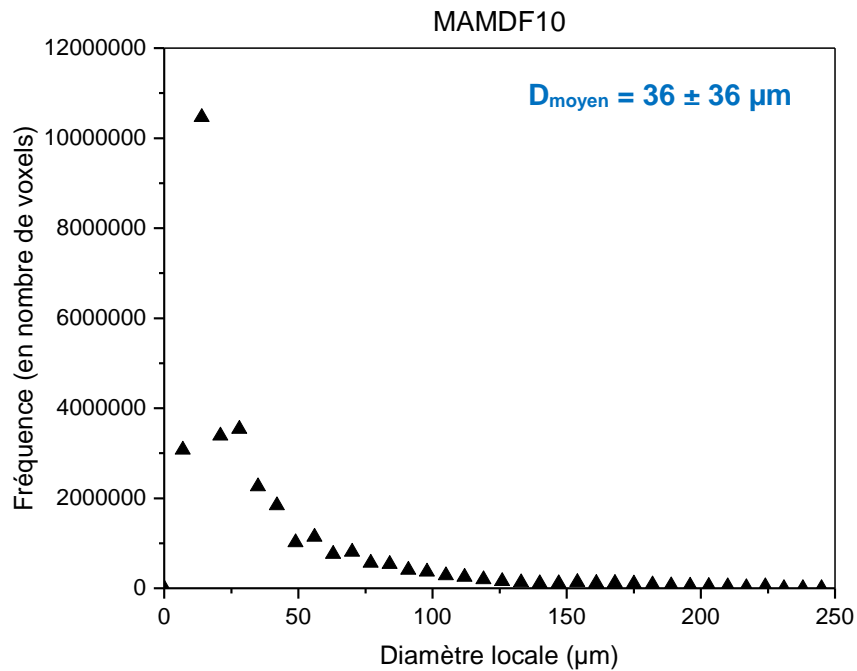
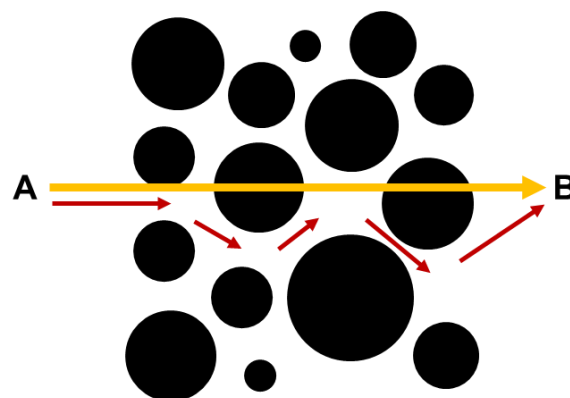


Figure III-22 : distribution des tailles des pores pour les ROI de MABMNR10 et MAMDF10

III.4.1.1.6.2.3. Orientation des pores : tortuosité, anisotropie du milieu et quantification de l'orientation

La tortuosité est une caractéristique liée au chemin géométrique minimal dans un média pour aller d'un point A à un point B (Figure III-23). Une valeur de tortuosité proche de 1 indique que le chemin est moins tortué. Cette caractéristique peut également donner une information sur la forme géométrique des pores. Les pores ayant une forme allongée favorisent des chemins directs et donc une tortuosité faible.



$$\text{Tortuosité } (\alpha) = \frac{\text{distance parcourue}}{\text{distance réelle}}$$

Figure III-23 : représentation schématique de la notion de tortuosité [104]

La tortuosité a été étudiée sur les trois axes x, y et z. Les moyennes des tortuosités obtenues sur les trois ROI des deux échantillons étudiés (MABNMR10 et MAMDF10) sont données dans le Tableau III-8.

Pour les deux échantillons, MABMNR10 ou MAMDF10, la tortuosité est la même selon x et y et est inférieure selon l'axe z. Ces résultats démontrent que (i) les échantillons sont anisotropes et (ii) les pores ont une forme plutôt allongée selon l'axe z, ce qui confirme une éventuelle orientation des pores privilégiée selon l'axe z, c'est-à-dire selon la direction de l'extrusion.

Tableau III-8 : moyennes des tortuosités obtenues selon les trois axes (x, y et z) pour les ROI des échantillons MABMNR10 et MAMDF10

Phase porale	Tortuosité (-)		
	Selon x	Selon y	Selon z
MABMNR10	1,17 ± 0,05	1,15 ± 0,05	1,06 ± 0,02
MAMDF10	1,16 ± 0,03	1,16 ± 0,02	1,08 ± 0,02

Pour quantifier l'orientation des pores selon l'axe z, une étude statistique a été effectuée pour déterminer la répartition de l'élévation des pores en fonction de leur fréquence pour les deux échantillons étudiés (MABMNR10 et MAMDF10). La Figure III-24 présente les représentations 3D de la carte couleur de l'élévation des pores par rapport à l'horizontale. D'après la Figure III-24, l'élévation des pores par rapport au plan horizontal est plus importante dans le cas de l'échantillon MABMNR10 que dans le cas de l'échantillon MAMDF10.

Une estimation du degré moyen d'orientation des pores par rapport à l'horizontal a été réalisée, les résultats sont présentés dans le Tableau III-9. Dans le cas de l'échantillon MABMNR10, les pores sont orientés à environ 45° par rapport à l'horizontal et à 40° dans le cas de l'échantillon MAMDF10. Ces résultats confirment que les pores de taille plus importante ont tendance à s'orienter préférentiellement par rapport à une direction, ici selon l'axe z (donc selon la direction de l'extrusion).

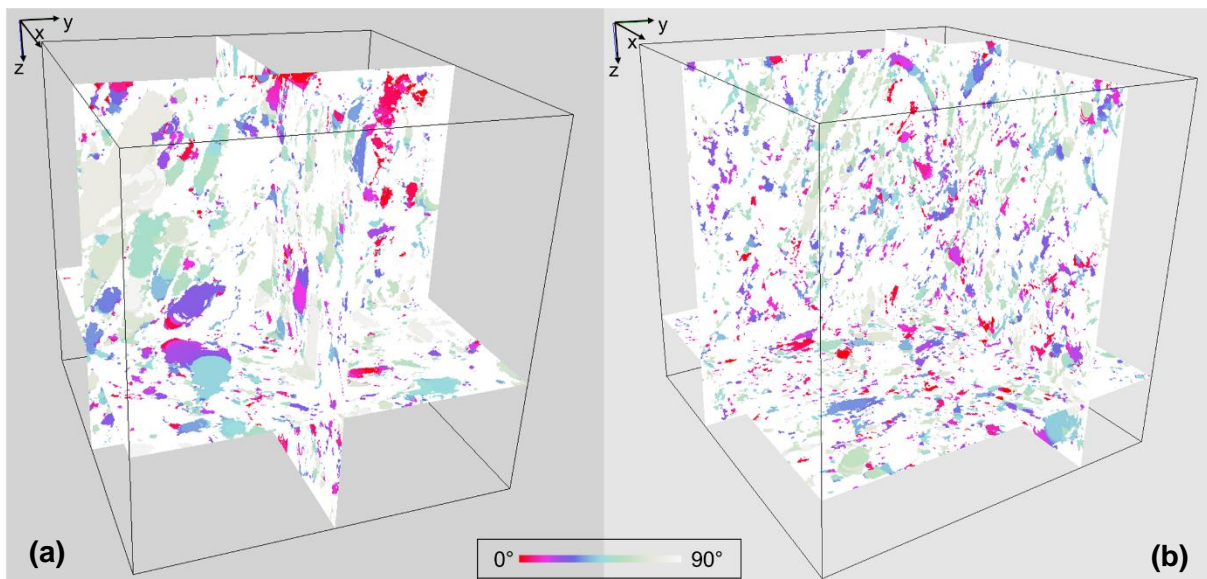


Figure III-24 : carte couleur de la répartition de l'élévation des pores sur les ROI de (a) MABMNR10 et (b) MAMDF10

Tableau III-9 : valeurs moyennes de l'orientation des pores par rapport à l'horizontal sur les ROI des échantillons MABMNR10 et MAMDF10

Phase porale	Valeur moyenne de l'élévation par rapport à l'horizontal
MABMNR10	45°
MAMDF10	40°

L'analyse par microtomographie X a permis d'investiguer les propriétés microstructurales des échantillons MABMNR10 et MAMDF10 en utilisant plusieurs technologies descriptives complémentaires. Après prétraitements des projections tomographiques et sélection de la ROI, de nombreuses informations ont pu être extraites : le taux de porosité cumulée, les diamètre d'ouvertures locales des pores et l'orientation des pores. Les résultats tomographiques des taux de porosité et des tailles des pores ont été sous-estimés par rapport à ceux obtenus par calcul expérimental et par la méthode de porosimétrie à mercure. Cette sous-estimation s'explique par la résolution utilisée en tomographie X (1 voxel = 7 μm), les taux de porosité et les tailles des pores inférieurs à 7 μm n'ont pas pu être récoltés. En outre, le calcul de la tortuosité a montré que les distances réelles parcourues sont quasi-similaires selon x et y, ceci dit que les échantillons présentent des propriétés isotropes selon x et y. Cependant, les distances réelles parcourues sont moins élevées selon z, ce qui confirme une anisotropie du milieu selon cet axe dont l'origine est une orientation préférentielle des pores selon la direction de l'extrusion. Cette orientation a été quantitativement estimée par analyse des reconstructions 3D. Les pores de l'échantillon MABMNR10 et MAMDF10 ont été orientés en moyenne à environ 45° et 40°, respectivement, par rapport à l'horizontal. Ce résultat a permis de prouver que le procédé de mise en forme par extrusion favorise l'orientation des agents porogène dans la direction de l'extrusion. Cette orientation est d'autant plus importante lorsque le facteur de forme des agents porogènes est élevé.

III.4.1.2. Propriétés thermiques

La mesure des diffusivités thermiques des formulations MA/DEA a été réalisée dans les deux directions, perpendiculaire et parallèle à la direction de l'extrusion. Pour chaque mesure, cinq échantillons ont été analysés et pour chaque échantillon la mesure a été répétée cinq fois. Les conductivités thermiques ont été ensuite calculées (Équation III-12) et leurs valeurs moyennes sont données dans le Tableau III-10.

La sous-formulation de référence MA-0 a présenté une conductivité thermique de 1,15 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la coupe perpendiculaire à la direction de l'extrusion (λ_{\perp}) et 0,76 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la coupe parallèle à la direction de l'extrusion (λ_{\parallel}). La différence de conductivité thermique constatée entre la coupe perpendiculaire et la coupe parallèle à la direction de l'extrusion révèle un comportement thermiquement anisotrope du matériau. Ceci peut être expliqué par l'orientation des plaquettes d'argile parallèlement à la direction de l'extrusion [32] [105]. Ainsi, dans le cas d'une coupe parallèle à la direction de l'extrusion, le flux de chaleur appliqué est perpendiculaire à la surface basale des plaquettes d'argile ce qui permet de bien freiner la propagation de chaleur. Ensuite, l'anisotropie a été estimée par un rapport d'anisotropie calculé à l'aide de la relation de l'Équation III-16.

$$\text{Rapport d'anisotropie} = \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{//}}$$

Équation III-16

Les sous-formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 ont donné des conductivités thermiques inférieures à celles de la sous-formulation MA-0. Les sous-formulations MA/DEA5 ont permis de diminuer la conductivité thermique de 15 à 30 %, tandis que les sous-formulations MA/DEA10 ont présenté une diminution de la conductivité thermique de 35 à 45 %, et ce pour les deux directions.

Les différences constatées au sein des sous-formulations MA/DEA5 ou MA/DEA10 sont en cohérence avec les résultats des taux de porosité et sont donc liées au type du DEA utilisé. En effet, les DEA avec des particules de tailles plus grandes ont permis une augmentation des taux de porosité et par conséquent une diminution des conductivités thermiques. Les DEA avec des particules de tailles plus fines (MDF et HDF) ont permis également une augmentation des taux de porosité mais moins importante qu'avec les autres DEA, ainsi la conductivité thermique n'a été diminuée que de 15 % et 35 % dans le cas des sous-formulations MA/DEA5 et MA/DEA10, respectivement.

L'effet du taux d'incorporation a été également constaté. Les sous-formulations MA/DEA10 ont démontré des valeurs de conductivité thermique inférieures à celles des sous-formulations MA/DEA5. En augmentant le taux d'incorporation des DEA par deux au sein de la matrice argileuse MA, la conductivité thermique est réduite d'un facteur de 1,4 pour les coupes perpendiculaires et parallèles.

En vue d'évaluer l'anisotropie des formulations MA/DEA, les rapports d'anisotropie ont été calculés pour toutes les formulations MA/DEA et les valeurs sont données dans le Tableau III-10. La sous-formulation de référence MA-0 a présenté un rapport d'anisotropie de 1,5 lié principalement à une orientation des plaquettes d'argile parallèlement à la direction de l'extrusion comme évoqué ci-dessus. Indépendamment du type des DEA, les sous-formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 ont présenté un rapport d'anisotropie similaire à celui de la sous-formulation de référence MA-0. L'anisotropie des formulations MA/DEA est alors due à l'orientation des plaquettes d'argile sans noter d'effet remarquable de l'orientation des DEA sur l'anisotropie des produits cuits.

L'incorporation des DEA conduit à une diminution importante de la conductivité thermique liée principalement à l'augmentation de la porosité. En effet, l'augmentation de la porosité diminue la part en matière argileuse, assurant la diffusion de chaleur au sein des produits. Une diminution de la diffusivité thermique a lieu et par conséquent la conductivité thermique est réduite. Les formulations MA/DEA ont présenté des valeurs de conductivité thermique moins élevées et un comportement anisotrope a été marqué provenant essentiellement de la matrice argileuse.

Tableau III-10 : conductivités thermiques, après cuisson, des formulations MA/DEA, sur coupes perpendiculaires et parallèles et leurs rapports d'anisotropie

Formulation	Sous-formulation	Taux de porosité totale ϵ_t	Conductivité thermique, coupe \perp	Conductivité thermique, coupe $//$	Rapport d'anisotropie ($\lambda_{\perp} / \lambda_{//}$)
-------------	------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--

		(%)	λ_{\perp} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$\lambda_{//}$ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	
MA/DEA0	MA-0	24 ± 0	1,15 ± 0,01	0,76 ± 0,04	1,5 ± 0,1
MA/DEA5	MABMNR5	39 ± 0	0,79 ± 0,03	0,54 ± 0,02	1,5 ± 0,2
	MABMR5	41 ± 1	0,93 ± 0,01	0,72 ± 0,01	1,3 ± 0,0
	MAPP5	39 ± 1	0,93 ± 0,03	0,62 ± 0,01	1,5 ± 0,1
	MAMDF5	36 ± 1	0,97 ± 0,02	0,62 ± 0,01	1,1 ± 0,1
	MAHDF5	37 ± 1	0,99 ± 0,03	0,67 ± 0,08	1,5 ± 0,3
MA/DEA10	MABMNR10	50 ± 0	0,61 ± 0,02	0,42 ± 0,01	1,4 ± 0,1
	MABMR10	48 ± 0	0,58 ± 0,01	0,53 ± 0,08	1,1 ± 0,3
	MAPP10	48 ± 0	0,69 ± 0,02	0,54 ± 0,04	1,3 ± 0,2
	MAMDF10	47 ± 0	0,63 ± 0,01	0,49 ± 0,01	1,3 ± 0,1
	MAHDF10	45 ± 1	0,72 ± 0,02	0,49 ± 0,02	1,5 ± 0,1

III.4.1.2.1. Prédiction de la conductivité thermique effective

Plusieurs modèles analytiques permettent de calculer la conductivité thermique effective λ_{eff} d'un matériau biphasé en prenant en compte les conductivités thermiques des deux phases présentes et leur fraction volumique. Ces modèles sont applicables dans le cas des matériaux poreux où les deux phases présentes sont la phase solide et la phase poreuse. Selon la nature du mélange des deux phases, deux catégories de modèles sont distinguées : (i) la catégorie des modèles d'inclusions isolées dans une matrice continue, Rayleigh, Hashin-Shtrikman ou encore Maxwell et (ii) la catégorie des phases interconnectées, Bruggeman et Landauer.

Dans le but de choisir le meilleur modèle analytique pour prédire la conductivité thermique des formulations MA/DEA, et compte tenu de la fraction volumique des formulations MA/DEA qui est inférieure à 65 % [54], Les modèles de Landauer et de Maxwell-Eucken ont été utilisés.

Les conductivités thermiques effectives ont été calculées par les relations de l'Équation III-17 et de l'Équation III-18, avec les modèles de Landauer [63] et Maxwell-Eucken [106], respectivement, où la conductivité thermique effective est exprimée en fonction de la fraction volumique de pores v_p , de la conductivité thermique du solide λ_s et de la conductivité thermique des pores λ_p . La valeur de la conductivité thermique effective de la phase solide λ_s a été déterminée à partir de la conductivité thermique de la formulation de référence MA-0, en utilisant la relation de Landauer exprimée sous la forme de l'Équation III-19, et est égale à 1,77 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la coupe perpendiculaire et 1,17 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la coupe parallèle. La valeur de la conductivité thermique des pores, considérés occupés par l'air, a été tirée de la littérature [107], et vaut 0,026 W.m⁻¹.K⁻¹.

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{4} [\lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_s(2 - 3v_p) + \{[\lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_s(2 - 3v_p)]^2 + 8\lambda_s\lambda_p\}^{\frac{1}{2}}]$$

Équation III-17

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \frac{\lambda_p + 2\lambda_s + 2v_p(\lambda_p - \lambda_s)}{\lambda_p + 2\lambda_s - v_p(\lambda_p - \lambda_s)}$$

Équation III-18

$$\lambda_s = \frac{2\lambda^2 - \lambda\lambda_p(3v_p - 1)}{\lambda_p + \lambda(2v_p - 3)}$$

Équation III-19

Les conductivités thermiques effectives calculées à partir des modèles analytiques de Landauer et Maxwell-Eucken, dans les deux directions perpendiculaire et parallèle à la direction de l'extrusion, ont été comparées aux valeurs des conductivités thermiques obtenues expérimentalement. Les variations des conductivités thermiques calculées et mesurées en fonction des taux de porosité sont présentées dans la Figure III-25 et la Figure III-26, pour les coupes perpendiculaire et parallèle à la direction de l'extrusion, respectivement.

Dans le cas des coupes perpendiculaires à la direction de l'extrusion, les résultats expérimentaux des conductivités thermiques des formulations MA/DEA5 suivent le modèle de Maxwell-Eucken, tandis que les résultats expérimentaux des formulations MA/DEA10 tendent vers le modèle de Landauer. Ceci dit, l'incorporation de 5 %_{mt} de DEA favorise la création de porosité isolée. A 10 %_{mt} d'incorporation, le regroupement de plusieurs pores pourrait être possible donnant lieu à des pores interconnectés. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'analyse de la distribution des tailles de pores à travers laquelle il a été observé que les formulations MA/DEA10 présentaient des pores de tailles plus importantes.

Dans le cas des coupes parallèles à la direction de l'extrusion, les résultats expérimentaux des conductivités thermiques des formulations MA/DEA tendent plutôt vers le modèle de Maxwell-Eucken, tandis que le modèle de Landauer se présente comme borne inférieure de la conductivité thermique effective des formulations MA/DEA.

Le modèle de Landauer et de Maxwell-Eucken pourraient alors être utilisés pour prédire la conductivité thermique des formulations MA/DEA en fonction de la fraction volumique des pores.

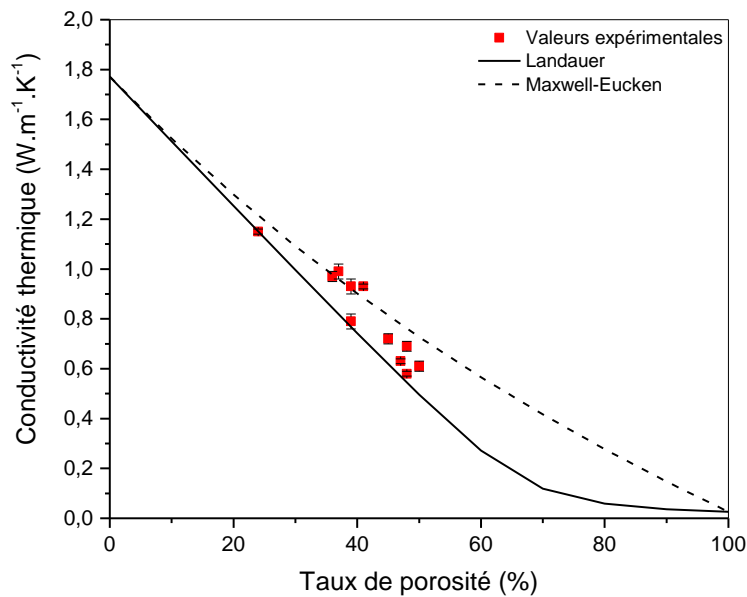


Figure III-25 : variation des conductivités thermiques (λ_{\perp}), expérimentales et calculées, en fonction des taux de porosité, pour des coupes perpendiculaires à la direction de l'extrusion

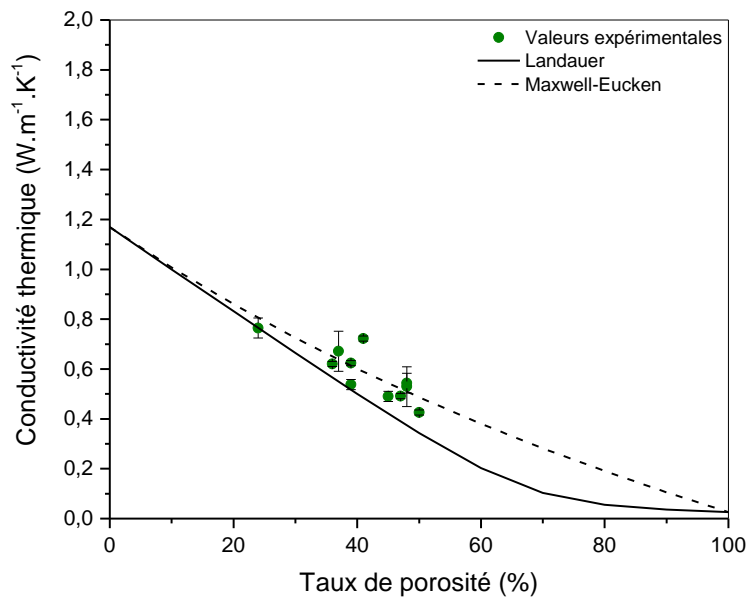


Figure III-26 : variation des conductivités thermiques ($\lambda_{//}$), expérimentales et calculées, en fonction des taux de porosité, pour des coupes parallèles à la direction de l'extrusion

III.4.1.3. Propriétés mécaniques

Les essais de flexion 3 points et de compression uniaxiale ont été réalisés sur cinq éprouvettes et cinq cylindres par sous-formulation, respectivement, après cuisson. Les valeurs moyennes des contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale sont données dans le Tableau III-11.

La sous-formulation de référence MA-0 a présenté une contrainte en flexion 3 points d'environ 12 MPa et une résistance mécanique en compression de 20 MPa. Ces valeurs sont en accord avec la littérature. En effet, comme présenté dans le Tableau I-5 et le Tableau I-6 dans le Chapitre I, la résistance à la flexion d'une brique est d'environ 8 MPa et sa résistance à la compression est de 20 MPa.

Le taux d'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse conduit à une diminution significative des propriétés mécaniques.

En flexion 3 points, L'incorporation de 5 %_{omt} de DEA a réduit la résistance mécanique de 13 à 55 %, tandis que l'incorporation de 10 %_{omt} a réduit la résistance mécanique de 47 à 70 %. L'effet du taux d'incorporation est très remarquable. L'augmentation de deux fois le taux d'incorporation du DEA conduit à une augmentation des taux de porosité et ainsi une diminution de la résistance mécanique en flexion 3 points d'un facteur d'environ 2. L'effet du type de DEA est moins significatif. Les écarts des résistances mécaniques (σ_{flex}) constatés au sein des sous-formulations MA/DEA5 ou MA/DEA10 proviennent principalement de la taille initiale des porogènes. Les sous-formulations contenant des DEA avec des particules de tailles les plus grandes, types BMR et PP, ont enregistré de faibles contraintes à la rupture, les sous-formulations contenant des DEA avec des tailles de particules moyennes (BMNR) ont donné des valeurs de contrainte à la rupture moins élevées, et les sous-formulations contenant des DEA avec des tailles de particules les plus fines, types MDF et HDF, ont marqué des contraintes à la rupture relativement les plus élevées.

En compression uniaxiale, l'incorporation de 5 %_{omt} de DEA a peu d'effet sur la dégradation de la résistance mécanique, avec un affaiblissement de seulement 20 % par rapport à la sous-formulation de référence MA-0. L'incorporation de 10 %_{omt} de DEA induit une diminution importante sur la résistance à la compression allant de 35 à 65 %. L'augmentation de deux fois le taux d'incorporation du DEA induit à une diminution de la résistance à la compression d'un facteur de 2,5 environ. L'effet du type de DEA sur la compression uniaxiale est moins remarquable au sein des sous-formulations MA/DEA. Néanmoins, plus la taille des particules du DEA est fine plus la contrainte à la rupture en compression uniaxiale est élevée.

Tableau III-11 : contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale des formulations MA/DEA, après cuisson

Formulation	Sous-formulation	Taux de porosité totale ϵ_t (%)	Contrainte à la rupture en flexion 3 points σ_{flex} (MPa)	Contrainte à la rupture en compression uniaxiale σ_{comp} (MPa)
MA/DEA0	MA-0	24 ± 0	12 ± 2	20 ± 0
MA/DEA5	MABMNR5	39 ± 0	7 ± 1	24 ± 7
	MABMR5	41 ± 1	7 ± 1	20 ± 8
	MAPP5	39 ± 1	5 ± 1	16 ± 2
	MAMDF5	36 ± 1	7 ± 1	22 ± 8

	MAHDF5	37 ± 1	10 ± 1	22 ± 4
MA/DEA10	MABMNR10	50 ± 0	4 ± 1	8 ± 1
	MABMR10	48 ± 0	4 ± 1	10 ± 2
	MAPP10	48 ± 0	6 ± 1	7 ± 1
	MAMDF10	47 ± 0	4 ± 0	10 ± 2
	MAHDF10	45 ± 1	5 ± 1	13 ± 4

Les résultats des propriétés mécaniques ont démontré que l'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA conduit à une diminution des contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale. Par rapport aux taux d'incorporation des DEA, la diminution des (σ_{flex}) et (σ_{comp}) a été associée aux taux de porosité élevés. Par rapport aux types des DEA, la diminution des (σ_{flex}) et (σ_{comp}) a été liée principalement à la taille des pores créés par les DEA. Plus la taille des pores est grande, plus la contrainte à la rupture est réduite. Toutefois, les valeurs des résistances à la compression des formulations MA/DEA sont comparables aux valeurs des résistances à la compression des briques de terre cuite allégées qui varient de 4 à 40 MPa (Tableau I-5 du Chapitre I) et restent dans les normes des matériaux de construction en brique de terre cuite [108].

III.4.2. Effet du dispositif d'extrusion sur les propriétés des formulations

Cette section se concentre sur l'étude de l'effet du dispositif d'extrusion sur les propriétés finales des formulations MA/DEA. A l'échelle industriel, l'extrudeuse à vis est le dispositif de mise en forme le plus répandu pour la mise en forme des briques, tandis que les formulations MA/DEA ont été extrudées en utilisant une extrudeuse à piston. L'objectif serait donc de fabriquer des échantillons à l'aide de l'extrudeuse à vis du CTMNC et de comparer les différences existantes entre les propriétés thermiques et mécaniques de ces échantillons et ceux fabriqués par l'extrudeuse à piston. L'étude comparative a été menée sur les deux sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10.

Les sous-formulations mises en forme par l'extrudeuse à vis seront notées MABMNR10_{-vis} et MAMDF10_{-vis}, celles mises en forme par l'extrudeuse à piston gardent la notation MABMNR10 et MAMDF10.

Les sous-formulations MABMNR10_{-vis} et MAMDF10_{-vis} ont été préparées par malaxage dans les mêmes conditions de préparation des pâtes MA/DEA (section III.2.1). Les pâtes obtenues ont été extrudées avec l'extrudeuse à vis au CTMNC (Figure III-27). Les cylindres extrudés ont suivi les mêmes cycles des traitements thermiques des formulations MA/DEA (section III.2.3). Leurs taux de porosité, leurs distributions de taille des pores et leurs propriétés thermiques et mécaniques ont été caractérisés, après traitements thermiques, et comparés à ceux des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10.

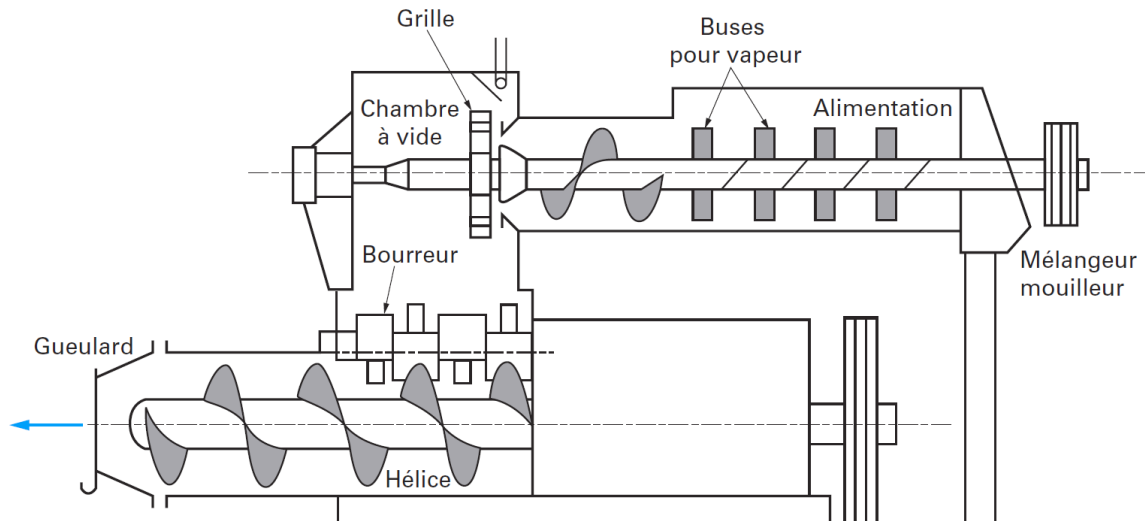


Figure III-27 : schéma d'une extrudeuse à vis [44]

III.4.2.1. Caractérisations physiques

III.4.2.1.1. Taux de porosité

La mesure des taux de porosité a été effectuée, après cuisson, sur trois échantillons par sous-formulation. Le Tableau III-12 présente les valeurs moyennes des taux de porosité totale (ϵ_t) et ouverte (ϵ_{Arch}) des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis}, comparés à ceux des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10.

Le matériel de mise en forme n'a pas eu d'effet sur les taux de porosité créés par les DEA. Comparés aux sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10, les taux de porosité totale et ouverte des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} sont approximativement similaires.

Tableau III-12 : taux de porosité totale (ϵ_t) et ouverte (ϵ_{Arch}) des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis}, après cuisson

Extrudeuse	Sous-formulation	Taux de porosité totale ϵ_t (%)	Taux de porosité ouverte ϵ_{Arch} (%)
Extrudeuse à vis	MABMNR10- _{vis}	49 ± 1	47 ± 0
	MAMDF10- _{vis}	49 ± 0	49 ± 0
Extrudeuse à piston	MABMNR10	50 ± 0	49 ± 2
	MAMDF10	47 ± 0	43 ± 1

III.4.2.1.2. Distribution de la taille des pores

L'analyse de la répartition des tailles des pores des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} a été effectuée après cuisson, de la même manière que pour les sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10. Les répartitions des diamètres des pores en

pourcentage volumique des sous-formulations MABMNR10-*vis* et MAMDF10-*vis* comparées à celles des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10 sont représentées dans la Figure III-28.

Les sous-formulations MABMNR10-*vis* et MAMDF10-*vis* présentent une distribution, en diamètres des pores, bimodale identique à celle des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10, avec un mode aux pores entre 3 et 10 μm et un autre mode aux pores de tailles comprises entre 10 et 500 μm .

L'extrudeuse à vis ou à piston ne présente pas d'effet marquant sur les taux de porosité ou la distribution des tailles de pores des formulations MA/DEA.

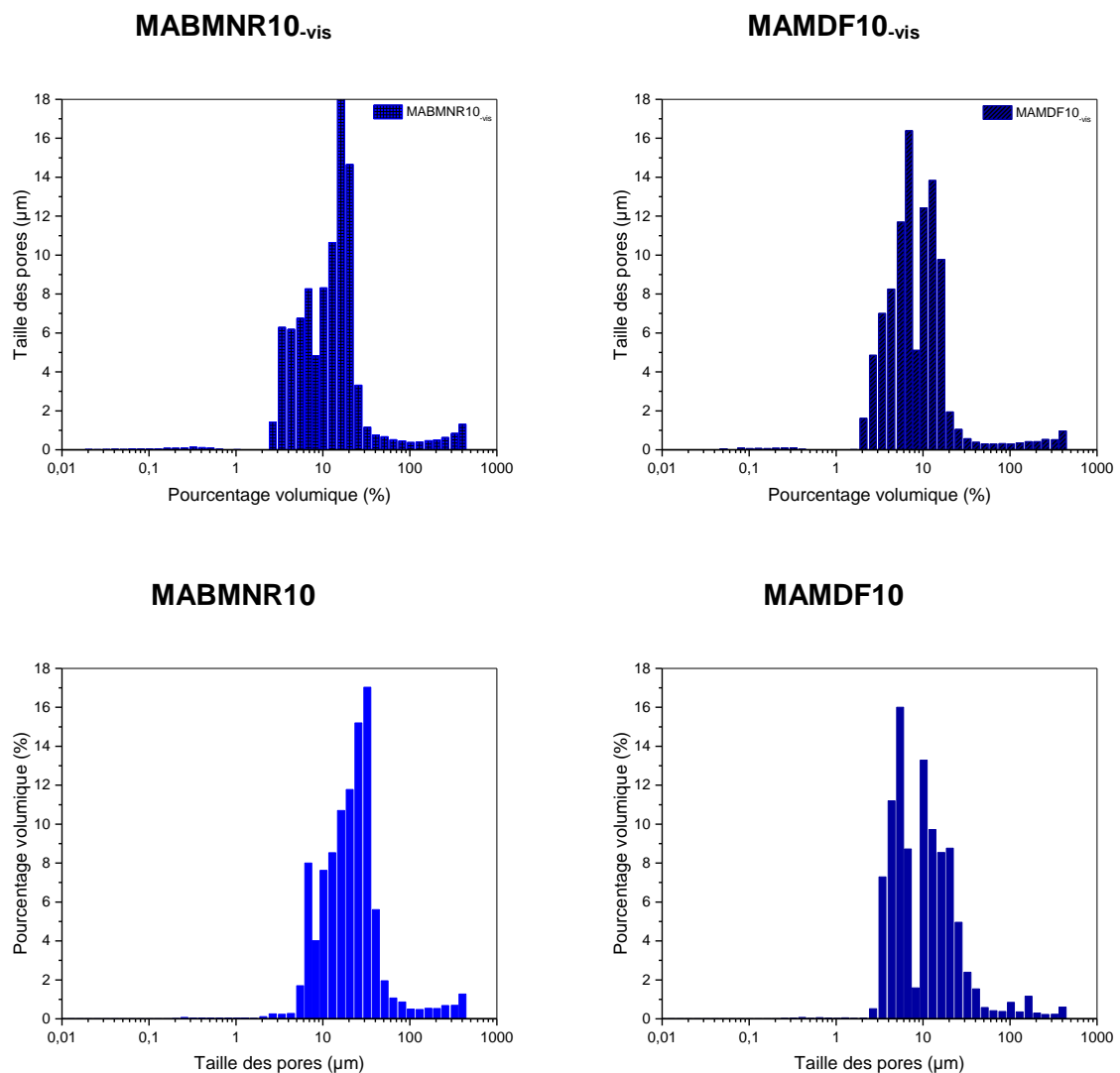


Figure III-28 : distributions des tailles de pores après cuisson des **sous-formulations MABMNR10-*vis* et MAMDF10-*vis*** comparées à celles des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10

III.4.2.1.3. Propriétés thermiques

La mesure des diffusivités thermiques et le calcul des conductivités thermiques des sous-formulations MABMNR10-*vis* et MAMDF10-*vis* cuites ont été réalisés, de la même manière que pour les sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10. Les valeurs moyennes des

conductivités thermiques, des coupes perpendiculaires et parallèles à la direction de l'extrusion, sont regroupées dans le Tableau III-13.

Les valeurs des conductivités thermiques obtenues pour les sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} sont plus ou moins similaires à celles obtenues pour les sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10. A l'exception de la conductivité thermique perpendiculaire (λ_{\perp}) de la sous-formulation MABMNR10. En effet, avec un même volume poreux de 49 %, la conductivité thermique de MABMNR10-_{vis} est élevée d'environ 20 % de celle obtenue pour le MABMNR10. Cette différence peut être due à un mauvais échantillonnage.

Tableau III-13 : conductivités thermiques, après cuisson, des **sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis}**, sur coupes perpendiculaires et parallèles et leurs rapports d'anisotropie

Extrudeuse	Sous-formulation	Taux de porosité totale ϵ_t (%)	Conductivité thermique, coupe \perp	Conductivité thermique, coupe //	Rapport d'anisotropie ($\lambda_{\perp} / \lambda_{//}$)
			λ_{\perp} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$\lambda_{//}$ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	
Extrudeuse à vis	MABMNR10- _{vis}	49 ± 1	0,73 ± 0,04	0,48 ± 0,01	1,5 ± 0,2
	MAMDF10- _{vis}	49 ± 0	0,63 ± 0,01	0,46 ± 0,02	1,4 ± 0,1
Extrudeuse à piston	MABMNR10	50 ± 0	0,61 ± 0,02	0,42 ± 0,01	1,4 ± 0,1
	MAMDF10	47 ± 0	0,63 ± 0,01	0,49 ± 0,01	1,3 ± 0,1

III.4.2.1.4. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} a été effectuée également après cuisson en flexion 3 points et en compression uniaxiale, de la même manière que pour les sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10. Le Tableau III-14 regroupe les résultats des propriétés mécaniques des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis}.

Les valeurs des contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale des MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} sont approximativement identiques aux valeurs des contraintes à la rupture (σ_{flex}) et (σ_{comp}) des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10.

Les propriétés mécaniques des formulations MABMNR10 et MAMDF10 sont alors reproductibles, quel que soit le type de l'extrudeuse utilisée pour la mise en forme, à vis ou à piston.

Tableau III-14 : contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale des **sous-formulations MABMNR10_{-vis} et MAMDF10_{-vis}**, après cuisson

Extrudeuse	Sous-formulation	Taux de porosité totale ϵ_t (%)	Contrainte à la rupture en flexion 3 points σ_{flex} (MPa)	Contrainte à la rupture en compression uniaxiale σ_{comp} (MPa)
Extrudeuse à vis	MABMNR10_{-vis}	49 ± 1	5 ± 1	11 ± 2
	MAMDF10_{-vis}	49 ± 0	4 ± 1	10 ± 2
Extrudeuse à piston	MABMNR10	50 ± 0	4 ± 1	8 ± 1
	MAMDF10	47 ± 0	4 ± 0	10 ± 2

A l'exclusion de la conductivité thermique perpendiculaire (λ_{\perp}) de la sous-formulation MABMNR10, les résultats obtenus dans cette section ont démontré que l'équipement de mise en forme, extrudeuse à vis ou extrudeuse à piston, n'a pas d'effets remarquables sur les propriétés physiques, thermiques et mécaniques des produits élaborés. Les résultats des sous-formulations MABMNR10_{-vis} et MAMDF10_{-vis} extrudées avec l'extrudeuse à vis, sont plus ou moins similaires à ceux des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10 extrudées avec l'extrudeuse à piston.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'optimisation des formulations MA/DEA a été réalisée. Les formulations MA/DEA ont été mises en forme par extrusion et traitées thermiquement. L'étude de l'effet de différents paramètres sur les propriétés physiques, thermiques et mécaniques des formulations MA/DEA a été effectuée.

L'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse a conduit à une augmentation de la demande en eau de façonnage. En effet, les DEA, de par leur nature, ont une aptitude à absorber de l'eau. Afin de compenser la part de l'eau absorbée par les DEA et d'obtenir des pâtes MA/DEA homogènes et extrudables, la teneur en eau de façonnage a été augmentée, par rapport à la sous-formulation de référence MA-0, de 1 % et de 2 % pour les formulations à 5 %_{mt} et 10 %_{mt} d'incorporation de DEA, respectivement.

L'effet du type et du taux d'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA sur les propriétés physiques, thermiques et mécaniques des formulations MA/DEA a été étudié.

L'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA a conduit à une augmentation de la perte de masse, associée à la décomposition thermique des DEA et est fonction du taux d'incorporation de ceux-ci. Les pertes de masses totales des formulations MA/DEA ont confirmé la combustion totale des DEA après traitements thermiques. L'ajout des DEA au sein de la matrice argileuse MA a entraîné une légère augmentation des retraits au séchage liée principalement à la forte teneur en eau de façonnage. Ainsi, le comportement anisotrope des formulations MA/DEA a été relevé par la différence constatée entre les retraits en diamètre et en longueur.

Après dégradation thermique et quel que soit le type, le DEA a permis la formation de pore de taille et forme assez similaires à celles du DEA initial. L'introduction des DEA au sein de la matrice argileuse MA a conduit donc à une augmentation des taux de porosité. L'effet du taux d'incorporation est cependant très considérable. L'ajout de 5 %_{mt} et 10 %_{mt} de DEA a permis d'augmenter les taux de porosité, par rapport à la sous-formulation MA-0, d'un facteur de 1,7 et 2, respectivement.

Le taux d'incorporation et le type du DEA ont présenté un effet sur la répartition de la taille des pores. Pour le type, les DEA avec des particules de tailles plus grandes ont favorisé la formation de pores de tailles plus grandes. L'augmentation du taux d'incorporation des DEA crée une répartition moins homogène du DEA au sein de la matrice argileuse, ainsi les pores créés sont regroupés sur une zone ce qui facilite la coalescence de pores formant ainsi un seul pore avec un diamètre plus important.

L'ajout des DEA au sein de la matrice argileuse MA a induit une diminution importante de la conductivité thermique liée principalement à l'augmentation des taux de porosité. Les formulations MA/DEA5 et MA/DEA10 ont permis de diminuer la conductivité thermique jusqu'à 30 et 45 %, respectivement. L'effet du type et du taux d'incorporation du DEA sur les propriétés thermiques des formulations MA/DEA a été présent. L'augmentation du taux d'incorporation des DEA par 2 a permis de réduire la conductivité thermique d'un facteur de 1,4. Les types des DEA avec des particules de tailles plus grandes ont permis une augmentation des taux de porosité et par conséquent une diminution de la conductivité thermique plus importante. En outre, le caractère anisotrope des formulations MA/DEA a été confirmé par l'analyse des propriétés thermiques, et a été démontré provenant essentiellement de la matrice argileuse.

D'autre part, les résultats des propriétés thermiques des formulations MA/DEA ont été comparés aux modèles analytiques de Landauer et Maxwell-Eucken et ont permis de constater que les formulations à 5 %_{mt} d'ajout de DEA tendent vers le modèle de Maxwell-Eucken et donc la formation de porosité isolée a été favorisée, tandis que les formulations à 10 %_{mt} de DEA tendent vers le modèle de Landauer où la porosité interconnectée est dominante. Les modèles de Landauer et de Maxwell-Eucken pourraient également être utilisés pour prédire la conductivité thermique effective des formulations à base du MA et incorporant des DEA en fonction de la fraction volumique des pores.

En revanche, l'introduction des DEA au sein de la matrice argileuse MA a conduit à une diminution des contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale. Par rapport aux taux d'incorporation des DEA, la diminution des (σ_{flex}) et (σ_{comp}) a été associée aux taux de porosité élevés. Par rapport au type du DEA, la diminution des (σ_{flex}) et (σ_{comp}) a été liée principalement à la taille des pores créés par les DEA. Plus la taille des pores est grande, plus la contrainte à la rupture est réduite.

L'effet du dispositif d'extrusion sur les propriétés finales des formulations MA/DEA a été recherché. Les résultats obtenus ont démontré que l'équipement de mise en forme, extrudeuse à vis ou extrudeuse à piston, n'a pas d'effets marquants sur les propriétés physiques, thermiques et mécaniques des produits élaborés. Les résultats des sous-formulations MABMNR10-_{vis} et MAMDF10-_{vis} extrudées avec l'extrudeuse à vis, sont quasi-similaires à ceux des sous-formulations MABMNR10 et MAMDF10 extrudées avec l'extrudeuse à piston.

Chapitre IV. Etude énergétique et environnementale de la cuisson des formulations MA/DEA

IV.1. Introduction

L'industrie de fabrication de produit de terre cuite cherchant en continu à répondre aux exigences thermiques et environnementales actuelles. Dans le procédé de fabrication des produits de terre cuite, l'étape de cuisson est l'étape la plus consommatrice d'énergie, en raison des hautes températures demandées pour transformer l'argile d'une matière première à une argile cuite ayant des propriétés finales adaptées à des utilisations dans la construction. La demande énergétique de l'étape de cuisson représente de 17 à 30 % des coûts de fabrication globaux des briques et tuiles. La source d'énergie principale utilisée pour la cuisson au four étant le gaz naturel, mais également le charbon, le gaz du pétrole, le gasoil, l'électricité, la biomasse, ect...[109]. A l'échelle européenne, les efforts des industriels des produits de terre cuite se multiplient de plus en plus pour répondre aux exigences de l'amélioration de l'efficacité énergétique et ainsi réduire leurs consommations en énergie fossile d'au moins 30 % à l'horizon 2030 [110]. Ainsi, la réduction des consommations d'énergie du procédé de fabrication pourrait être obtenue par l'amélioration de la conception des fours et séchoirs, la combinaison des centrales d'électricité et de chaleur, la modification des matières premières ou encore la récupération de l'excès de chaleur provenant des fours.

Dans le même contexte, le respect des engagements et des réglementations environnementaux européens et français implique la limitation des émissions de gaz à effet de serre (GES) [3]. A l'encontre, au cours de la fabrication des briques, des émissions importantes dans l'air se produisent, ces dernières varient en fonction de la géographie des sites, des techniques de fabrication adoptées mais également et surtout des matières premières utilisées (origines géologiques et géographiques de celles-ci). Les principaux polluants recherchés sont le fluor, le chlore, les oxydes de soufre et d'azote, le monoxyde et le dioxyde de carbone [111] [112]. Ainsi, l'utilisation de mélanges argileux ayant des teneurs faibles en ces éléments joue un rôle important quant aux plages des émissions obtenues [113]. Les composés organiques volatils (COV) ne sont pas forcément émis dans les effluents gazeux provenant des procédés de cuisson des briques. Ils se produisent principalement en cas d'ajout d'additifs organiques dans le but de développer la porosité des briques [114]. L'étude des émissions de gaz émis au cours de la cuisson des produits de terre cuite incorporant des agents porogènes est donc de première nécessité.

Les objectifs des expériences présentées dans ce chapitre sont :

1. de déterminer la quantité d'énergie émise pouvant éventuellement être récupérée au cours de la cuisson des formulations MA/DEA et principalement issue de la décomposition thermique des DEA ;
2. de quantifier les émissions dans l'air se produisant au cours de la combustion des DEA incorporés dans les formulations étudiées et de comprendre l'impact de ces ajouts sur les émissions produites dans l'industrie de fabrication des briques poreuses.

IV.2. Bilan énergétique de la cuisson des formulations MA/DEA

Les formulations utilisées dans cette étude sont : MA, MABMNR5, MABMR5, MAPP5, MAMDF5, MAHDF5, MABMNR10, MABMR10, MAPP10, MAMDF10 et MAHDF10. Leurs compositions ont été présentées dans la section III.2 du Chapitre III.

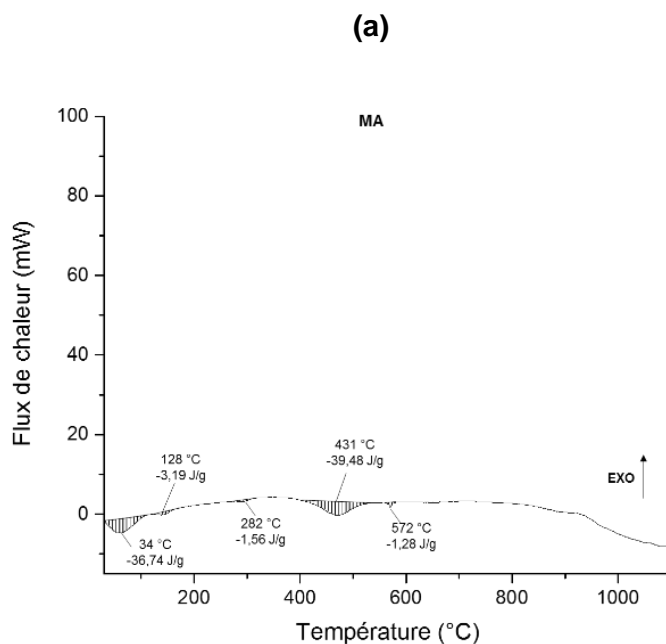
IV.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les phénomènes enthalpiques des formulations MA/DEA ont été déterminés en utilisant un appareil d'analyse thermique METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+. L'appareil permet de mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence pendant un cycle de température. L'échantillon et la référence sont placés dans un même four et à l'aide d'un capteur DSC le flux thermique est déterminé à partir de la différence de température mesurée.

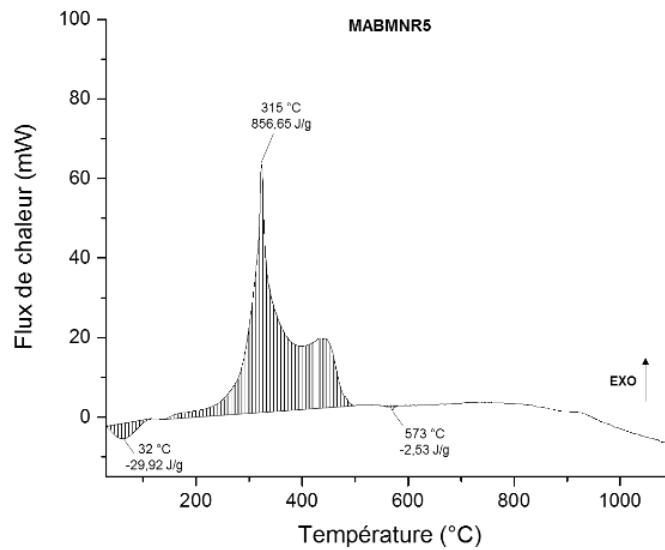
L'échantillon à analyser doit être sous forme d'une poudre fine de granulométrie inférieure à 100 μm . Les échantillons des formulations en étude et l'échantillon de référence, ici de l'alumine précalcinée à 1500 °C, ont été analysés dans des creusets en platine sur une plage de température allant de 30 à 1100 °C, avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min⁻¹, sous une atmosphère d'air.

IV.2.2. Résultats et discussions

Les courbes des flux de chaleur des formulations MA, MABMNR5 et MABMNR10 sont présentées dans la Figure IV-1. Les courbes des formulations incorporant un taux de 5 ou 10 %_{mt} de DEA présentant des allures similaires quel que soit le type de DEA utilisé, les résultats obtenus avec les autres formulations sont présentés dans l'0. Ces figures présentent les flux de chaleur en fonction de la température ainsi que les pics endothermique ou exothermique liés aux transformations physico-chimiques des formulations étudiées au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C. Les Tableau IV-1, Tableau IV-2 et Tableau IV-3 regroupent les résultats obtenus pour l'ensemble des formulations étudiées.



(b)



(c)

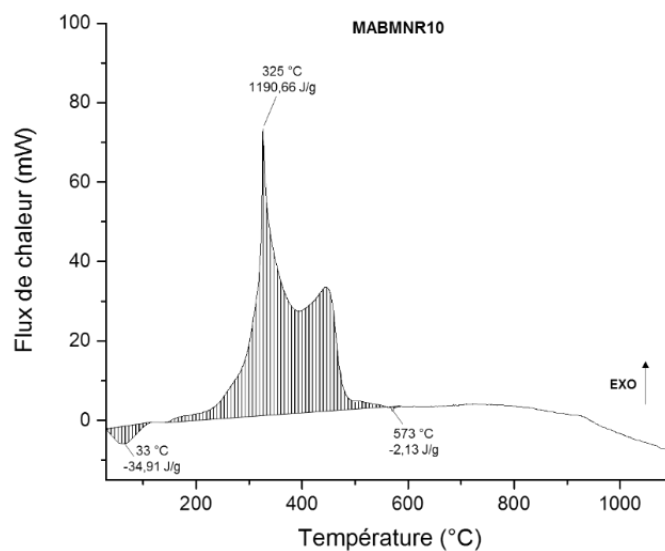


Figure IV-1 : flux de chaleur échangés des formulations **MA** (a), **MABMNR5** (b) et **MABMNR10** (c) au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C

IV.2.2.1. Analyse DSC des formulations MA/DEA

Différentes transformations physico-chimiques ont été observées au cours du chauffage de 30 à 1100 °C pour la formulation de référence MA (Figure IV-1-A). Les principales transformations observées sont : la déshydratation (eau liée et non liée), la déshydroxylation de FeO(OH), la déshydroxylation des minéraux argileux (transformation de la kaolinite en métakaolinite) et la transformation allotropique du quartz- α en quartz- β . Comme indiqué dans le Tableau IV-1, la formulation de référence MA présente uniquement des réactions endothermiques, avec des valeurs d'énergie de 39,93, 1,56, 39,48 et 1,28 kJ.kg⁻¹ pour la déshydratation, la

déshydroxylation de FeO(OH), la transformation de la kaolinite en métakaolinite et la transformation du quartz- α en quartz- β , respectivement.

Tableau IV-1 : transformations physico-chimiques et chaleurs échangées au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C en DSC pour la formulation MA

Intervalle de température (°C)	Pics Valeur max. (°C)	Interprétation	Q (kJ.kg ⁻¹)
30 - 113	34	Déshydratation (perte de l'eau non liée)	-36,74
120 - 165	128	Déshydratation (eau liée)	-3,19
267 - 310	282	Déshydroxylation de FeO(OH)	-1,56
405 - 535	431	Déshydroxylation des minéraux argileux	-39,48
555 - 585	572	Point quartz ($\alpha \leftrightarrow \beta$)	-1,28

Les formulations MA/DEA comportent des réactions endothermiques et exothermiques. Les transformations physico-chimiques caractéristiques correspondent à la déshydratation (eau liée et non liée), la décomposition thermique de la matière organique provenant des DEA et la transformation allotropique du quartz- α en quartz- β (Tableau IV-2 et Tableau IV-3).

L'énergie nécessaire à la déshydratation des échantillons reste sensiblement la même, ce qui traduit un protocole de préparation des échantillons reproductible en terme du contrôle de l'hygrométrie. Les valeurs d'énergie nécessaire à la déshydratation et à la transition du quartz sont du même ordre de grandeur que celles de l'échantillon de référence sans DEA (Tableau IV-1).

Sur les plages de température allant de 142 à 568 °C, la décomposition de la matière organique masque la déshydroxylation de FeO(OH) et la transformation des minéraux argileux. La décomposition de la matière organique apportée par les DEA représente le principal pic exothermique des formulations MA/DEA. La variation du taux d'incorporation de DEA dans les formulations (de 5 à 10 %_{mt}) a conduit à une augmentation des valeurs des chaleurs liées à la décomposition de la matière organique, qui varie de 39 % pour les échantillons MABMRNR jusqu'à 133 % pour les échantillons MAPP.

Tableau IV-2 : chaleurs échangées (Q en kJ.kg⁻¹) par chaque transformation physico-chimique au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C en DSC pour les formulations **MA/DEA5**

Transformation physico-chimique	Formulation				
	MABMNR5	MABMR5	MAPP5	MAMDF5	MAHDF5
Déshydratation 33 - 115 °C	-29,9	-35,5	-32,8	-33,2	-40,9

Déshydratation (eau liée) 120 - 165 °C			-2,98	-3,33	-3,92
Décomposition de la matière organique T env. 300 °C	857	823	745	828	867
Point quartz ($\alpha \leftrightarrow \beta$) T = 573 °C	-2,53	-1,97	-1,43	-3,14	-2,29

Tableau IV-3 : chaleurs échangées (Q en kJ.kg⁻¹) par chaque transformation physico-chimique au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C en DSC pour les formulations **MA/DEA10**

Transformation physico-chimique	Formulation				
	MABMNR10	MABMR10	MAPP10	MAMDF10	MAHDF10
Déshydratation 33 - 115 °C	-34,91	-39,98	-37,70	-30,06	-29,20
Déshydratation (eau liée) 120 - 165 °C				-2,86	-3,08
Décomposition de la matière organique T env. 300 °C	1191	1448	1740	1351	1746
Point quartz ($\alpha \leftrightarrow \beta$) T = 573 °C	-2,13	-2,45	-0,71	-0,95	-1,39

IV.2.2.2. Estimation de la quantité d'énergie potentiellement disponible

La diminution de l'énergie consommée pour fabriquer des produits minéraux est un impératif économique et sociétal du monde industriel. Depuis 1980, les pays d'Europe cherchent à diminuer leur consommation d'énergie dans l'industrie, notamment l'industrie de fabrication des briques et tuiles. La meilleure progression étant réalisée par la Belgique (baisse de 36 % de l'énergie utilisée) [115]. Cette tendance s'observe également en Autriche, Italie et Allemagne présentant les plus basses consommations d'énergie par tonne de produit en valeur absolue, 1,69 GJ.t⁻¹, 2,00 et 2,31 GJ.t⁻¹, respectivement, ceci grâce à l'utilisation de briques légères obtenues en ajoutant à l'argile des matières porogènes généralement organiques [109]. En France, entre 1990 et 2018, la consommation par tonne de produit provenant des installations de fabrication de briques et de tuiles a diminué d'environ 17 % [110].

Plusieurs étapes de fabrication des produits de terre cuite nécessitent de l'énergie thermique. La plus grande consommation d'énergie se produit au cours de l'étape de cuisson et

représente environ 55 % de toute l'énergie thermique utilisée dans la fabrication des produits de terre cuite [116]. Au cours de cette étape de cuisson, l'énergie consommée varie selon les produits fabriqués, la nature des matières premières et les technologies utilisées. Dans la fabrication des briques de structure, la consommation moyenne d'énergie thermique, dite énergie thermique nécessaire (Q_N), est estimée à 1294 kJ.kg^{-1} [44].

L'analyse présentée ci-dessous présente uniquement un bilan énergétique concernant les matières premières (mélange argileux et porogènes) utilisées. Il ne prend pas en compte l'énergie totale mise en œuvre dans un procédé industriel, et qui comprend entre autre la mise en température et le maintien en température du four de cuisson, les échanges d'air chaud et plus froid, la régulation de l'humidité de l'air présent dans le four, etc., qui sont autant de facteurs qui viennent ajouter des dépenses énergétiques supplémentaires. Toutefois, il permet de donner une idée du gain d'énergie potentiel théorique associé avec l'incorporation de porogène. D'autres méthodes contribuent à diminuer la consommation d'énergie lors de la fabrication des matériaux céramiques : il peut s'agir par exemple d'améliorer la conception des fours et des séchoirs (isolation, régulation, étanchéité, circulation de l'air), de développer des moyens de récupérer la chaleur résiduelle des fours, de mettre en place des centrales combinées d'électricité et de chaleur, de remplacer le fioul lourd et des combustibles solides par des combustibles peu polluants, etc.

Afin d'estimer la quantité d'énergie thermique disponible au cours de la cuisson des formulations MA/DEA par rapport à la cuisson des échantillons sans porogènes, deux types de chaleurs ont été considérées : la chaleur totale des réactions endothermiques nécessaires aux transformations minéralogiques du mélange argileux MA, notée chaleur absorbée (Q_A) et la chaleur issue de la réaction exothermique provenant de la décomposition thermique des DEA, notée chaleur dégagée (Q_D). Cette quantité d'énergie disponible a été calculée en utilisant l'expression suivante (Équation IV-1) [117] :

$$\text{Quantité d'énergie disponible (\%)} = \frac{Q_{A(MA)} - Q_{A(MA/DEA)} + Q_{D(MA/DEA)}}{Q_N} \times 100$$

Équation IV-1

Où :

$Q_{A(MA)}$: la quantité de chaleur totale absorbée liée aux réactions endothermiques du mélange argileux MA en (kJ.kg^{-1}) ;

$Q_{A(MA/DEA)}$: la quantité de chaleur totale absorbée liée aux réactions endothermiques du mélange argileux MA/DEA en (kJ.kg^{-1}) ;

$Q_{D(MA/DEA)}$: la quantité de chaleur totale dégagée liée aux réactions exothermiques du mélange argileux MA/DEA en (kJ.kg^{-1}) ;

Q_N : l'énergie thermique nécessaire pour la cuisson des briques de structure (1294 kJ.kg^{-1} [44]).

Le Tableau IV-4 regroupe les résultats de l'estimation des quantités d'énergie disponibles au cours de la cuisson des formulations MA/DEA. Les résultats ont démontré que l'incorporation des DEA permet potentiellement un gain d'énergie pour le système thermodynamique constitué uniquement du matériau. L'étude conduite ne prend pas en compte le système four (maintien à température des parois, des supports et de l'air) et les échanges avec l'extérieur. L'énergie disponible au cours de la cuisson des formulations MA/DEA pourrait atteindre

jusqu'à 100 % de la valeur de la quantité d'énergie nécessaire pour la consolidation des matériaux dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus.

Tableau IV-4 : quantités d'énergie disponibles au cours de la cuisson des formulations MA/DEA

	Chaleur absorbée (Q_A) (kJ.kg⁻¹)	Chaleur dégagée (Q_D) (kJ.kg⁻¹)	Quantité d'énergie disponible (%)
MA	82,25	-	-
MABMNR5	32,45	856,65	70,1
MABMR5	37,48	822,63	67,0
MAPP5	37,21	744,63	61,0
MAMDF5	39,64	827,81	67,3
MAHDF5	34,57	866,57	70,7
MABMNR10	37,04	1190,66	95,5
MABMR10	42,43	1448,18	115,0
MAPP10	38,41	1739,88	137,8
MAMDF10	33,87	1350,66	108,1
MAHDF10	46,26	1745,75	137,7

L'incorporation des DEA dans la matrice argileuse MA peut être considérée comme un apport en combustible. Actuellement, dans les usines de fabrication des briques et tuiles, l'air chaud (chaleur résiduelle) provenant des fours est utilisé au niveau du séchage des produits [109] [110] [118]. L'énergie thermique dégagée par la décomposition des DEA contribue à la chaleur fatale déjà réutilisée et peut être réinjectée au niveau du séchoir (énergie nécessaire au séchoir = 1000 kJ.kg⁻¹ [44]). Elle pourrait également être réutilisée pour compenser une partie de l'énergie nécessaire à la cuisson des formulations MA/DEA. En d'autres termes, l'apport énergétique provenant de la décomposition thermique des DEA au cours de l'étape de cuisson des formulations MA/DEA n'est pas négligeable et peut être récupéré pour un usage direct ou dans un autre procédé ou système au sein de l'usine de fabrication des briques (par exemple pour le chauffage des locaux ou l'eau chaude).

IV.3. Analyse des gaz émis au cours de la cuisson des DEA

Selon les résultats de l'analyse chimique élémentaire des DEA, Tableau II-5, Tableau II-6 et Tableau II-7 présentés dans la section II.2.2.2 du Chapitre II, la décomposition thermique des DEA au cours de la cuisson est susceptible d'induire une pollution des gaz de combustion. De ce fait, une investigation des gaz de combustion émis au cours de la cuisson des DEA utilisés s'avère nécessaire.

L'IRCER ne disposant pas des moyens matériels et techniques pour réaliser la mesure et l'analyse des rejets atmosphériques, la mesure et les prélèvements des gaz de combustion

ont été réalisés à l'échelle laboratoire à l'IRCER par un prestataire, l'APAVE⁴, groupe spécialisé dans le domaine des analyses environnementales.

Dans cette étude, le choix de déchets d'éléments d'ameublement à analyser a porté sur le DEA type panneaux de particules PP, étant donné que c'est le type des DEA qui contient le plus fort pourcentage de soufre ainsi que des chlorures (comme indiqué dans les Tableau II-6 et Tableau II-7, section II.2.2.2 du Chapitre II). Ces éléments proviennent des colles (urée-formol, mélamine-urée-formol) nécessaires à leur assemblage et également des pigments et des revêtements chlorés présents dans les panneaux de particules fabriqués généralement à partir de bois de récupération.

Une masse de 100 g de PP a été placée dans un creuset en alumine. L'échantillon a été chauffé à $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ en utilisant un four électrique de la marque CERADEL. Le débit d'air n'est pas contrôlé. L'analyse ATG du PP, Figure II-9 présentée dans la section II.2.2.3 du Chapitre II, a démontré que la décomposition thermique de celui-ci se produit entre $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, les prélèvements des gaz émis lors de la cuisson ont été alors effectués à la sortie du four, dans cette plage de température.

L'ensemble des prélèvements a été conduit selon les méthodologies décrites dans les modes opératoires et les normes concernées, en recherchant les principaux polluants, à savoir le fluor, le chlore, les oxydes de soufre et d'azote, les composés organiques volatils, le monoxyde et le dioxyde de carbone [111] [112].

Pour O_2 , CO , CO_2 et NO_x les prélèvements ont été effectués en continu, par une sonde en inox et transférés vers : un analyseur de type paramagnétique selon la norme NF EN 14789 [119] pour O_2 , un analyseur de type à absorption de rayonnement infrarouge non dispersif selon la norme NF EN 15058 [120] pour CO et CO_2 , un analyseur de type chimiluminescence selon la norme NF EN 14792 [121] pour NO_x , et un analyseur de type FID (Flame-Ionisation Detector) selon la norme XP X 43-554 [122] pour CH_4 . La sortie analogique de l'analyseur est reliée à un enregistreur numérique (Figure IV-2).

Pour HF, le prélèvement des fumées a été effectué à l'aide d'une sonde en verre borosilicaté, la fraction particulaire est collectée sur un filtre plan, et la fraction gazeuse est piégée par barbotage dans une solution de NaOH. Les analyses ont été ensuite réalisées par chromatographie ionique pour la part gazeuse et par pesée pour la part particulaire, selon la norme NF X 43-304 [123]. Ensuite, pour les SO_2 , HCl et NH_3 , les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une sonde en verre borosilicaté et les analyses ont été réalisées par piégeage et barbotage dans une solution H_2O_2 pour SO_2 [124], une solution d'eau minéralisée pour HCl [125] et une solution H_2SO_4 pour NH_3 [126]. La Figure IV-3 présente schématiquement le principe de ces prélèvements. A la fin, le dosage des solutions a été effectué au laboratoire de l'APAVE par chromatographie ionique. Afin de quantifier les SO_2 , HCl et NH_3 des mesures manuelles ont été prises en parallèle au moyen d'une sonde dite multi-polluants selon la norme GA X43-551 [127].

⁴ APAVE LEM BORDEAUX, ZI, Avenue Gay Lussac, BP 3, 33370 ARTIGUES PRES BORDEAUX, lem.sudouest@apave.com

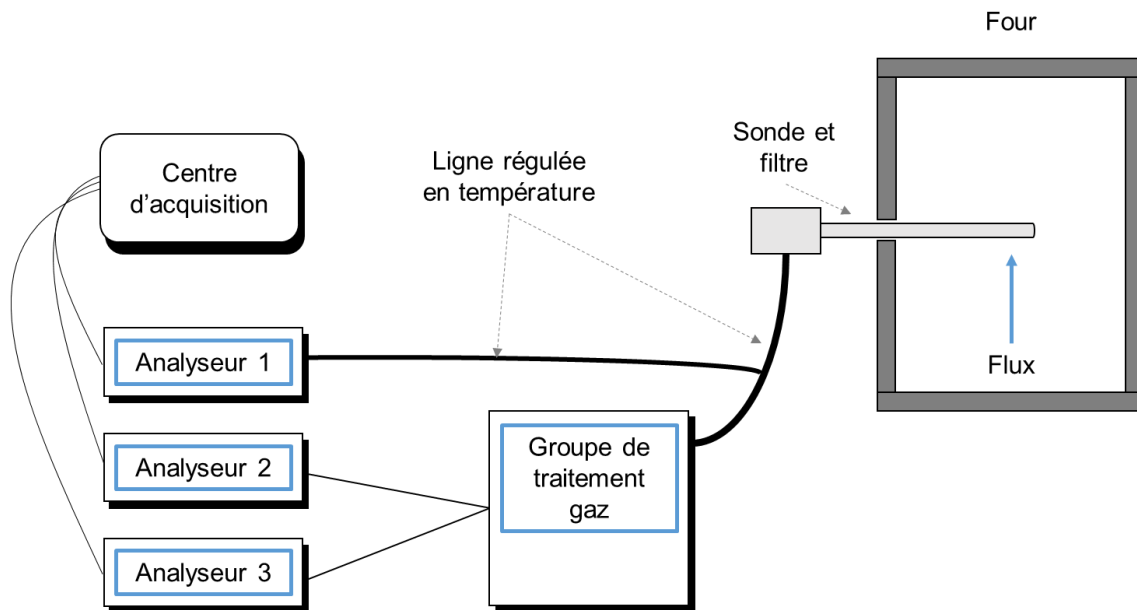


Figure IV-2 : principe de mesure par analyseurs utilisé pour O_2 , CO , CO_2 , NO_x et COV (le nombre d'analyseurs varie en fonction des composés recherchés)

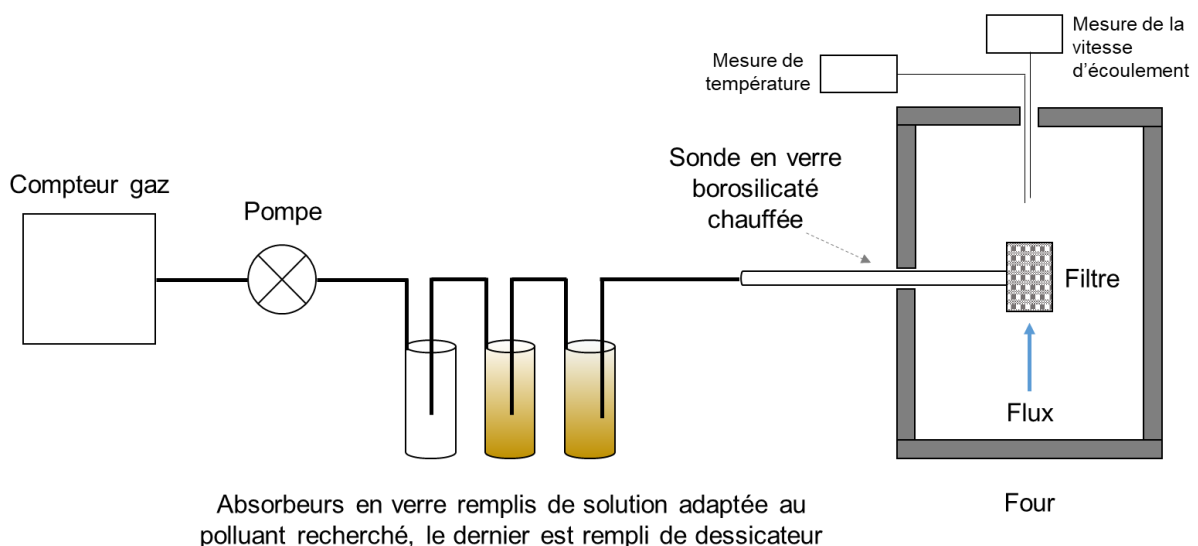


Figure IV-3 : principe de prélèvement par filtration et barbotage utilisé pour HF , HCl , NH_3 et SO_2

IV.3.1. Résultats et discussions des gaz émis au cours de la cuisson du PP

L'analyse de la composition chimique des gaz produits au cours de la combustion du PP a été réalisée. Le Tableau IV-5 regroupe les résultats des prélèvements effectués lors de la décomposition thermique de PP entre 260 et 500 °C. Le four utilisé pour la combustion est un four électrique, les constituants des fumées analysées proviennent uniquement du PP (pas d'apport de combustible dans les gaz émis).

Tableau IV-5 : concentration sur gaz sec, sans correction d'oxygène et flux massique, lors de la décomposition thermique de 100 g de PP entre 260 et 500 °C

Paramètre	Unité	Valeurs
Température des effluents gazeux	°C	262
Débit volumique des effluents gazeux	m ³ .h ⁻¹	12600
Concentration en O ₂	%	15
Teneur en CO ₂	%	5
Humidité	%	6

Composant d'émission	Unité	Concentration de gaz
CO	mg.m ⁻³	10241
NO _x en équivalent NO ₂		124
COVt (Composés organiques volatils totaux)		2136
SO _x en équ. SO ₂		6
Chlorure en équ. HCl		1
Fluorure en équ. HF		47

L'humidité des effluents gazeux provenant de la décomposition du PP a été de l'ordre de 5,8 %. Cette valeur est en accord avec la teneur en eau du PP qui est d'environ 6 %, comme le montre la courbe ATG du PP (Figure II-9 présentée dans la section II.2.2.3 du Chapitre II). D'après le Tableau IV-5, la concentration en CO₂ des fumées est de 5 %. Cette faible concentration peut s'expliquer par un manque d'air, dû à une insuffisance d'oxygène.

Par conséquent, le carbone présent dans le PP ne s'est pas complètement oxydé pour donner du CO₂. Il s'agit donc d'une combustion incomplète traduite par une forte concentration en CO (10241 mg.m⁻³). Les oxydes d'azote NO_x ont été également présents dans les fumées de combustion du PP, exprimés en équivalent du NO₂ avec un taux moyen de 125 mg.m⁻³. Ceci est lié principalement à l'azote contenu dans les liants (colles) utilisés pour leur fabrication. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la littérature [128]. En effet, la combustion des panneaux de particules est généralement moins complète que celle du bois brut présentant ainsi des fortes concentrations en CO et NO_x dans les fumées. Il est à noter également que la valeur de concentration en NO₂ (124 mg.m⁻³) ne dépasse pas les seuils réglementaires fixés à 500 mg.m⁻³ pour le NO₂ [128].

L'analyse de la composition des gaz de combustion du PP a enregistré également la présence d'acide chlorhydrique (HCl), d'acide fluorhydrique (HF) et d'oxydes de soufre en équivalent SO₂ dont l'origine vient des chlorures, fluorures et soufre contenus dans les durcisseurs des colles employés dans leur assemblage. Ceci est en analogie avec l'analyse chimique

élémentaire présentée dans les Tableau II-6 et Tableau II-7 (voir section II.2.2.2 du Chapitre II). Les concentrations des composants SO₂ et HCl dans les fumées sont respectivement de 6 et 1 mg.m⁻³. Ces valeurs ne dépassent pas les seuils réglementaires qui sont de 300 et 50 mg.m⁻³, respectivement.

L'objectif de cette étude était d'identifier l'apport des déchets d'éléments d'ameublement, utilisés comme agents porogènes dans la fabrication des briques, sur les émissions atmosphériques du secteur de production des briques et tuiles.

Les données d'émissions atmosphériques provenant de la production des blocs d'argile, exempt d'agents porogènes, sont issues du document BREF [109] et présentées dans le Tableau IV-6. Ces concentrations de gaz épurés sont données en valeurs moyennes des émissions totales, à savoir, celles induites par l'utilisation de combustibles et celles relatives aux éléments contenus dans les matières premières argileuses. Cependant, aucune information sur les systèmes d'épuration d'effluents gazeux utilisés n'est communiquée.

Tableau IV-6 : concentrations moyennes de gaz épurés à la sortie d'un four tunnel, cas de la production de blocs d'argile [109]

Composant d'émission	Concentration de gaz (mg.m⁻³)
CO ₂	98200
CO	125
NO _x en équivalent NO ₂	121
COVt (Composés organiques volatils totaux)	23
SO _x en éq. SO ₂	26
Chlorure en éq. HCl	8
Fluorure en éq. HF	3

Les plages des émissions produites dans les installations de production des briques et des tuiles, en France, sont données dans le Tableau IV-7. Les méthodologies d'estimation de ces données d'émissions se basent sur les déclarations annuelles de polluants des sites de production qui les déclarent puis sont appliquées au solde de la production nationale du secteur de production des briques et des tuiles [129].

Tableau IV-7 : plages d'émission des effluents gazeux, non épurés et sans tenir compte des équipements de réduction de ces émissions, provenant du procédé de fabrication des briques et des tuiles, en France [109]

Composant d'émission	Monoxyde de carbone CO	Azote en équivalent NO_x	Soufre en équivalent SO_x	Chlorure en équivalent HCl	Fluorure en équivalent HF
Plages d'émission (mg.m⁻³)	0-1200	5-200	0-1090	0-30	1-130

Pour une teneur en oxygène mesurée des effluents gazeux de 15-19 %

L'idée ici est d'associer les émissions induites par le PP (Tableau IV-5) à celles induites par le combustible et les matières premières argileuses dans le cas de la production de blocs d'argile brut (Tableau IV-6), et ainsi de vérifier que la somme de ces émissions ne dépasserait pas les plages d'émissions des effluents gazeux provenant du procédé de fabrication des briques et des tuiles en France (Tableau IV-7). Le Tableau IV-8 présente la somme des concentrations des constituants des fumées provenant du processus de cuisson du PP et des blocs d'argile.

D'après les valeurs du Tableau IV-8, le processus de cuisson des blocs argileux incorporant du PP pourrait émettre jusqu'à 98205 mg.m⁻³ de CO₂ et 10366 mg.m⁻³ de CO. En effet, dans le cas d'une production de blocs d'argile exempt d'agents porogènes, la teneur en CO₂ est très élevée, tandis que dans le cas de la combustion du PP la plus grande concentration est celle en CO. Cette forte concentration en CO enregistrée dans le cas de la combustion du PP provient essentiellement d'une combustion incomplète due à une insuffisance d'air. A noter que l'analyse des gaz émis au cours de la combustion du PP a été effectuée dans un four d'un volume d'environ 0,009 m³ et que les conditions d'oxydation n'étaient pas optimales (pas de réglage de l'alimentation en air) pour favoriser une oxydation maximale du carbone contenu dans le PP et le transformer en CO₂. Néanmoins, la cuisson d'un mélange argileux incorporant du PP dans une installation de plus grandes dimensions (échelle industrielle) avec une alimentation en air secondaire contrôlée peut donner une combustion totale et ainsi annuler la concentration importante du CO.

La somme des concentrations en NO₂ des effluents gazeux des blocs d'argiles et du PP atteint 246 mg.m⁻³. Cette valeur dépasse légèrement les plages d'émissions en NO₂ présentées dans le Tableau IV-7. En utilisant des déchets de bois non revêtus ou fabriqués avec moins de colles et résines contenant de l'azote, la formation des NO_x peut être limitée.

Les sommes des concentrations des fumées en SO₂, HCl et HF sont respectivement de 33, 9 et 50 mg.m⁻³. L'apport des émissions induites par le PP en concentration du SO₂ et HCl est faible, environ 25 et 12 %, respectivement, par rapport à celui relatif aux blocs d'argile. Toutefois, ces valeurs restent comprises dans les plages d'émission correspondantes données dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-8 : somme recalculée des concentrations de gaz provenant du PP et des blocs d'argile

Composant d'émission	Concentration de gaz (mg.m ⁻³)		Somme recalculée des concentrations (mg.m ⁻³)
	Blocs d'argile	PP	
CO ₂	98200	5	98205
CO	125	10241	10366
NO _x en équivalent NO ₂	121	125	246
COVt (Composés organiques volatils totaux)	23	2136	2136
SO _x en éq. SO ₂	26	7	33
Chlorure en éq. HCl	8	1	9
Fluorure en éq. HF	3	47	50

A l'issue de ces résultats, bien qu'estimatifs, l'utilisation du PP en tant qu'agents porogènes dans la fabrication des briques de terre cuite pourrait présenter quelques changements dans les concentrations des fumées provenant des fours. En revanche, les valeurs des émissions restent comprises dans les plages d'émission des effluents gazeux provenant du procédé de fabrication des briques et des tuiles. Les teneurs en CO et NO_x qui dépassent les plages d'émission peuvent être limitées à l'échelle industrielle avec l'utilisation des installations de grandes dimensions et en assurant des bonnes conditions de combustion, notamment avec l'alimentation en air secondaire.

A noter que cette étude a été effectuée sur le déchet de bois type PP, considéré comme le DEA qui contient les plus fortes teneurs en colles et durcisseurs responsables des rejets des NO_x et du HCl. L'utilisation alors d'un autre type de DEA, non revêtu ou moins chargé en colles et résines, peut s'avérer sans risque majeur quant aux émissions atmosphériques.

Dans le but de contrôler la composition des gaz émis au cours de la cuisson des produits BRITER, un échantillon de la sous-formulation MAPP10, composé de 90 %_{mt} de MA et de 10 %_{mt} de DEA type PP, a été analysé dans les mêmes conditions opératoires décrites ci-dessus (utilisées pour l'analyse du PP seul).

En plus des éléments recherchés dans le cas du PP seul (monoxyde et dioxyde de carbone, fluor, chlore, oxydes de soufre, oxydes d'azote et les composés organiques volatils), d'autres éléments comme l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, le benzène, le styrène et le phénol ont été également investigués, par une méthode interne à l'APAVE.

L'analyse de la composition chimique des gaz produits au cours de la cuisson de l'échantillon MAPP10 a été effectuée. Les résultats des prélèvements réalisés entre 250 et 500 °C sont donnés en valeurs moyennes et sur gaz sec, sans correction d'oxygène et flux massique, dans le Tableau IV-9. Le four utilisé pour la combustion est un four électrique, les constituants des

fumées analysées proviennent uniquement de l'échantillon analysé (pas d'apport de combustible dans les gaz émis).

L'objectif de cette analyse est d'identifier l'impact de la combustion des déchets d'éléments d'ameublements, incorporés au mélange argileux, sur les émissions atmosphériques liées à la production des briques de terre cuite. Des données de concentrations d'effluents gazeux provenant des usines de fabrication des briques d'argile sont disponibles dans la littérature [109]. Afin de comparer les résultats de l'analyse des émissions atmosphérique obtenus dans le cas de l'échantillon MAPP10 avec un exemple industriel, le Tableau IV-9 regroupe les concentrations sur gaz épuré (pas d'informations sur le système d'épuration des gaz) des effluents gazeux émis au cours du processus de cuisson des briques d'argile, utilisant la sciure de bois comme agent porogène, ainsi que les données opérationnelles correspondantes.

Tableau IV-9 : concentrations des effluents gazeux émis au cours du processus de cuisson de l'échantillon MAPP10 et d'un exemple industriel de brique de terre cuite incorporant la sciure de bois

Echantillon	MAPP10	Brique d'argile industrielle (porogène : sciure de bois) [109]
Paramètre	Valeurs moyennes	
Température des effluents gazeux (°C)	161	153
Débit volumique des effluents gazeux (m ³ .h ⁻¹)	14400	15420
Concentration en O ₂ (%)	20	18 %
Teneur en CO ₂ (%)	0,7	-
Composant d'émission	Concentration de gaz (mg.m⁻³)	
CO	1020	-
NO _x en équivalent NO ₂	18	43
COV (sans méthane CH ₄)	53	97
SO _x en éq. SO ₂	0,1	5,6
Chlorure en éq. HCl	1,1	5,0
Fluorure en éq. HF	0,1	1,8
Acétaldéhyde	5,4	-
Formaldéhyde	0,2	10,6
Benzène	0,0	3,0
Styrène	0,0	3,0

Phénol

0,6

6,1

D'après les résultats présentés dans le Tableau IV-9, les concentrations des effluents gazeux les plus faibles ont été enregistrées dans le cas de l'échantillon MAPP10 et ce pour quasiment tous les composants d'émission recherchés. A noter que l'échantillon MAPP10 représente la sous-formulation, dite cas extrême, entre toutes les sous-formulation MA/DEA, étant donné que le PP contient le plus fort pourcentage de soufre, des chlorures et des colles à base d'urée-formol. Néanmoins, cette formulation a présenté des valeurs basses de concentration en NO_x, SO₂, HCl et Formaldéhyde par rapport à la brique industrielle incorporant la sciure de bois. L'impact de la combustion des déchets d'éléments d'ameublements, type PP, incorporés au mélange argileux pour en faire une brique poreuse ne présente donc pas de danger d'émissions atmosphériques supplémentaire. L'utilisation alors des autres types de DEA moins chargés en colles et résines, spécialement le BMNR, qui est un bois massif brut (non revêtu), semble avoir moins d'impact pour l'environnement en termes d'émissions en air. Ces résultats paraissent encourageants. Toutefois, une éventuelle étude à l'échelle industrielle est nécessaire pour les confirmer.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre une étude des quantifications des chaleurs des réactions provenant des transformations physico-chimiques des matières premières des formulations MA/DEA au cours de la cuisson a été établie. L'analyse DSC a permis d'identifier les principales transformations physico-chimiques produites au cours de la cuisson des formulations MA/DEA, de quantifier l'énergie engagée pour chaque transformation et de déterminer l'énergie nécessaire pour la cuisson de ces formulations. Ensuite, l'étude des émissions de gaz émis au cours de la cuisson du DEA type panneaux de particules (PP) a été réalisée. Les concentrations des constituants des effluents gazeux provenant de la combustion de celui-ci ont été déterminées et comparées, à titre estimatif, à celles provenant de la production des briques et des tuiles.

Les chaleurs absorbées ou dégagées au cours de la cuisson des formulations MA/DEA ont été analysées. Cette analyse a montré que la chaleur de réaction totale dépend de la composition de la formulation. Pour la formulation de référence MA, sans ajout de DEA, les principales réactions mises en œuvre ont été des réactions de type endothermique. Avec l'incorporation de DEA dans les formulations MA/DEA, en plus des réactions endothermiques liées à la transformation de la matrice argileuse, une réaction exothermique liée à la décomposition thermique des DEA au cours du traitement thermique a été apportée.

L'énergie disponible liée à la décomposition thermique des DEA au cours de la cuisson des formulations MA/DEA a été estimée. Les résultats ont montré que l'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA permettait de libérer une quantité d'énergie importante. La quantité d'énergie potentiellement disponible dépend essentiellement du taux d'incorporation du DEA. A un taux d'incorporation de 5 %_{mt} ou 10 %_{mt}, la quantité d'énergie disponible était de 70 % ou 100 % de la valeur de l'énergie nécessaire à la consolidation des matériaux, respectivement. Celle-ci peut être valorisée directement en l'ajoutant aux systèmes de récupération de la chaleur fatale, par exemple, dans un couplage séchoir/four ou utilisée à l'intérieur d'un autre système ou d'une autre unité au sein de l'usine de fabrication des briques.

Les prélèvements des effluents gazeux issus de la combustion du déchet de bois type PP ont été effectués à la sortie d'un four à l'échelle laboratoire. Les principaux polluants recherchés ont été le fluor, le chlore, les oxydes de soufre et d'azote, le monoxyde et le dioxyde de carbone. L'origine des constituants des fumées a été liée aux colles, résines et durcisseurs employés pour la fabrication de ce type de bois. Les concentrations des principaux polluants dans les effluents gazeux provenant de la production des blocs d'argile ont été tirées de la littérature. L'évaluation de l'effet de l'incorporation du PP dans la fabrication des briques de terre cuite sur les rejets atmosphériques a été estimée à partir de la somme des concentrations des polluants, celles issues du PP et celles issues des blocs d'argile. Pour chaque polluant, la somme des concentrations totales a été comparée aux plages d'émissions correspondantes, des effluents gazeux provenant de la production des briques et des tuiles en France. L'incorporation du PP dans la fabrication des briques de terre cuite ne présente pas de risque quant aux émissions des SO₂, HCl et HF. Les concentrations totales de ces composés sont comprises dans les plages d'émission associées. La concentration totale en NO₂ a été légèrement dépassée avec l'utilisation du PP. Ceci est dû aux teneurs importantes en azote des colles utilisées dans la fabrication du PP. Avec l'utilisation d'un autre type de DEA, non revêtu ou moins chargé en colles et résines, la concentration en NO₂ sera sans doute incluse dans les plages d'émission correspondantes. Une forte concentration en CO a été en outre enregistrée. Ceci est le résultat d'une combustion incomplète due à un manque d'air. La forte

concentration en CO peut être évitée à l'échelle industrielle avec l'utilisation des installations de grandes dimensions et en assurant des bonnes conditions de combustion, principalement avec l'alimentation en air secondaire.

L'analyse quantitative des rejets atmosphériques issus de la combustion des déchets de bois a été effectuée, à l'échelle laboratoire, sur le PP considéré comme le DEA qui contient les plus fortes teneurs en colles et durcisseurs responsables des rejets des NO_x et du HCl. L'incorporation de DEA, non revêtu ou contenant moins de colles et résines, en tant qu'agents porogènes dans la fabrication des briques de terre cuite peut s'avérer sans risque majeur quant aux émissions atmosphériques. Ces résultats devront nécessairement être validés par des tests à l'échelle industrielle.

Chapitre V. Elaboration de microstructure avec pores orientés

V.1. Introduction

Les DEA utilisés dans les chapitres précédents n'ont pas permis de mettre en évidence une augmentation de l'anisotropie des propriétés thermiques des produits élaborés par extrusion. En effet, l'anisotropie constatée a été principalement liée à l'orientation des plaquettes d'argiles de la matrice argileuse. L'explication la plus probable vient du fait que les facteurs de formes des DEA étaient insuffisamment prononcés pour permettre au processus d'extrusion de contribuer à une orientation totale de ceux-ci parallèlement à la direction de l'extrusion.

Des études antérieures ont démontré que la mise en forme de matériaux argileux par pressage pouvait contribuer à une réorientation des particules perpendiculairement à l'axe de la charge et ainsi développer une anisotropie sur leurs propriétés thermiques et mécaniques [130] [131] [132] [133] [134] [135]. L'approche développée par Schulz [62] considère que la conductivité thermique est fonction, en plus de la fraction volumique des pores, de leur forme, cette dernière se traduisant par leur facteur de forme. La mise en forme par pressage de produits argileux incorporant des agents porogènes lamellaires, avec des facteurs de forme importants, pourrait être une voie de l'amélioration de l'orientation des pores, et par voie de conséquence, des performances thermiques des produits élaborés selon des directions préférentielles.

L'objectif de ce chapitre est de vérifier le concept (Figure V-1) selon lequel la mise en forme par pressage de produits argileux incorporant des agents porogènes avec des facteurs de forme élevés va accentuer l'orientation des pores, et ainsi améliorer les performances d'isolation thermique des produits élaborés.

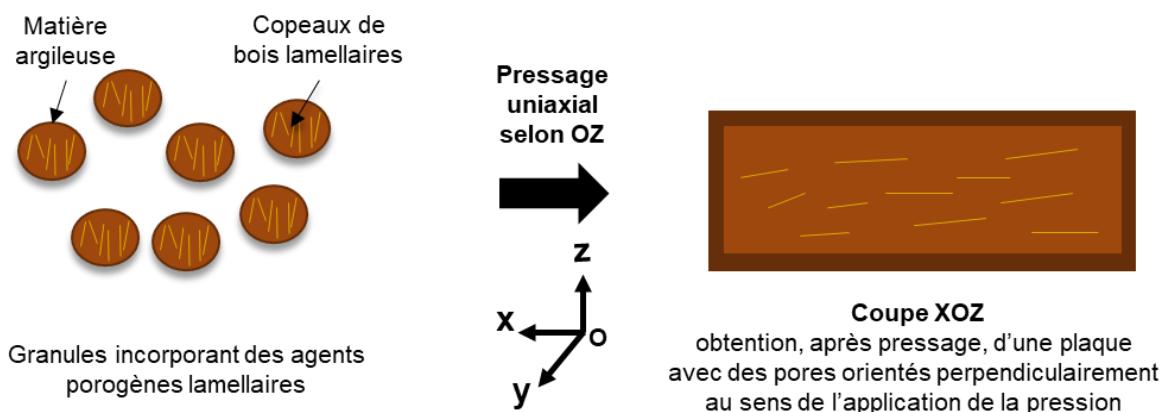


Figure V-1 : schématisation du concept d'orientation d'agents porogènes lamellaires par pressage

En accord avec la Figure V-1, trois configurations de matériaux vont être préparés par pressage uniaxial :

- cas n°1 : un matériau uniquement constitué du mélange argileux MA (exempt d'agent porogène), noté MA/Réf (Figure V-2), qui servira de référence pour comparer l'influence du procédé de mise en forme sur la microstructure et les propriétés finales. Par ce procédé, l'orientation à l'échelle des feuillettes d'argile est probablement différente.

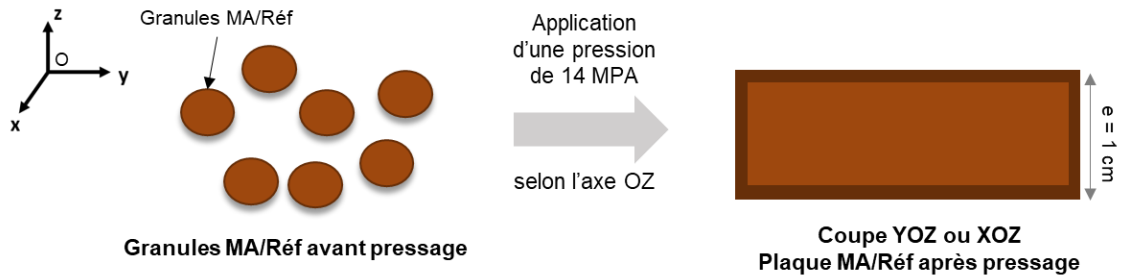


Figure V-2 : schéma conceptuel du matériau MA/Réf (cas n°1)

- cas n°2 : un matériau toujours avec le mélange MA présentant 5 %_{omt} d'agents porogènes avec un facteur de forme élevé, noté MACBR800-1/Réf. La mise en forme par pressage uniaxial devrait permettre d'orienter partiellement ces copeaux de bois (Figure V-3) et donc d'accentuer l'anisotropie de propriétés (thermiques et mécaniques) du matériau ;

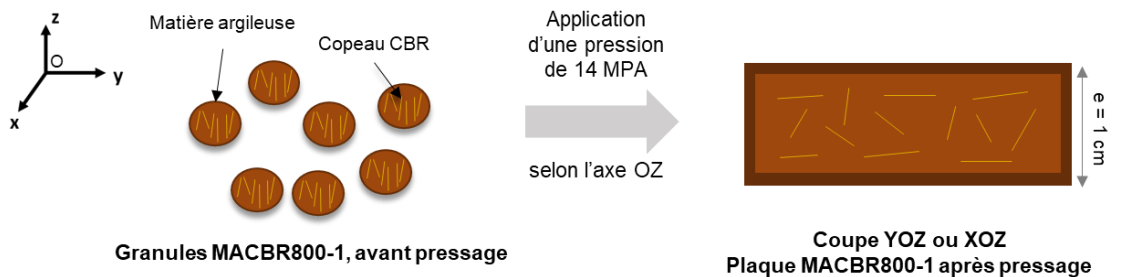


Figure V-3 : schéma conceptuel du matériau MACBR800-1/Réf (cas n°2)

- cas n°3 : un matériau multicouche, noté MACBR800-1/multicouche, issu de l'assemblage de plusieurs fines couches composées des mêmes matières premières de départ que précédemment, mais dont l'orientation des copeaux de bois dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage est maximale (Figure V-4). Compte tenu du fait que le procédé de mise en forme par pressage ne soit pas principalement dédié à l'élaboration de films minces (contrairement au coulage en bande par exemple), un compromis entre la faible épaisseur des couches (au minimum de l'ordre de grandeur de celle des agents porogènes) assurant une orientation optimale des copeaux de bois et l'intégrité des couches lors de leur manipulation devra être garanti. Finalement, du fait de l'accroissement supplémentaire de la texturation des pores, l'anisotropie de conductivité thermique devrait également être augmentée.

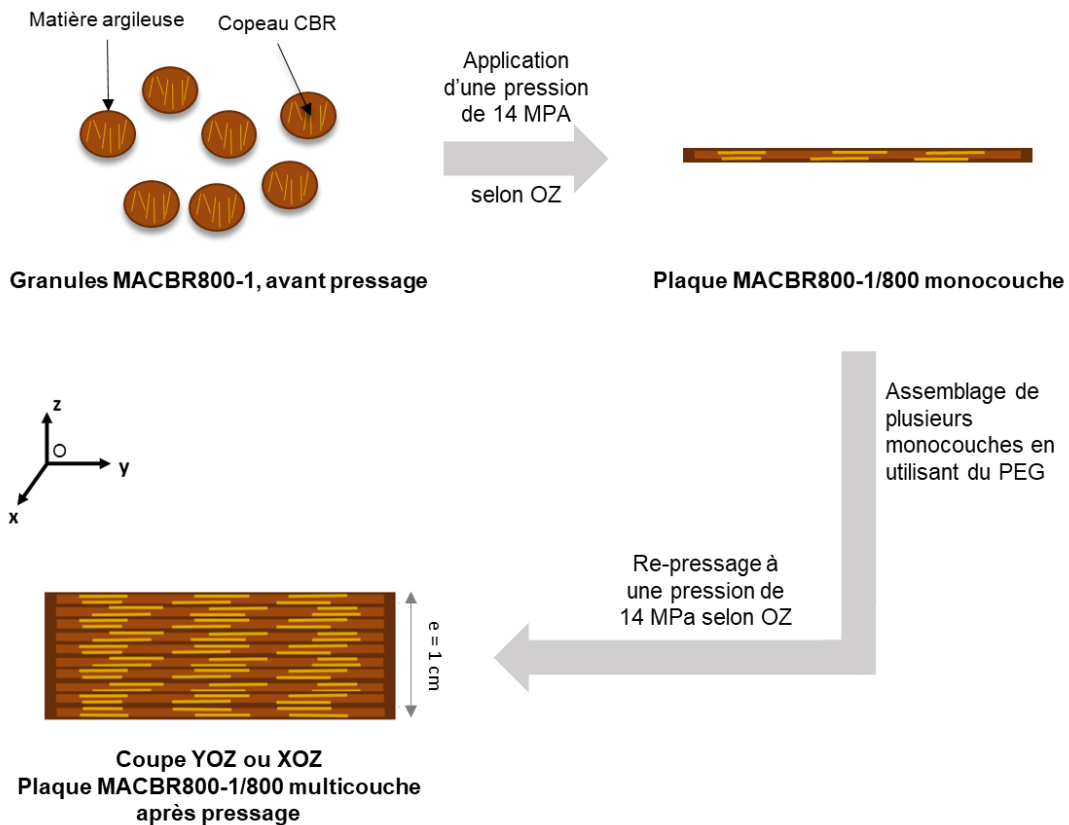


Figure V-4 : schéma conceptuel du matériau MACBR800-1/multicouche (cas n°3)

V.2. Elaboration des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche

Dans ce chapitre, les matières premières utilisées sont le mélange argileux MA qui constituera la matrice argileuse, et les copeaux de bois obtenus au rabot manuel, de granulométrie comprise entre $800 \mu\text{m}$ et 1 mm , notés CBR800-1. Ces copeaux dont le rôle est de générer des pores dans les matériaux MACBR800-1, présentent un facteur de forme (épaisseur sur longueur) de 0,2.

L'objectif de l'étude est de vérifier l'orientation des CBR800-1 dans la matrice argileuse et d'étudier son effet sur les propriétés thermiques des produits élaborés. Le taux d'incorporation a été fixé à $5 \%_{\text{mt}}$ par rapport à la masse totale des constituants solides (MA + agent porogène).

Les étapes du protocole d'élaboration des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche seront organisées ainsi : une étape de mélange des constituants, une étape de mise en forme par pressage uniaxial, une étape de séchage et une étape de déliantage/cuisson.

V.2.1. Préparation et mélange des constituants

La granulométrie de la poudre est un paramètre clé qui conditionne les propriétés physiques avant la mise en forme et la réactivité au cours du frittage. De ce fait, le mélange argileux MA a été broyé à sec à l'aide d'un broyeur à jarres avec des billes comme corps broyants jusqu'à l'obtention de $50 \%_v$ de particules de diamètre inférieur à $7,48 \mu\text{m}$. Les CBR ont été broyés et tamisés comme décrit dans la section II.2.3.1 du Chapitre II. La fraction retenue est celle comprise entre $800 \mu\text{m}$ et 1 mm .

Le MA/Réf est composé de 100 % du mélange argileux MA. Les MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche sont composés de 95 %_{mt} du MA et de 5 %_{mt} de CBR800-1 et ont été mélangés à sec pendant 30 min dans un mélangeur dynamique 3D (Turbula, WAB Group, Suisse).

Après mélange à sec et dans le but d'assurer une homogénéité et une rhéologie adaptées, de l'eau et du polyéthylène glycol 200 (PEG 200) ont été rajoutés aux mélanges MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche dans les proportions indiquées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : proportions d'eau et de PEG incorporées aux mélanges rapportées à la masse totale des constituants solides

Mélange	Taux d'eau	Taux de PEG 200
	(% _{mt})	(% _{mt})
MA/Réf	21	9
MACBR800-1/Réf	28	12
MACBR800-1/multicouche		

V.2.2. Mise en forme par pressage uniaxial

L'ensemble des mélanges humides préparés ont été mis en forme par pressage uniaxial en utilisant une presse hydraulique de la marque ELEMETHERM et une matrice de dimensions L = 115 mm et l = 65 mm (Figure V-5) et en appliquant une pression de 14 MPa maintenue pendant 1 min.

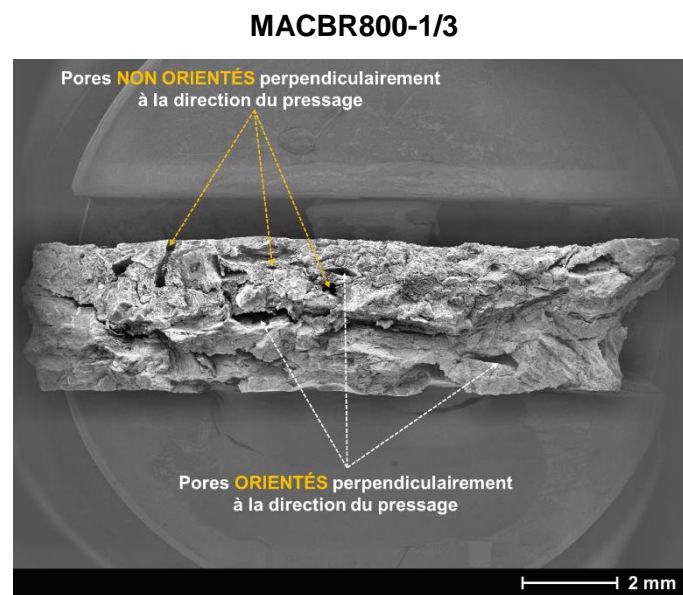


Figure V-5 : presse hydraulique utilisée pour la mise en forme des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche

- Cas n°1 : trois plaques de MA/Réf d'une épaisseur de 1 cm ont été élaborées.
- Cas n°2 : trois plaques de MACBR800-1/Réf de 1 cm d'épaisseur ont été obtenues.
- Cas n°3 : dans ce cas, des monocouches MACBR800-1 ont d'abord été élaborées. Puis, ces monocouches ont été assemblées et co-pressées pour en faire une plaque multicouche (Figure V-4) en accord avec les éléments suivants :

- élaboration des monocouches : afin de choisir l'épaisseur idéale permettant d'obtenir une orientation maximale des copeaux de bois dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage, trois épaisseurs ont été préalablement testées : 3 mm, 1,5 mm et 0,8 mm. La nomenclature adoptée est la suivante : i) les monocouches d'épaisseur 3 mm sont notées MACBR800-1/3, ii) MACBR800-1/1,5 pour une épaisseur de 1,5 mm et iii) MACBR800-1/0,8 pour une épaisseur de 800 μm . Après traitement thermique à 950°C, des coupes XOZ ou YOZ des monocouches obtenues ont été observées au MEB. Les images microscopiques réalisées sont présentées sur la Figure V-6. Des macropores issus de la décomposition thermique des CBR800-1 sont observés. Leur orientation perpendiculairement à la direction de l'application de la pression est plus importante dans la monocouche MACBR800-1/0,8 que dans les monocouches MACBR800-1/1,5 et MACBR800-1/3. En effet, plus l'épaisseur de la monocouche pressée est faible plus l'orientation des pores est assurée. Pour la suite de l'étude, l'épaisseur choisie pour l'élaboration des monocouches est donc 800 μm . Trente-neuf monocouches d'une épaisseur de 800 μm ont été pressées à 14 MPa (pour en faire trois plaques multicouches de 1 cm d'épaisseur (13 monocouches par plaque multicouche)).

- assemblage et pressage du matériau multicouche : après élaboration des monocouches, celles-ci ont été assemblées en rajoutant à l'interface du PEG 200 sur une épaisseur d'environ 0,5 mm, afin d'assurer l'adhérence entre les monocouches. Puis l'ensemble a été repressé une dernière fois à 14 MPa pendant 1 min. Trois plaques multicouches de 1 cm d'épaisseur ont été obtenues, constituées chacune de treize monocouches de 800 μm (Figure V-4).



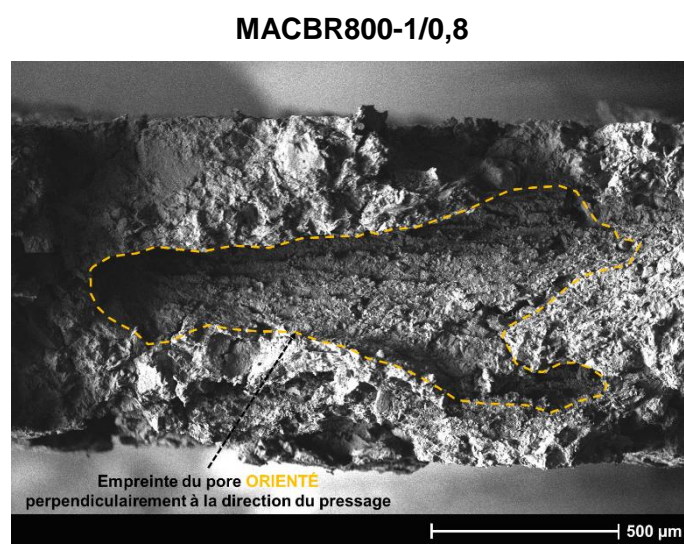
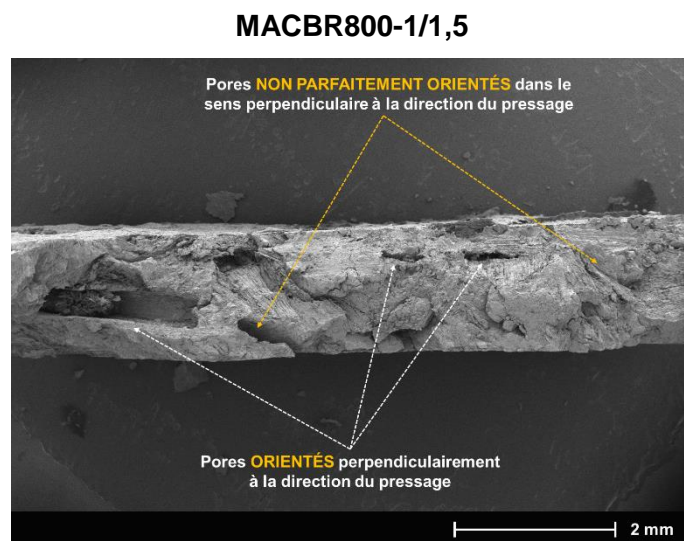


Figure V-6 : images MEB des coupes XOZ ou YOZ des monocouches cuites MACBR800-1/3, MACBR800-1/1,5 et MACBR800-1/0,8, illustration de l'orientation des pores créés par les CBR800-1

V.2.3. Traitements thermiques des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche

Pour retirer la quantité d'eau rajoutée au cours de la préparation des mélanges, les plaques MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche obtenues après pressage ont été séchées à l'étuve à 100 ± 5 °C jusqu'à stabilisation de leurs masses.

Les plaques séchées à l'étuve ont ensuite subi un traitement thermique. D'après l'analyse de la décomposition thermique des CBR800-1 (section II.2.3.2 du Chapitre II), ceux-ci se décomposent quasi-totalement après traitement thermique à 950 °C. Afin d'éliminer les CBR800-1, le cycle de cuisson adopté comprend une étape de déliantage à une température de 500 °C, maintenue 1 h, avec une vitesse de montée en température de $0,3$ °C.min⁻¹. Cette dernière a été choisie afin d'éviter l'apparition de défauts au cours de cette étape, compte tenu de la quantité importante de matières organiques présente dans ces matériaux (CBR800-1 et PEG 200). Ensuite les plaques déliantées ont été cuites à 950 °C, pendant 1 h, avec une vitesse de montée en température de 2 °C.min⁻¹ suivie d'un refroidissement de 10 °C.min⁻¹

jusqu'à température ambiante, en accord avec le cycle thermique employé pour traiter thermiquement les échantillons extrudés.

V.3. Méthodes de caractérisation

V.3.1. Observation microscopique

L'observation de l'orientation des pores des plaques cuites MA/Réf, MACR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche (Figure V-7) a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta 450 FEG. Les observations ont été effectuées sur des coupes selon le plan XOZ (vue dans le sens perpendiculaire à l'application de la pression).

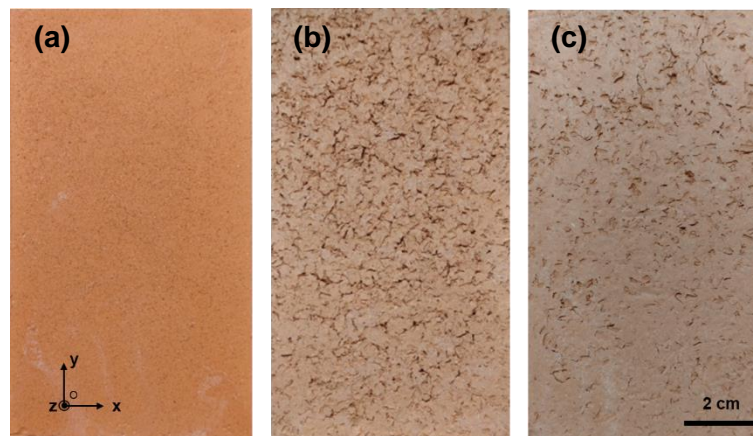


Figure V-7 : repérage et état de surface des plaques (a) MA/Réf, (b) MACBR800-1/Réf et (c) MACBR800-1/multicouche après cuisson

V.3.2. Taux de porosité

Le taux de porosité totale a été déterminé pour les matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche, après cuisson, selon l'Équation V-1, avec $\rho_{\text{absolue MA}} = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{absolue}}}$$

Équation V-1

V.3.3. Propriétés thermiques

La conductivité thermique des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche a été évaluée, après cuisson, par la méthode Hot Disk (Chapitre I, section I.6.1.1.1). Par rapport à la méthode Flash Laser utilisée pour la caractérisation des matériaux extrudés, cette méthode présente deux avantages majeurs : i) une préparation simplifiée des échantillons (pas de découpe ni de rectification) et ii) la possibilité d'accéder à la conductivité thermique macroscopique dans deux directions de mesure distinctes grâce au module « d'analyse anisotrope » présent sur l'équipement. En effet, comme décrit dans la Figure V-8, la sonde génère la chaleur autour de son volume dans l'espace, ce qui permet d'accéder simultanément à la conductivité thermique dans le sens axial (parallèle à la direction du pressage) et radial (perpendiculaire à la direction du pressage).

La mesure a été réalisée à température ambiante sur des échantillons cuits sous forme de blocs de $63 \times 55 \times 10 \text{ mm}^3$. La sonde génère de la chaleur autour d'un volume de l'espace qui

s'apparente à une pseudo sphère. Afin d'éviter les pertes de chaleur au voisinage des bords de l'échantillon, celui-ci doit se comporter comme un milieu infini vis-à-vis des dimensions de la sonde. Ainsi, une sonde de rayon 6,4 mm et un temps de mesure de 80 s ont été choisis.

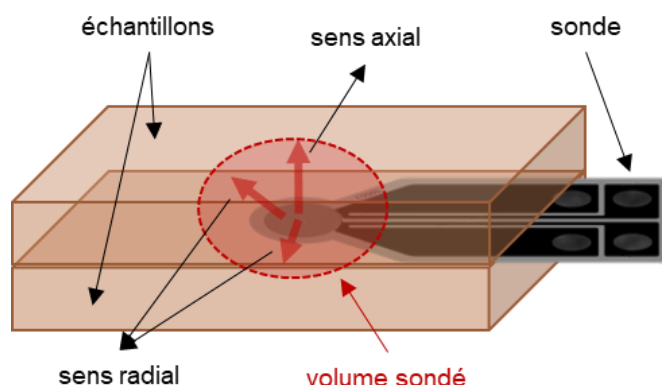


Figure V-8 : principe de mesure de la conductivité thermique par la méthode Hot Disk

V.3.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche ont été évaluées, après cuisson, en flexion 3 points (Chapitre I, section I.6.2.1.2), dans la direction parallèle et perpendiculaire à celle du pressage. L'essai de flexion 3 points a été réalisé, selon la norme ASTM C1341-13 [100], sur des éprouvettes, usinées à l'aide d'une scie diamantée afin d'obtenir des prismes carrés droits de $56 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, sur une machine de test de la marque Llyod instruments EZ20 équipée d'un capteur de 5 kN. Les éprouvettes ont été placées sur deux appuis dont l'écartement a été fixé à 55 mm (Figure V-9).

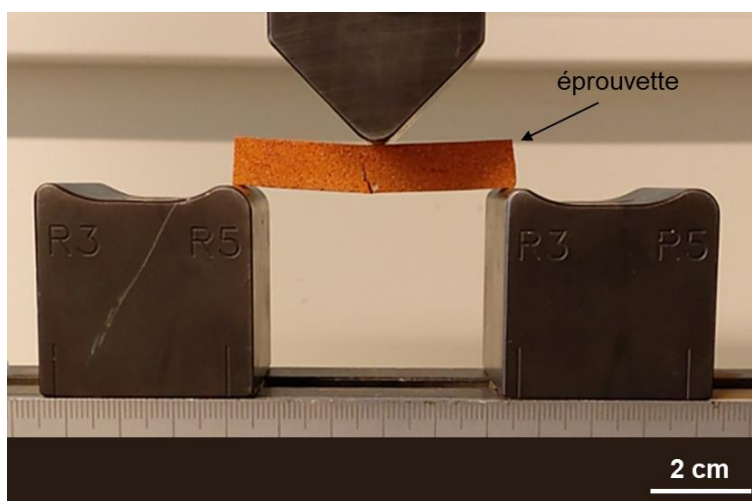


Figure V-9 : photographie du montage d'essai de rupture par flexion 3 points

V.4. Résultats expérimentaux

V.4.1. Observation par microscopie électronique à balayage MEB

La microstructure des plaques MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche a été observée après cuisson. Les observations ont été effectuées sur des coupes selon le plan XOZ (vue dans le sens perpendiculaire à la direction du pressage). Les images microscopiques réalisées sont présentées dans la Figure V-10 et la Figure V-11.

Pour le matériau MA/Réf (Figure V-10-(a)), l'observation microscopique démontre la présence de macropores, de diamètre de l'ordre de 60 μm , dont l'origine est le manque de densification du tesson. Pour les matériaux MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche (Figure V-10-(b) et Figure V-11-(a), respectivement), la décomposition thermique des CBR800-1 a été observable donnant lieu à la formation de macropores dont la plus grande dimension est de l'ordre du millimètre.

Une quantification de la proportion de macropores orientés a été effectuée par analyse d'images. L'approche a consisté à comptabiliser les pores dont l'angle de rotation avec l'axe horizontal de l'image n'excède pas 15° . Le résultat a montré que dans le cas du matériau MACBR800-1/Réf (Figure V-10-(b)) environ 44 % des pores créés par les CBR800-1 sont orientés perpendiculairement à la direction de pressage. En revanche, dans le cas du matériau MACBR800-1/multicouche (Figure V-11-(a)), 80 % des pores créés par les CBR800-1 sont orientés perpendiculairement à la direction de pressage.

Par contre, dans le cas du matériau MACBR800-1/multicouche (Figure V-11-(b)), des interfaces entre les monocouches ont été clairement observées sur certaines zones, témoignant par endroits d'une adhérence insuffisante entre les monocouches assemblées. En outre, la présence de ces interfaces non cohésives pourrait contribuer à l'amélioration des propriétés thermiques de ces matériaux.

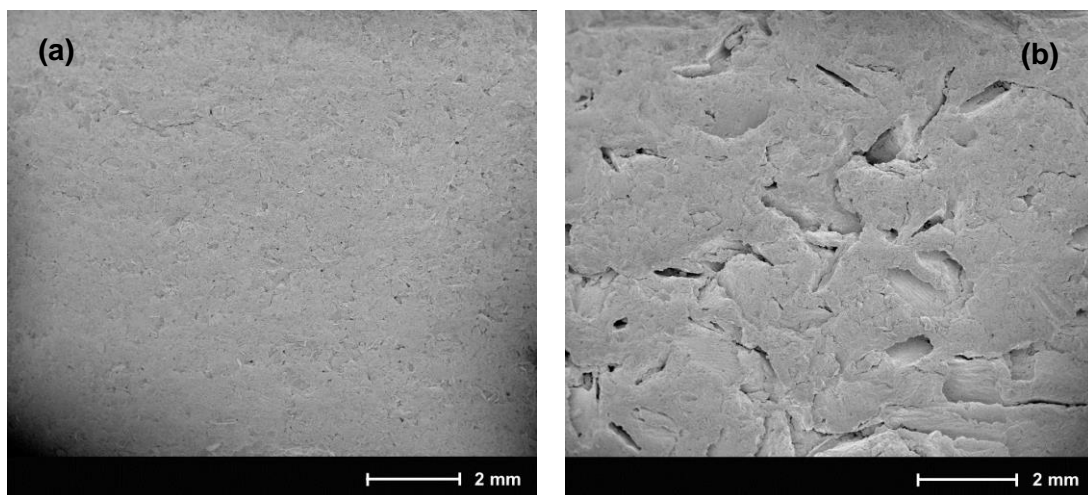


Figure V-10 : images MEB des plaques (a) MA/Réf et (b) MACBR800-1/Réf, vue dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage

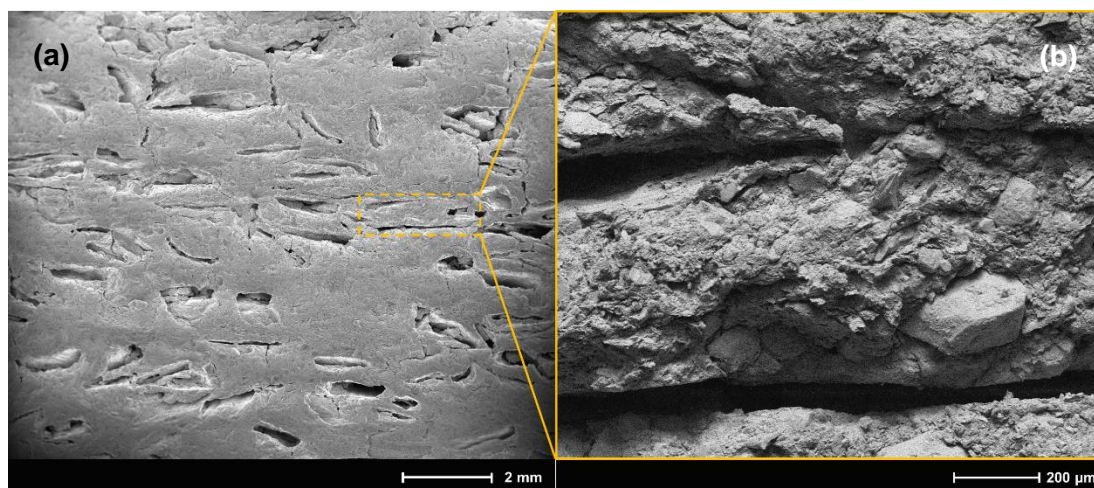


Figure V-11 : (a) illustration de l'orientation des pores dans la plaque MACBR800-1/multicouche vue dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage et (b) présence des interfaces entre les monocouches assemblées

Pour résumer, l'analyse par microscopie électronique à balayage a permis de démontrer dans un premier temps que la décomposition thermique des CBR800-1 contribue à la formation de macropores de l'ordre du millimètre dans les matériaux étudiés. Par la suite, il a été confirmé que la mise en forme par pressage permet d'orienter les porogènes utilisés. En effet, pour des produits incorporant des agents porogènes lamellaires avec des facteurs de forme important, la mise en forme par pressage contribue à l'orientation des pores perpendiculairement à la direction de l'application de la charge. L'orientation de ceux-ci est conditionnée par l'épaisseur des plaques pressées. Plus l'épaisseur est faible plus l'orientation des pores est assurée. L'élaboration par pressage des monocouches contenant des CBR800-1 avec une épaisseur de 800 μm a permis de valider la faisabilité du concept dans le cas n°3 (Figure V-4) et donc d'orienter les pores à 80 % perpendiculairement à la direction de pressage. L'obtention de matériaux plus épais est alors possible par assemblage et co-pressage de plusieurs monocouches dont l'orientation des pores après traitement thermique a été vérifiée. Bien que l'adhérence des monocouches entre-elles ne soit pas totale (présence d'interfaces entre celles-ci par endroits), ces interfaces pourraient avoir tendance à améliorer l'isolation thermique des matériaux élaborés.

V.4.2. Propriétés thermiques

V.4.2.1. Résultats thermiques expérimentaux

La mesure du taux de porosité totale a été effectuée, après cuisson, sur trois échantillons par matériaux. Les valeurs moyennes sont données dans le Tableau V-2.

Le taux d'incorporation de l'agent porogène (CBR800-1) a été fixé à 5 %_{mt}. Par conséquent, le taux de porosité totale des matériaux MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche est le même (52 %). L'incorporation de 5 %_{mt} des CBR800-1 dans les matériaux MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche a donc permis d'augmenter le taux de porosité totale d'environ 12 % en comparaison avec le matériau de référence MA/Réf.

Les propriétés thermiques ont été évaluées, après cuisson, par la méthode Hot Disk, et les valeurs de conductivité thermique ont été calculées dans le sens parallèle (λ_{axiale}) et perpendiculaire (λ_{radiale}) à la direction de pressage. Trois échantillons ont été analysés par

matériau, et pour chaque échantillon, la mesure a été répétée cinq fois. Les valeurs moyennes de conductivité thermique (λ_{axiale} et $\lambda_{radiale}$) ainsi que les rapports d'anisotropie thermiques ($\lambda_{radiale}/\lambda_{axiale}$) des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche sont reportés dans le Tableau V-2.

Le matériau de référence MA/Réf a présenté une conductivité thermique de $0,37 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ mesurée dans le sens parallèle à la direction de pressage (λ_{axiale}) et $0,49 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ mesurée dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage ($\lambda_{radiale}$). La différence de conductivité thermique constatée entre la mesure parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage indique un comportement thermiquement anisotrope du matériau. Le rapport d'anisotropie thermique a été estimé à l'aide de la relation de l'Équation V-2 et est d'environ 1,32.

$$\text{Rapport d'anisotropie}_{thermique} = \frac{\lambda_{radiale}}{\lambda_{axiale}}$$

Équation V-2

Pour les matériaux MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche, des valeurs de conductivité thermique inférieures à celles du matériau MA/Réf ont été obtenues.

Le matériau MACBR800-1/Réf a enregistré une conductivité thermique dans le sens parallèle à la direction de pressage (λ_{axiale}) de $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage ($\lambda_{radiale}$) de $0,33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La conductivité thermique a alors été diminuée de 35 et 33 %, respectivement, par rapport au MA/Réf. Le comportement thermiquement anisotrope (rapport d'environ 1,37) a été également enregistré dans ce cas.

Dans le cas du matériau MACBR800-1/multicouche, la conductivité thermique mesurée dans le sens parallèle (λ_{axiale}) est inférieure à celle mesurée dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage ($\lambda_{radiale}$), $0,17 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivement. L'anisotropie thermique a été à son tour remarquable (2,24). En effet, la conductivité thermique inférieure parallèle à la direction de pressage est liée au plus grand nombre de discontinuités du squelette solide, c'est-à-dire la présence de plusieurs pores orientés perpendiculairement à la direction de pressage (Figure V-11-(a)). L'orientation des pores perpendiculairement à la direction du flux de chaleur ainsi que la présence de quelques zones de faible adhésion interfaciale entre les monocouches ont donc permis de freiner la propagation de la chaleur, et par conséquent de diminuer la conductivité thermique du matériau suivant ce plan. L'anisotropie thermique pourrait être attribuée à l'anisotropie de la microstructure.

Ainsi, les conductivités thermiques ont été diminuées par rapport à celles du MA/Réf de 22 % dans le sens perpendiculaire et jusqu'à 54 % dans le sens parallèle à la direction de pressage. D'autre part, dans le cas du matériau MACBR800-1/Réf où l'orientation des pores est plus ou moins aléatoire et le matériau MACBR800-1/multicouche où l'orientation des pores a été assurée jusqu'à 80 % dans la direction perpendiculaire au pressage, et pour le même taux de porosité totale (52 %), l'effet de l'orientation des pores a été remarquable avec une diminution de la conductivité thermique (λ_{axiale}) d'environ 30 %.

Tableau V-2 : taux de porosité totale et conductivités thermiques des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche, après cuisson

Matériau	Taux de porosité totale (ϵ_t) (%)	Conductivité thermique axiale (λ) ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Conductivité thermique radiale (λ) ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Rapport d'anisotropie thermique ($\lambda_{\text{radiale}}/\lambda_{\text{axiale}}$)
MA/Réf	40 ± 1	0,37 ± 0,01	0,49 ± 0,02	1,32
MACBR800-1/Réf	52 ± 0	0,24 ± 0,01	0,33 ± 0,01	1,37
MACBR800-1/multicouche	53 ± 1	0,17 ± 0,03	0,38 ± 0,04	2,24

Finalement, les résultats des propriétés thermiques des matériaux étudiés ont démontré que les conductivités thermiques des échantillons dans le sens parallèle à la direction de pressage sont inférieures à celle des échantillons dans le sens perpendiculaire à la direction de pressage. Ce résultat a donc permis de confirmer que la mise en forme par pressage de produits argileux incorporant des agents porogènes avec des facteurs de forme élevés contribue à l'orientation des pores perpendiculairement à la direction de l'application du pressage. L'effet de cette orientation est très remarquable sur l'amélioration des performances d'isolation thermique. En effet, les propriétés d'isolation thermique sont plus performantes dans la direction perpendiculaire à l'orientation des pores. Par conséquent, l'anisotropie thermique a été augmentée d'un facteur de 1,6.

V.4.2.2. Résultats thermiques analytiques

Dans le but de vérifier l'hypothèse du rôle de l'orientation de la structure poreuse sur la conductivité thermique, les résultats thermiques expérimentaux des échantillons dont la structure poreuse est préférentiellement orientée (MACBR800-1/multicouche) ont été comparés d'abord aux modèles analytiques de Landauer et Maxwell-Eucken, étant deux modèles prenant en compte uniquement le caractère ouvert ou isolé des pores, puis au modèle de Schulz qui fait intervenir, en plus du taux de porosité, l'angle d'orientation de ceux-ci par rapport au flux de chaleur appliqué. Les trois modèles analytiques utilisés ont été présentés dans la section I.6.1.2 du Chapitre I.

V.4.2.2.1. Prédiction en utilisant le modèle de Landauer

Les valeurs des conductivités thermiques effectives axiale et radiale ont été calculées, en utilisant le modèle analytique de Landauer [63], par la relation de l'Équation I-11 présentée dans la section I.6.1.2 du Chapitre I. Où la conductivité thermique effective est exprimée en fonction de la fraction volumique de pores v_p , de la conductivité thermique du solide λ_s et de la conductivité thermique des pores ($\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [107]). La valeur de la conductivité thermique effective de la phase solide λ_s a été déterminée à partir de la conductivité thermique de la formulation de référence MA/Réf, en utilisant la relation de Landauer exprimée sous la forme de l'Équation III-19 (section III.4.1.2.1 du Chapitre III), et est égale à $0,84 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la direction axiale et $1,14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la direction radiale. Les valeurs obtenues par calcul analytique de Landauer sont présentées dans le Tableau V-3 comparées à celles obtenues expérimentalement.

Les valeurs expérimentales divergent des valeurs calculées par le modèle de Landauer qui considère la porosité comme essentiellement ouverte. Par conséquent, cette approche ne décrit pas le caractère de la structure poreuse du matériau MACBR800-1/multicouche.

Tableau V-3 : conductivités thermiques expérimentales et obtenues en utilisant le modèle analytique de Landauer

Matériau MACBR800-1/multicouche	Taux de porosité totale (ϵ_t) (%)	λ_{eff} axiale ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	λ_{eff} radiale ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	($\lambda_{\text{radiale}}/\lambda_{\text{axiale}}$)
Valeurs expérimentales	53	0,17	0,38	2,24
Valeurs calculées (Landauer)	53	0,23	0,29	1,26

V.4.2.2.2. Prédiction en utilisant le modèle de Maxwell-Eucken

L'estimation de la conductivité thermique effective dans ce cas a été effectuée en deux étapes. En effet, la microstructure du matériau MACBR800-1/multicouche peut être considérée comme constituée de deux populations de pores, comme illustré sur la Figure V-12-(b), avec des petits pores intrinsèques au tesson plus des grands pores apportés par la décomposition thermique des agents porogènes utilisés. L'effet des petits pores, notée v_s , est assimilé dans la matrice de base (ici le MA/Réf Figure V-12-(a)), constituée par la phase solide et les petits pores, avec une conductivité thermique notée λ_0 . Ensuite, la conductivité thermique effective du matériau MACBR800-1/multicouche, notée λ_{eff} , considère l'effet des grands pores uniquement v_l . La fraction des grands pores dans la matrice de base, notée v_p , est donnée par l'Équation V-3, avec $v_s = 0,40$ et $v_l = 0,13$. Ainsi, Les valeurs des conductivités thermiques effectives avec le modèle de Maxwell-Eucken [106] ont été calculées en utilisant la relation de l'Équation V-4. Avec $\lambda_{0 \text{ axiale}} = 0,37 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_{0 \text{ radiale}} = 0,49 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs obtenues par calcul analytique sont données dans le Tableau V-4.

La différence significative entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle de Maxwell-Eucken, dans les deux directions, indiquent que les pores formés par les agents porogènes ne correspondent pas à des pores sphériques isolés mais présentent cependant un facteur de forme important et ainsi une orientation préférentielle. Ceci sera donc vérifier par le modèle de Schulz.

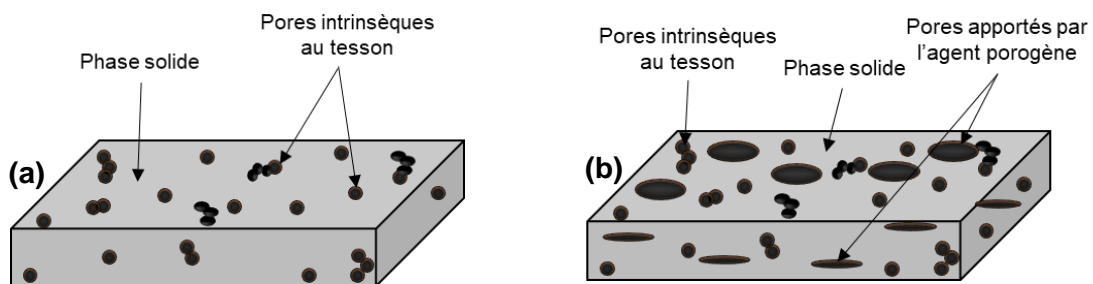


Figure V-12 : schématisation des deux populations de pores, (a) MA/Réf et (b) MACBR800-1/multicouche

$$v_p' = \frac{v_l}{1 - v_s}$$

Équation V-3

$$\lambda_{eff} = \lambda_0 \frac{\lambda_p + 2\lambda_0 + 2v_p'(\lambda_p - \lambda_0)}{\lambda_p + 2\lambda_0 - v_p'(\lambda_p - \lambda_0)}$$

Équation V-4

Tableau V-4 : conductivités thermiques expérimentales et obtenues par l'expression de Maxwell-Eucken en deux étapes

Matériau MACBR800-1/multicouche	Taux de porosité totale (ϵ_t) (%)	Fraction des grands pores (v_p')	λ_{eff} axiale (W.m⁻¹.K⁻¹)	λ_{eff} radiale (W.m⁻¹.K⁻¹)	($\lambda_{radiale}/\lambda_{axiale}$)
Valeurs expérimentales	53	-	0,17	0,38	2,24
Valeurs calculées (Maxwell-Eucken)	53	0,22	0,27	0,35	1,30

V.4.2.2.3. Prédiction en utilisant le modèle de Schulz

L'estimation de la conductivité thermique effective dans ce cas a été effectuée en deux étapes selon la même approche utilisée pour le modèle de Maxwell-Eucken, expliquée dans la section précédente. Les valeurs des conductivités thermiques effectives du matériau MACBR800-1/multicouche avec le modèle de Schulz [62] ont été calculées par la relation de l'Équation V-5. Avec $\lambda_{0 \text{ axiale}} = 0,37 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{0 \text{ radiale}} = 0,49 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. F est le facteur de forme des pores formés par les agents porogènes, pris égale à 0,2 suite à une analyse statistique de la Figure V-11-(a) (F = épaisseur/longueur). α est l'angle d'orientation entre les pores et la direction du flux de chaleur (voir Figure I-9 présentée dans la section I.6.1.2 du Chapitre I). Les valeurs obtenues par calcul analytique sont données dans le Tableau V-5, en utilisant l'hypothèse suivante : dans le cas de la mesure axiale, l'angle d'orientation entre les pores et la direction du flux de chaleur est égale à 0° , et dans le cas de la mesure radiale, l'angle α est égale à 90° .

Dans les deux directions axiale et radiale, les prédictions analytiques obtenues par le modèle de Schulz, en tenant compte de la forme et de l'orientation des pores, décrivent bien les résultats expérimentaux. Cela dit, les pores formés par les agents porogènes utilisés présentant un facteur de forme de 0,2 ont permis une orientation préférentielle dans la direction perpendiculaire à celle du pressage, cette orientation des pores fait objet d'obstacle devant le flux de chaleur appliqué dans ce sens ce qui permet d'améliorer l'isolation thermique des échantillons. Ainsi, la prédiction de la conductivité thermique des échantillons poreux obtenus

par pressage uniaxiale et dont les pores présentent un facteur de forme remarquable est possible en utilisant le modèle de Schulz.

$$\lambda_{eff} = \lambda_0(1-v_p') \frac{1-\cos^2\alpha}{1-F} + \frac{\cos^2\alpha}{2F}$$

Équation V-5

Tableau V-5 : conductivités thermiques expérimentales et obtenues en utilisant le modèle de Schulz en deux étapes

Matériau MACBR800-1/multicouche	Taux de porosité totale (ϵ_t) (%)	Fraction des grands pores (v_p')	λ_{eff} axiale (W.m⁻¹.K⁻¹)	λ_{eff} radiale (W.m⁻¹.K⁻¹)	($\lambda_{radiale}/\lambda_{axiale}$)
Valeurs expérimentales	53	-	0,17	0,38	2,24
Valeurs calculées (Schulz)	53	0,22	0,19	0,36	1,89

V.4.3. Propriétés mécaniques

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés, après cuisson. Pour chaque matériau, six éprouvettes ont été testées dans le sens parallèle ($\sigma_{flex //}$) et six dans le sens perpendiculaire ($\sigma_{flex \perp}$) à la direction de pressage. Les valeurs moyennes des contraintes à la rupture en flexion 3 points ($\sigma_{flex //}$ et $\sigma_{flex \perp}$) ainsi que les rapports d'anisotropie mécanique ($\sigma_{flex //} / \sigma_{flex \perp}$) des matériaux en étude sont donnés dans le Tableau V-6. Le rapport d'anisotropie mécanique a été calculé à l'aide de la relation de l'Équation V-6.

$$Rapport\ d'\ anisotropie_{m\acute{e}canique} = \frac{\sigma_{flex //}}{\sigma_{flex \perp}}$$

Équation V-6

Le matériau de référence MA/Réf a présenté des valeurs de contrainte en flexion 3 points ($\sigma_{flex //}$) et ($\sigma_{flex \perp}$) de 3,2 et 2,6 MPa, respectivement. Cet écart peut s'expliquer par l'orientation des plaquettes d'argiles. En effet, pendant un essai de flexion 3 points où la force est appliquée parallèlement à la direction de pressage ($\sigma_{flex //}$), les plaquettes d'argile sont orientées perpendiculairement à la direction de l'application de la force. Par ailleurs, la résistance mécanique des feuilletts d'argile individuels est plus importante perpendiculairement à leur surface basale. De ce fait, la valeur de la contrainte de flexion $\sigma_{flex //}$ est plus élevée que la valeur de la contrainte de flexion $\sigma_{flex \perp}$.

L'ajout d'agents porogènes CBR800-1 au mélange MA a augmenté le taux de porosité, et par conséquent, les valeurs de la contrainte en flexion 3 points des matériaux MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche sont quatre fois moins élevées en comparaison avec celles du matériau de référence MA/Réf.

Concernant le matériau MACBR800-1/Réf, la présence de pores allongés mais aléatoirement répartis au sein de tout le volume semble éliminer toute anisotropie de propriétés mécaniques.

De plus, l'orientation des pores perpendiculairement à la direction de pressage n'a pas accentué l'anisotropie des propriétés mécaniques du matériau MACBR800-1/multicouche. Par ailleurs, les plus faibles contraintes à la rupture en flexion 3 points enregistrées dans le cas du matériau MACBR800-1/multicouche résultent de l'insuffisance de continuité du squelette solide dans ce matériau, en raison de son taux de porosité élevé (53 %) mais également de la présence d'interfaces par endroits dans celui-ci. Une hypothèse pour expliquer ces résultats vient d'une compétition entre l'effet de renforcement des plaquettes d'argiles orientées et l'effet d'affaiblissement de la structure due aux pores orientés. Ceci est en accord avec la littérature, la résistance mécanique des produits céramiques poreux diminuant avec l'augmentation de la porosité [136].

Tableau V-6 : taux de porosité totale et contraintes à la rupture en flexion 3 points des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche, après cuisson

Matériau	Taux de porosité totale (ϵ_t) (%)	Contrainte à la rupture en flexion 3 points	Contrainte à la rupture en flexion 3 points	Rapport d'anisotropie mécanique
		$\sigma_{flex //}$ (MPa)	$\sigma_{flex \perp}$ (MPa)	($\sigma_{flex //} / \sigma_{flex \perp}$)
MA/Réf	40 ± 1	3,2 ± 0,3	2,6 ± 0,2	1,3
MACBR800-1/Réf	52 ± 0	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,2	1,0
MACBR800-1/multicouche	53 ± 1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,2	1,2

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux MA/Réf, MACBR800-1/Réf et MACBR800-1/multicouche a montré que l'ajout de 5 %_{omt} d'agents porogènes conduit à une diminution de quatre fois les valeurs de contrainte à la rupture en flexion 3 points par rapport au matériau exempt d'agents porogènes. L'effet de l'orientation des pores perpendiculairement à l'axe de l'application de la charge n'a pas présenté d'influence significative sur l'anisotropie mécanique en flexion 3 points. Les valeurs de contrainte à la rupture enregistrées sont plus ou moins similaires dans les deux directions. En outre, la diminution des valeurs de contrainte à la rupture en flexion 3 points est due essentiellement au taux de porosité élevé enregistré dans ces matériaux ainsi qu'à la présence de quelques zones dont les monocouches sont physiquement moins adhésives.

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre des matériaux incorporant des agents porogènes lamellaires avec un facteur de forme important ont été élaborés par pressage uniaxial : i) un matériau sans agents porogènes noté MA/Réf, ii) un matériau avec 5 %_{mt} d'ajout d'agents porogènes, noté MACBR800-1/Réf et iii) un matériau toujours à 5 %_{mt} d'agents porogènes constitué par assemblage et co-pressage de plusieurs monocouches fines, noté MACBR800-1/multicouche. Après formation des pores après cuisson, la microstructure des produits élaborés ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques ont été caractérisées.

L'analyse d'image des microstructures observées par microscopie électronique à balayage a permis de valider l'hypothèse que la mise en forme par pressage de produits argileux incorporant des agents porogènes avec des facteurs de forme élevés accentue l'orientation de ceux-ci dans la direction perpendiculaire à la direction de pressage. Cette orientation est maximale en diminuant l'épaisseur des plaques pressées. Avec l'utilisation d'agents porogènes présentant un facteur de forme de 0,2 et une taille de particules comprise entre 800 µm et 1 mm, le pressage uniaxial de plaques d'épaisseur de l'ordre de la plus petite dimension des particules de l'agent porogène (ici 800 µm) a permis d'obtenir, après traitement thermique, des pores dont 80 % sont orientés perpendiculairement à la direction de pressage.

Thermiquement, l'orientation des pores perpendiculairement au sens de l'application du flux de chaleur permet de mieux ralentir le transfert de chaleur et ainsi d'améliorer la performance d'isolation thermique des produits élaborés suivant ce plan. En effet, sur les matériaux multicouches élaborés et dont l'orientation des pores a été maximale, la conductivité thermique a été diminuée de 54 % par rapport au matériau de référence sans agent porogène.

La caractérisation des propriétés mécaniques des produits élaborés a révélé une dégradation de celles-ci. L'orientation perpendiculaire des pores par rapport à la direction de pressage n'a pas eu d'effet significatif sur le caractère mécaniquement anisotrope. La diminution de la contrainte à la rupture en flexion 3 points des matériaux incorporant des agents porogènes a été principalement associée à leur taux de porosité élevé ainsi qu'à la présence, par endroit, d'interfaces non cohésives dans le cas des matériaux multicouches.

Bien que l'industrialisation de cette approche ne soit pas aujourd'hui réalisable, elle permet de comprendre et de prédire le comportement des agents porogènes ayant des facteurs de formes prononcés, à l'effet de contrôler la porosité créée par ceux-ci.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail réalisé dans cette thèse s'est inscrit dans le cadre du projet BRITER financé par la région Nouvelle-Aquitaine et l'Institut Carnot MECD (Matériaux & Equipements pour la Construction Durable), au travers une collaboration entre les trois partenaires : le Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC), l'institut technologique FCBA (Forêt, Cellulose, Bois-Construction, Ameublement) et l'Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER). Ce projet vient donner des éléments de réponse face aux nouvelles exigences, de la loi n° 2015-992 portant sur la stratégie de la transition énergétique pour la croissance verte, thermiques et économiques : en effet, elle adresse la nouvelle réglementation thermique qui impose d'avoir des bâtiments économes en énergie dit « basse consommation » et également l'aspect économique en se tournant vers une nouvelle forme de valorisation des éléments de bois d'ameublements en fin de vie afin d'éviter les contraintes économiques liées à la taxation de l'élimination des déchets.

Ainsi, l'objectif de ce travail est de développer des briques de terre cuite allégées en utilisant des déchets d'éléments d'ameublements (DEA) en tant qu'agents porogènes, pour en faire des briques poreuses qui soient thermiquement isolantes, tout en conservant des propriétés mécaniques suffisantes pour leur utilisation en maçonnerie porteuse.

L'état de l'art réalisé dans le cadre de ce travail a permis de montrer les potentialités d'amélioration thermique des matériaux de construction par la création de pores à l'intérieur du tesson en ajoutant des porogènes au mélange de base, sans présenter de difficultés de mise en œuvre par extrusion ni de problèmes de combustion (combustion complète). Par ailleurs, l'utilisation de ces agents porogènes organiques pourrait présenter des avantages environnementaux et énergétiques, tout d'abord en valorisant des déchets qui, actuellement, ne sont pas très utilisés et finissent généralement dans des décharges. De plus, grâce à leur fort pouvoir calorifique, la demande en énergie nécessaire au processus de fabrication des briques pourrait être diminuée. Cependant, il convient d'analyser les émissions des gaz émis au cours de la décomposition thermique de ces agents porogènes dans le but de vérifier le respect de la réglementation relative à la réduction totale des émissions de CO₂.

En premier lieu, la caractérisation physique, chimique et microstructurale des matières premières utilisées dans ce travail a été réalisée. Il a été conclu que les teneurs en éléments C, H, O, N, fluorures, chlorures, bromures, PentaChloroPhénol (PCP), soufre (S) et métaux lourds des cinq catégories des déchet d'éléments d'ameublements (DEA) testés ne dépassaient pas les seuils réglementaires pour l'utilisation de broyats d'emballages en bois comme combustible. L'analyse thermique des DEA a permis de confirmer que la décomposition thermique de ceux-ci, et qui intervient à 500 °C, permet de créer un réseau poreux sans problèmes, étant donné que cette décomposition thermique se produit avant les transformations minéralogiques du mélange argileux en étude.

La deuxième partie du travail s'est focalisée sur l'optimisation des formulations à base du mélange argileux MA et des DEA. Les formulations ont été préparées en faisant varier le type et le taux d'incorporation du DEA. Cinq catégories de DEA ont été testées avec deux taux d'incorporation, 5%_{mt} et 10 %_{mt}. Cette étude a permis, dans un premier temps, de montrer que

l'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse conduit à une augmentation de la demande en eau de façonnage. En effet, les DEA, de par leur nature, ont une aptitude à absorber de l'eau. Afin de compenser la part de l'eau absorbée par les DEA et d'obtenir des pâtes homogènes et extrudables, la teneur en eau de façonnage a été augmentée, par rapport à la formulation de base sans ajout, de 1 % et de 2 % pour les formulations à un taux d'incorporation de 5 %_{mt} et 10 %_{mt}, respectivement.

Après mise en forme des pâtes obtenues par extrusion, les échantillons ont été séchés et traités thermiquement à 500 °C pour éliminer, par dégradation thermique, les DEA puis à 950 °C pour consolider la matrice argileuse. Une étude comparative a été accomplie dans le but de relever l'influence des paramètres, taux d'incorporation et type du DEA (spécialement la taille de ses particules), sur les propriétés physico-chimiques, microstructurales, thermiques et mécaniques des produits élaborés.

Au sujet de l'effet du type et du taux d'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA, l'augmentation de la perte de masse, associée à la décomposition thermique des DEA, a été fonction du taux d'incorporation de ceux-ci. Ainsi, les pertes de masses totales des échantillons MA/DEA ont confirmé la combustion totale des DEA après traitements thermiques. L'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA a entraîné une légère augmentation des retraits au séchage liée principalement à la forte teneur en eau de façonnage. Ainsi, un comportement anisotrope des échantillons MA/DEA a été constaté par la différence entre les retraits en diamètre et en longueur.

En ce qui concerne la formation de la porosité après dégradation thermique, quel que soit son type, le DEA a permis la formation de pore de taille et forme assez similaires à celles du porogène initial. L'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA a conduit à une augmentation des taux de porosité. L'effet du taux d'incorporation est cependant considérable : l'ajout de 5 %_{mt} et 10 %_{mt} de DEA a permis d'augmenter les taux de porosité, par rapport à la sous-formulation de référence MA-0, d'un facteur de 1,7 et 2, respectivement.

A noter également que les deux paramètres, taux d'incorporation et type du DEA, ont présenté un effet sur la répartition de la taille des pores. En effet, la taille des pores est proportionnelle à la taille des particules du DEA. L'augmentation du taux d'incorporation des DEA provoque une inhomogénéité de la répartition du DEA au sein de la matrice argileuse. Ainsi, ce phénomène facilite la coalescence de pores et conduit à une diminution du nombre de pores mais qui présentent alors un diamètre plus important.

L'effet de l'introduction des DEA dans la matrice argileuse sur la conductivité thermique et les propriétés mécaniques a été étudié.

Thermiquement, l'incorporation des DEA a induit une diminution importante de la conductivité thermique liée principalement à l'augmentation des taux de porosité. Les formulations MA/DEA à 5%_{mt} et 10 %_{mt} ont permis de diminuer la conductivité thermique jusqu'à 30 et 45 %, respectivement, par rapport à l'échantillon de référence sans DEA. Les catégories des DEA avec des particules de tailles plus grandes ont permis une augmentation du volume poreux et par conséquent une diminution de la conductivité thermique plus importante.

L'incorporation des DEA dans le mélange argileux MA a conduit à une diminution des contraintes à la rupture en flexion 3 points et en compression uniaxiale. Par rapport aux taux d'incorporation des DEA, la diminution des (σ_{flex}) et (σ_{comp}) a été associée à une discontinuité du squelette solide due aux taux de porosité élevés. Par rapport à la taille des particules du DEA, la diminution des (σ_{flex}) et (σ_{comp}) a été liée principalement à la taille des pores créés par

les DEA. En effet, les pores de grande taille agissent comme des sites d'initiation de fissures et par conséquent, plus la taille des pores est grande, plus la contrainte à la rupture est réduite.

Au terme de cette étude, la formulation MABMNR5, constituée de 5 %_{mt} d'ajout de déchets d'éléments d'ameublement, type BMNR, peut être vue comme étant la meilleure formulation permettant d'acquérir des propriétés thermiques intéressantes tout en gardant des propriétés mécaniques suffisantes pour une maçonnerie porteuse. Cette formulation a enregistré une conductivité thermique de 0,79 et de 0,54 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les coupes perpendiculaire et parallèle à la direction de l'extrusion, respectivement. Sa valeur de résistance à la compression a été de 24 ± 7 MPa. En d'autres termes, la formulation MABMNR5 a permis une diminution de la conductivité thermique de 30 % par rapport à la formulation de référence, dans les deux directions parallèle et perpendiculaire à la direction de l'extrusion, et une résistance mécanique en compression assez comparable à celle de la formulation de référence (la résistance mécanique en compression de la formulation de référence est de 20 MPa).

L'analyse a été complétée par l'étude énergétique et environnementale liée au processus de cuisson des formulations MA/DEA. La quantité d'énergie disponible, et pouvant être récupérée, au cours de la décomposition thermique des DEA a été estimée. De plus, la quantification des principaux polluants atmosphériques rejetés au cours de la combustion du déchet de bois type PP a été réalisée. Les résultats ont montré que l'incorporation des DEA au sein de la matrice argileuse MA permet de libérer une quantité d'énergie importante. Cette dernière dépend essentiellement du taux d'incorporation du DEA. A un taux d'incorporation de 5 %_{mt} ou 10 %_{mt}, la quantité d'énergie potentiellement disponible était de 70 % ou 100 % de la valeur de la quantité d'énergie nécessaire à la consolidation des matériaux, respectivement. Cette énergie peut être revalorisée directement en l'ajoutant aux systèmes de récupération de la chaleur fatale, par exemple, dans un couplage séchoir/four ou utilisée à l'intérieur d'un autre système ou d'une autre unité au sein de l'usine de fabrication des briques (chauffage des locaux ou l'eau chaude...). L'analyse quantitative des rejets atmosphériques effectuée sur le PP a montré que les concentrations des polluants sont liées à ses fortes teneurs en colles et résines. Le manque d'air dans le four a donné lieu à une combustion incomplète et une forte teneur en CO a été enregistrée. Ceci peut être évité à l'échelle industrielle en favorisant les bonnes conditions de combustion notamment par une alimentation en air secondaire. Néanmoins, l'incorporation de DEA non revêtus ou moins chargés en colles et résines, en tant qu'agents porogènes dans la fabrication des briques de terre cuite peut passer sans risque majeur quant aux émissions atmosphériques. Des tests à l'échelle industrielle demeurent nécessaires pour valider ces résultats.

La dernière partie de ce travail a été dédiée à l'analyse de l'effet du procédé d'élaboration, par pressage uniaxial, de produits argileux incorporant des agents porogènes avec des facteurs de forme élevés, sur l'orientation des pores créés, et par conséquent sur l'amélioration des performances d'isolation thermique des produits élaborés. La microstructure ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques des produits élaborés ont été caractérisées. L'analyse d'image des microstructures a confirmé que le procédé de mise en forme par pressage de produits argileux incorporant des agents porogènes avec des facteurs de forme élevés accentue l'orientation de ceux-ci dans la direction perpendiculaire à la direction de pressage. Après traitements thermiques, l'orientation des pores a été assurée à 80 %, perpendiculairement à la direction de pressage, avec l'utilisation d'agents porogènes d'un facteur de forme de 0,2 et en pressant des plaques d'une épaisseur de 800 µm. Thermiquement, l'orientation des pores perpendiculairement au sens de l'application du flux

de chaleur a permis de mieux ralentir le transfert de chaleur et ainsi d'améliorer la performance d'isolation thermique des produits élaborés suivant ce plan. La conductivité thermique a été alors diminuée de 54 % par rapport au matériau de référence sans agent porogène ($0,17$ contre $0,37 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Ces travaux de recherche ont permis d'obtenir des résultats satisfaisants en terme de la valorisation des déchets de bois d'ameublement en tant qu'agents porogènes utilisés dans la fabrication des briques de terre cuite allégées, ainsi qu'au niveau de l'amélioration des performances thermiques de celles-ci.

Dans la perspective de ces travaux, il faut noter que :

- la détermination de la quantité d'énergie disponible au cours de la décomposition des DEA a été quantifiée expérimentalement en se basant sur les analyses DSC et les chaleurs de réaction échangées au cours des transformations physico-chimiques des matières premières. Cette quantification n'est donc qu'estimative. La comparaison avec une autre méthode analytique serait à envisager.
- les campagnes expérimentales menées dans le cadre de ce travail ont été réalisées à l'échelle du laboratoire. A une échelle industrielle, la cadence de production, les équipements utilisés (malaxeur, extrudeuse, séchoir et four), leurs dimensions et leurs paramètres de contrôle sont différents. Afin de valider les résultats obtenus, il serait essentiel de lancer une étude à l'échelle industrielle, notamment pour évaluer l'impact environnemental et la présence des métaux lourds dans les fumées liés à l'incorporation des déchets de bois d'ameublement dans la production des briques de terre cuite.
- L'étude du cycle gel/dégel et l'analyse de la résistance au feu des produits incorporant les déchets de bois d'ameublement comme agents porogènes seraient intéressantes.

Références bibliographiques

- [1] « Europe's Green Deal plan unveiled », *POLITICO*, déc. 11, 2019. <https://www.politico.eu/article/the-commissions-green-deal-plan-unveiled/> (consulté le oct. 21, 2020).
- [2] Ministère de la transition écologique et solidaire - Commissariat général au développement durable, « Chiffres clés de l'énergie - France, Europe et Monde », p. 80, EDITION 2020.
- [3] Ministère de la transition écologique et solidaire - Commissariat général au développement durable, « Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde », p. 88, EDITION 2020.
- [4] EcolInfos Energies renouvelables, « Réglementation Thermique 2020 : Les Objectifs - Énergies Renouvelables », *EcolInfos Energies renouvelables*.
- [5] F. Pacheco-Togal, P. Lourenco, J. Labrincha, P. Chindapasirt, et S. Kumar, *Eco-efficient Masonry Bricks and Blocks (Design, Properties and Durability)*. 2014.
- [6] Y. Hotta, P. C. A. Alberius, et L. Bergström, « Coated polystyrene particles as templates for ordered macroporous silica structures with controlled wall thickness », *J. Mater. Chem.*, vol. 13, n° 3, p. 496-501, févr. 2003, doi: 10.1039/b208795m.
- [7] T. J. Fitzgerald, V. J. Michaud, et A. Mortensen, « Processing of microcellular SiC foams Part II Ceramic foam production », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, p. 1037-1045, févr. 1995, doi: 10.1007/BF01178442.
- [8] L. GUINARD, G. DEROUBAIX, M. L. ROUX, A. L. LEVET, et V. QUINT, « Evaluation du gisement de déchets bois et son positionnement dans la filière bois/bois-énergie (DEBOIDEM), FCBA pour l'ADEME », *Marché N°1302C0059 Coord. Tech. Marie APRIL - Serv. Prod. Effic. Matière Dir. Économie Circ. Déchets – ADEME Angers*, 2015.
- [9] « APPEL A PROJETS 2017, volet recherche : présentation du projet BRITER en vue d'expertise ». 2017.
- [10] M. Sutcu et S. Akkurt, « The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 7, p. 2625-2631, sept. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.02.027.
- [11] I. Demir, « Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks », *Waste Manag.*, vol. 28, n° 3, p. 622-627, janv. 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.03.019.
- [12] D. Eliche-Quesada, F. A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, et F. J. Iglesias-Godino, « Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing », *Constr. Build. Mater.*, vol. 34, n° Supplement C, p. 275-284, sept. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.079.
- [13] B. Beal, A. Selby, C. Atwater, C. James, C. Viens, et C. Almquist, « A Comparison of Thermal and Mechanical Properties of Clay Bricks Prepared with Three Different Pore-Forming Additives: Vermiculite, Wood Ash, and Sawdust », *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, n° 6, p. 13150, nov. 2019, doi: 10.1002/ep.13150.
- [14] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, et A. Infantes-Molina, « Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 1, Part A, p. 463-475, janv. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.181.

- [15] M. Devant, J. A. Cusidó, et C. Soriano, « Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste », *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, n° 4, p. 669-675, oct. 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.06.002.
- [16] E. Bwayo et S. K. Obwoya, « Coefficient of Thermal Diffusivity of Insulation Brick Developed from Sawdust and Clays », *Journal of Ceramics*, 2014. .
- [17] R. M. Novais, M. P. Seabra, et J. A. Labrincha, « Ceramic tiles with controlled porosity and low thermal conductivity by using pore-forming agents », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 8, Part A, p. 11637-11648, sept. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.163.
- [18] A. Ramezani, S. Nemat, et S.M. Emami, « Effects of the size of expanded polystyrene as a pore-former on the properties of insulating firebricks », 2018.
- [19] G. Thalmaier *et al.*, « Influence of sawdust particle size on fired clay brick properties », *Mater. Constr.*, vol. 70, n° 338, p. 215, mars 2020, doi: 10.3989/mc.2020.04219.
- [20] K. Okada, T. Isobe, K. Katsumata, Y. Kameshima, A. Nakajima, et K. J. D. MacKenzie, « Porous ceramics mimicking nature—preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, n° 6, p. 064701, 2011, doi: 10.1088/1468-6996/12/6/064701.
- [21] E. C. Hammel, O. L.-R. Ighodaro, et O. I. Okoli, « Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 10, Part A, p. 15351-15370, déc. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.06.095.
- [22] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, J. Martín-Pascual, M. Martín-Morales, et M. Zamorano, « Comparative study of the use of different biomass from olive grove in the manufacture of sustainable ceramic lightweight bricks », *Constr. Build. Mater.*, vol. 231, p. 117103, janv. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117103.
- [23] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, et L. J. Gauckler, « Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 6, p. 1771-1789, juin 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- [24] T. Shimizu, K. Matsuura, H. Furue, et K. Matsuzak, « Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and foaming method », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 15, p. 3429-3435, déc. 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.001.
- [25] S. Deville, « Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, n° 3, p. 155-169, mars 2008, doi: 10.1002/adem.200700270.
- [26] A. DE MARCOS, « Influence du procédé de coulage-congélation sur la microstructure et les propriétés de matériaux », Université de Limoges, 2014.
- [27] Urs T. Gonzenbach, André R. Studart Dr., Elena Tervoort Dr., et Ludwig J. Gauckler Prof. Dr., « Ultrastable Particle-Stabilized Foams », p. 3526-3530, mai 19, 2006.
- [28] A. A. Pirogov, V. P. Rakina, et A. S. Yutina, « Light-weight foam kaolin products of an apparent density of 0.5–0.7 g/cm³ », *Refractories*, vol. 14, n° 7, p. 505-508, juill. 1973, doi: 10.1007/BF01284420.
- [29] Bouaziz, J., Bouzouita, K., Lecompte, J. P., Saunier, S., & Jarrige, J., « Elaboration et caractérisation des mousses céramiques à base de kaolin », p. 11-12, 2003.
- [30] S. Karl et A. V. Somers, « Method of making porous ceramic articles », US3090094A, mai 21, 1963.
- [31] V. N. Antsiferov, V. I. Ovchinnikova, S. E. Porozova, et I. V. Fedorova, « Highly porous cellular ceramic materials », *Glass Ceram.*, vol. 43, n° 9, p. 412-415, sept. 1986, doi: 10.1007/BF00697566.

- [32] J. Bourret, « Élaboration de céramiques alvéolaires à base de kaolin : propriétés thermiques et mécaniques », Université de Limoges, 2012.
- [33] S. Deville, E. Saiz, et A. P. Tomsia, « Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering », *Biomaterials*, vol. 27, n° 32, p. 5480-5489, nov. 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.06.028.
- [34] T. CHARTIER, V. PATELOUP, et C. CHAPUT, « Élaboration de pièces céramiques par fabrication additive », *Ref: TIP153WEB - « Travail des matériaux - Assemblage »*, févr. 10, 2018. .
- [35] C. Vakifahmetoglu, D. Zeydanli, et P. Colombo, « Porous polymer derived ceramics », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 106, p. 1-30, août 2016, doi: 10.1016/j.mser.2016.05.001.
- [36] P. Colombo, « Conventional and novel processing methods for cellular ceramics », *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, n° 1838, p. 109-124, janv. 2006, doi: 10.1098/rsta.2005.1683.
- [37] M. S. Ali, M. A. A. Hanim, S. M. Tahir, C. N. A. Jaafar, M. Norkhairunnisa, et K. A. Matori, « Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 125, n° 5, p. 402-412, mai 2017, doi: 10.2109/jcersj2.16233.
- [38] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D. S. Smith, A. Michot, et C. Poulier, « Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 3, p. 347-353, févr. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.018.
- [39] A. Michot, D. S. Smith, S. Degot, et C. Gault, « Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 14, p. 2639-2644, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.007.
- [40] G. Vasseur, F. Brigaud, et L. Demongodin, « Thermal conductivity estimation in sedimentary basins », *Tectonophysics*, vol. 244, n° 1, p. 167-174, avr. 1995, doi: 10.1016/0040-1951(94)00225-X.
- [41] M. I. Osendi et C. Baudín, « Mechanical properties of mullite materials », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, n° 2, p. 217-224, janv. 1996, doi: 10.1016/0955-2219(95)00133-6.
- [42] M. KORNMANN, « Matériaux de terre cuite - Matières de base et fabrication », *Ref: TIP253WEB - « Les superstructures du bâtiment »*, mai 10, 2009. .
- [43] J. Thorez, « L'argile, minéral pluriel COLLOQUE : "ON A TOUS BESOIN D'UN MINERAL..." », *Bull. Société R. Sci. Liège*, déc. 2003, Consulté le: mars 22, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://popups.uliege.be/0037-9565/index.php?id=889>.
- [44] KORNMANN (M.) et CTTB, *Matériaux de construction en terre cuite-Fabrication et propriétés*, Septima. Paris, 2005.
- [45] D. Hauck, M. Ruppik, S. Hornschemeyer, et F. Richter, « Increasing the ceramic body strength and reduction of the thermal conductivity by raw material-specific measures », *Ziegel Ind. Annu.*, p. 54-77, janv. 2000.
- [46] I. Allegretta, G. Eramo, D. Pinto, et A. Hein, « The effect of mineralogy, microstructure and firing temperature on the effective thermal conductivity of traditional hot processing ceramics », *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, p. 260-270, janv. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.10.001.
- [47] NF EN 309, « Panneaux de particules-Définition et classification ». AFNOR, juill. 2005.
- [48] ASPA-07082301-ID, « LE FORMALDEHYDE, UN POISON DOMESTIQUE ? - Qwant Recherche », *Qwant*, août 2007. .

- [49] NF EN 316, « Panneaux de fibres de bois-Définition, classification et symboles- ». AFNOR, mai 2009.
- [50] NF EN 12369-2, « Panneaux à base de bois-Valeurs caractéristiques pour la conception des structures-Partie 2 : Contreplaqué ». AFNOR, juin 2011.
- [51] M. Dondi, F. Mazzanti, P. Principi, M. Raimondo, et G. Zanarini, « Thermal Conductivity of Clay Bricks », *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 16, n° 1, p. 8-14, févr. 2004, doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:1(8).
- [52] S. E. Gustafsson, « Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 62, n° 3, p. 797, juin 1998, doi: 10.1063/1.1142087.
- [53] J.-C. KRAPEZ, « Mesure de l'effusivité thermique - Méthodes par contact », *Ref: TIP672WEB - « Mesures physiques »*, mars 10, 2007. .
- [54] D. Smith *et al.*, « Thermal Conductivity of Porous Materials », *J. Mater. Res.*, vol. 28, sept. 2013, doi: 10.1557/jmr.2013.179.
- [55] ISO 22007-2:2008, « Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity — Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method ». ISO/TC 61/SC 5 Physical-chemical properties, déc. 2008.
- [56] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, et G. L. Abbott, « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 9, p. 1679-1684, sept. 1961, doi: 10.1063/1.1728417.
- [57] B. HAY, J.-R. FILTZ, et J.-C. BATSALE, « Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash », *Ref: TIP675WEB - « Contrôle non destructif »*, mars 10, 2004. .
- [58] Lord Rayleigh, « On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium », *Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 34, n° 211, p. 481-507, 1892.
- [59] J. C. Maxwell, « Treatise on Electricity and Magnetism », *Oxford University Press*, vol. 1, 361-373 vol. 1904.
- [60] A. Eucken, *Thermal conductivity of ceramic refractory materials*, vol. 6-21. Forshung sheft 353, 1932.
- [61] B. Nait-Ali, « Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux: Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective », Université de Limoges, Limoges, France, 2005.
- [62] B. Schulz, « Thermal Conductivity of Porous and Highly Porous Materials », *7th Eur. Thermophys. Prop. Conf. Antwerp.*, vol. 13, p. 649-660, juill. 1980.
- [63] R. Landauer, « The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures », *J. Appl. Phys.*, vol. 23, n° 7, p. 779-784, 1952, doi: 10.1063/1.1702301.
- [64] NF EN 1097-5, « Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats Partie 5: Détermination de la teneur en eau par séchage en étuve ventilée ». oct. 2008.
- [65] A. Ait-Mokhtar, « Mise au point d'essais de laboratoire pour la caractérisation et l'étude de l'extrudabilité de pâtes argileuses », Institut National des Sciences Appliquées de RENNES, 1993.
- [66] J.-P. MAGNAN, H. EJJAOUANI, V. SHAKHIREV, et S. BENSALLAM, « Étude du gonflement et du retrait d'une argile », *Bull. Lab. Ponts Chaussées - BLPC*, p. 280-281, nov. 2013.

- [67] F. Bergaya, B.K.G. Theng, et G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, vol. 141-246. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [68] F. A. Andrade, H. A. Al-Qureshi, et D. Hotza, « Measuring the plasticity of clays: A review », *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, n° 1, p. 1-7, janv. 2011, doi: 10.1016/j.clay.2010.10.028.
- [69] NF P 94-051, « Détermination des limites d'Atterberg-Limite de liquidité à la coupelle-Limite de plasticité au rouleau ». AFNOR, mars 05, 1993.
- [70] Technique de l'ingénieur Réf. : TBA1505 V1, « La matière, le matériau "terre" », p. 20, 2005.
- [71] XP CEN ISO/TS 17892-4, « Reconnaissance et essais géotechniques – Essais de laboratoire sur les sols – Partie 4 : Détermination de la distribution granulométrique des particules ». août 2005.
- [72] NF EN ISO 14688-1, « Reconnaissance et essais géotechniques Dénomination, description et classification des sols Partie 1 : Dénomination et description ». mai 2003.
- [73] R. Guinebrière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Paris: Hermès Sciences Publications & Lavoisier, 2002.
- [74] C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Septima. Paris, 1990.
- [75] A.P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique. Les changements de phases*, T.1. Paris: Gauthiers-Villars, 1972.
- [76] M. T. Diatta, « Matières premières argileuses du Sénégal: caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion », UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR ET L'UNIVERSITE DE LIMOGES, 2016.
- [77] G. L. NANA KOUMTOUDJI LECOMTE, « Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite », Université de Limoges, 2004.
- [78] M. Rautureau et M. Steinberg, « Détermination de la composition et de l'homogénéité des phyllosilicates par microscopie électronique analytique à balayage (STEM) », *J. Microsc. Electron.*, vol. 20, p. 181-192, 1985.
- [79] NF EN 14080, « Structure en bois-Bois lamellé collé et bois massif reconstitué-Exigences ». AFNOR, août 2013.
- [80] MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE, « Arrêté du 3 août 2018 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de rubrique 2910 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement », 5 août 2018.
- [81] D. J. Cumberland et R. J. Crawford, *The packing of particles*, vol. Vol. 6. Amsterdam : Elsevier, 1987.
- [82] F. Andreola, I. Lancellotti, T. Manfredini, F. Bondioli, et L. Barbieri, « Rice Husk Ash (RHA) Recycling in Brick Manufacture: Effects on Physical and Microstructural Properties », *Waste Biomass Valorization*, vol. 9, n° 12, p. 2529-2539, déc. 2018, doi: 10.1007/s12649-018-0343-5.
- [83] K.-Y. Chiang, P.-H. Chou, C.-R. Hua, K.-L. Chien, et C. Cheeseman, « Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks », *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, n° 1-3, p. 76-82, nov. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.144.
- [84] S. Veisheh et A. A. Yousefi, « The use of polystyrene in lightweight brick production », *Iran. Polym. J. Engl. Ed.*, vol. 12, n° 4, p. 323-329, 2003, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.033.
- [85] Z. Živcová, M. Černý, W. Pabst, et E. Gregorová, « Elastic properties of porous oxide ceramics prepared using starch as a pore-forming agent », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 13, p. 2765-2771, oct. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.033.

- [86] L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti, et R. Taurino, « Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks », *Waste Manag.*, vol. 33, n° 11, p. 2307-2315, nov. 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.03.014.
- [87] V. Bánhidi et L. A. Gömze, « Improvement of Insulation Properties of Conventional Brick Products », *Mater. Sci. Forum*, vol. 589, p. 1-6, juin 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.589.1.
- [88] P. M. Nigay, R. Sani, T. Cutard, et A. Nzihou, « Modeling of the thermal and mechanical properties of clay ceramics incorporating organic additives », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 708, p. 375-382, déc. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.09.131.
- [89] J.-F. Daïan, « Porométrie au mercure Le modèle XDQ », p. 97, 2007.
- [90] Herbert Giesche, « Mercury Porosimetry: A General (Partical) Overview », *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 23(1), p. 9-19, 2006, doi: 10.1002/ppsc.200601009.
- [91] Adrien Blanc, « Apport expérimental à l'analyse poroviscoélastique des déformations endogènes dans un ciment pétrolier », Université Paris-Est, Paris, 2014.
- [92] CTMNC-SERVICE CERAMIQUE-SECTION CARACTERISATION MATIERE PREMIERE, « Mode opératoire Porosité (Hg) ». .
- [93] J. Cazaux et J. Despujols, « Tomographie à rayons X », p. 17, 1992.
- [94] S. PETLITCKAIA, « SYNTHÈSE DE MOUSSES GÉOPOLYMÈRES À POROSITÉ CONTRÔLÉE: APPLICATION À LA DECONTAMINATION NUCLÉAIRE », UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER, 2018.
- [95] J. Vicente, F. Topin, et J.-V. Daurelle, « Open Celled Material Structural Properties Measurement: From Morphology To Transport Properties », *Mater. Trans.*, vol. 47, n° 9, p. 2195-2202, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.2195.
- [96] J. Vicente, Y. Wyart, et P. Moulin, « From 2D to 3D Characterization of Ceramic Membranes », *Procedia Eng.*, vol. 44, p. 517-520, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.08.472.
- [97] A. Michot, D. S. Smith, S. Degot, et G. L. Lecomte, « Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n° 8, p. 1377-1382, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.007.
- [98] A. Mokhtari, « Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multicouches », 1995.
- [99] S. Grandjean, « Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains », Université de Limoges, 2002.
- [100] ASTM C 1341, « Standard Test Method for Flexural Properties of Continuous Fiber Reinforced Advanced Ceramic Composites ». AFNOR, janv. 2013.
- [101] BIA, « The Brick Industry Association (USA) (Technical notes on Brick Construction 9, Manufacturing of Brick) », déc. 2006.
- [102] G. Benosman, « Migration de particules fines dans un milieu poreux: Application au phénomène de colmatage », Ecole Centrale Paris, 2012.
- [103] P. M. Nigay, « Etude des transformations microstructurales de mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques », Université fédérale de Toulouse Midi-Pyrénées, 2015.
- [104] J.-D. CHAZOT, « Transparence acoustique de doubles parois remplies de matériaux granulaires », INSA de Lyon, 2006.

- [105]J. Bourret, N. Tessier-Doyen, R. Guinebretiere, E. Joussein, et D. S. Smith, « Anisotropy of thermal conductivity and elastic properties of extruded clay-based materials: Evolution with thermal treatment », *Appl. Clay Sci.*, vol. 116-117, p. 150-157, nov. 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.08.006.
- [106]J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford: Clarendon Press, 1892.
- [107]J. P. HOLMAN, *HEAT TRANSFER*, SIXTH EDITION. McGraw-Hill Book Company, 1986.
- [108]P. (Untec) MIT et F. (FFTB) LAGIER, *Guide pratique - BRIQUE DE TERRE CUITE*. 2013.
- [109]COMMISSION EUROPÉENNE, Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer, « Document de référence sur les meilleures techniques disponibles_BREF's_Fabrication des céramiques ». août 2007.
- [110]FFTB_Fédération Française TUILES & BRIQUES, « Rapport de Développement Durable 2018 ». 2018.
- [111]European Commission, « Reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry ». 2007.
- [112]M. Coronado, T. Blanco, N. Quijorna, R. Alonso-Santurde, et A. Andrés, « Types of waste, properties and durability of toxic waste-based fired masonry bricks », *Eco-Effic. Mason. Bricks Blocks*, p. 129-188, 2015, doi: 10.1016/B978-1-78242-305-8.00007-3.
- [113]European Commission JRC Science for policy report, « Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector ». nov. 2019.
- [114]Otto Rentz, Alexander Schmittinger, Rainer Jochum, et Frank Schultmann, « Exemplary Investigation into the State of Practical Realisation of Integrated Environmental Protection within the Ceramics Industry under Observance of the IPPC Directive and the Development of BAT Reference Documents ». French-German Institute for Environmental Research University of Karlsruhe, août 2001.
- [115]A. Touzani, « Industrie céramique: BREF's Efficacité énergétique », Tunis, Tunisie, nov. 24, 2014, [En ligne]. Disponible sur: https://energypedia.info/images/5/5d/Efficacit%C3%A9_%C3%88nerg%C3%A9tique_dans_les_Proc%C3%A9s_Industriels_-_Technologies_%E2%80%93_Deuxi%C3%A8me_partie.pdf.
- [116]A. Mezquita, J. Boix, E. Monfort, et G. Mallol, « Energy saving in ceramic tile kilns: Cooling gas heat recovery », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 65, n° 1-2, p. 102-110, avr. 2014, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.01.002.
- [117]R. Sani et A. Nzihou, « Production of clay ceramics using agricultural wastes: Study of properties, energy savings and environmental indicators », *Appl. Clay Sci.*, vol. 146, p. 106-114, sept. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.05.032.
- [118]COMMISSION EUROPÉENNE, Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer, « Document de référence sur les meilleures techniques disponibles_BREF's_Efficacité énergétique ». févr. 2009.
- [119]NF EN 14789, « Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration volumique en oxygène — Méthode de référence normalisée : Paramagnétisme ». AFNOR, juin 2017.
- [120]NF EN 15058, « Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique de monoxyde de carbone — Méthode de référence normalisée : spectrométrie infrarouge non dispersive ». AFNOR, mars 2017.

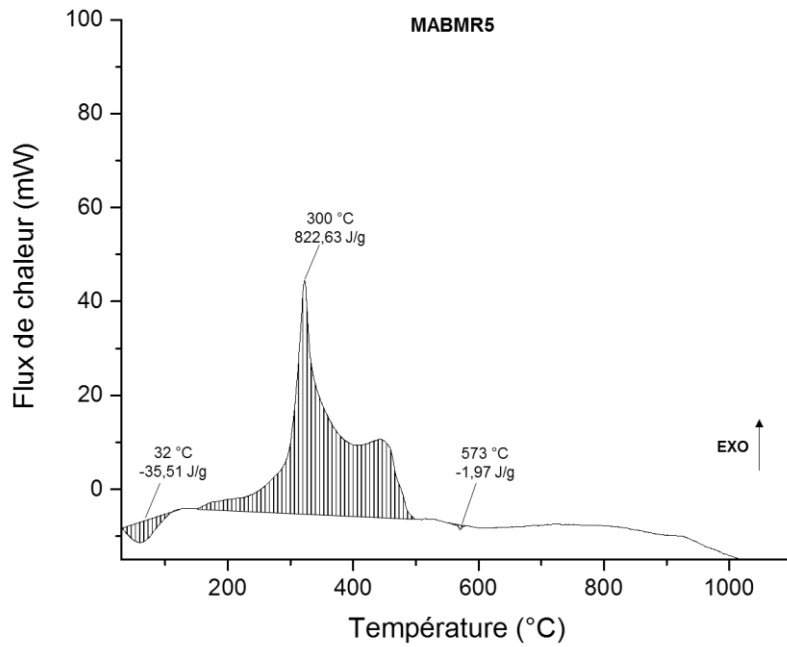
- [121]NF EN 14792, « Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique des oxydes d'azote — Méthode de référence normalisée : chimiluminescence ». AFNOR, févr. 2017.
- [122]XP X 43-554, « Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en composés organiques volatils non méthaniques dans les effluents gazeux, à partir des mesures des composés organiques volatils totaux et du méthane. Méthode de référence : Détecteur à ionisation de flamme ». AFNOR, juill. 2009.
- [123]NF X 43-304, « Émissions de sources fixes - Mesurage de la concentration en composés fluorés, exprimée en HF - Méthode manuelle ». AFNOR, déc. 2007.
- [124]NF EN 14791, « Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique des oxydes de soufre — Méthode de référence normalisée ». AFNOR, févr. 2017.
- [125]NF EN 1911, « Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en chlorures gazeux, exprimée en HCl - Méthode de référence normalisée ». AFNOR, oct. 2010.
- [126]NF X 43-303, « Émissions de sources fixes - Détermination de l'ammoniac (NH₃) ». AFNOR, déc. 2011.
- [127]GA X43-551, « Émissions de sources fixes - Harmonisation des procédures normalisées en vue de leur mise en oeuvre simultanée ». AFNOR, nov. 2014.
- [128]CTBA, « Chutes et rebuts de bois adjuvanté dans les petites et moyennes entreprises de la filière bois ». Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, 10 av. de Saint Mandé, 75012 Paris, juin 1995.
- [129]CITEPA, « Organisation et méthodes des inventaires nationaux des émissions atmosphériques en France ». OMINEA - 16ème édition, mai 2019.
- [130]I. Djéran-Maigre, D. Tessier, D. Grunberger, B. Velde, et G. Vasseur, « Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction », *Mar. Pet. Geol.*, vol. 15, n° 2, p. 109-128, mars 1998, doi: 10.1016/S0264-8172(97)00062-7.
- [131]J. P. Joulin, « Influence de la technologie de fabrication des briques réfractaires isolantes sur la conductivité thermique - comparaison avec les fibres isolantes », *Journ. Réfract.*, p. 36-37-77, 1990.
- [132]K. K. Strelou, L. A. Blagoina, et E. N. Demin, « Influence of texture on the elastic properties of refractory clays », *M Kirov Urals Polytech. Inst. Russ.*, vol. 26, n° 1-2, p. 89-91, janv. 1985, doi: 10.1007/BF01398624.
- [133]M. Romagnoli, M. Lassinantti Gualtieri, A. F. Gualtieri, R. Šliteris, R. Kažys, et G. Tari, « Anisotropy of green stoneware evaluated by ultrasound measurements in combination with texture analyses », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 13-14, p. 2785-2792, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.007.
- [134]J.-H. Eom, Y.-W. Kim, S.-S. Lee, et D.-H. Jeong, « Processing of Vermiculite-Silica Composites with Prefer-Oriented Rod-Like Pores », *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 49, n° 4, p. 347-351, juill. 2012, doi: 10.4191/kcers.2012.49.4.347.
- [135]Q.-F. Gao, M. Jrad, M. Hattab, J.-M. Fleureau, et L. I. Ameer, « Pore Morphology, Porosity, and Pore Size Distribution in Kaolinitic Remolded Clays under Triaxial Loading », *Int. J. Geomech.*, vol. 20, n° 6, p. 04020057, juin 2020, doi: 10.1061/(ASCE)GM.1943-5622.0001682.
- [136]K.-Y. Lim, Y.-W. Kim, I.-H. Song, et J.-S. Bae, « Flexural Strength of Macroporous Silicon Carbide Ceramics », *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 48, n° 5, p. 360-367, sept. 2011, doi: 10.4191/kcers.2011.48.5.360.

Annexes

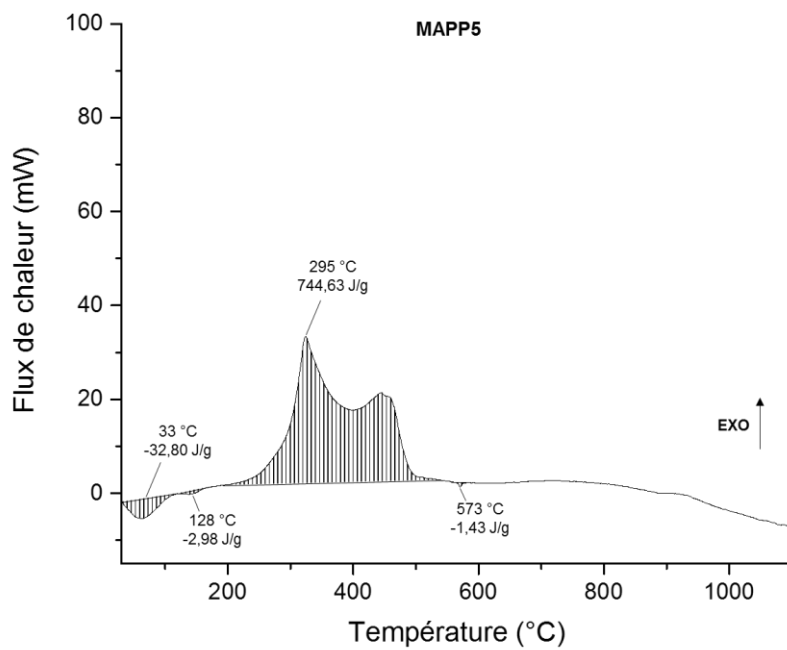
Annexe 1. Flux de chaleur échangés des formulations MA/DEA au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C	158
Annexe 1.1. MABMR5	158
Annexe 1.2. MAPP5.....	158
Annexe 1.3. MAMDF5.....	159
Annexe 1.4. MAHDF5	159
Annexe 1.5. MABMR10	160
Annexe 1.6. MAPP10.....	160
Annexe 1.7. MAMDF10.....	161
Annexe 1.8. MAHDF10	161

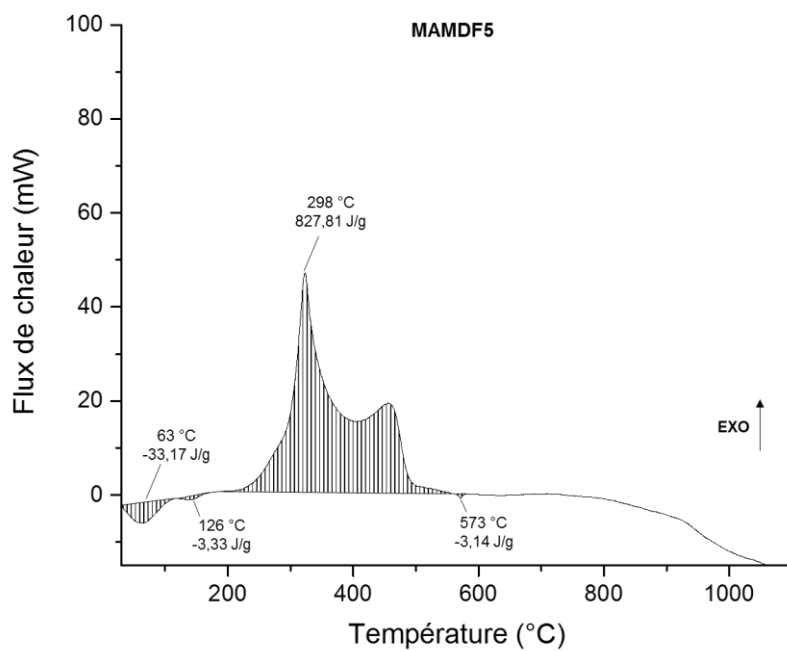
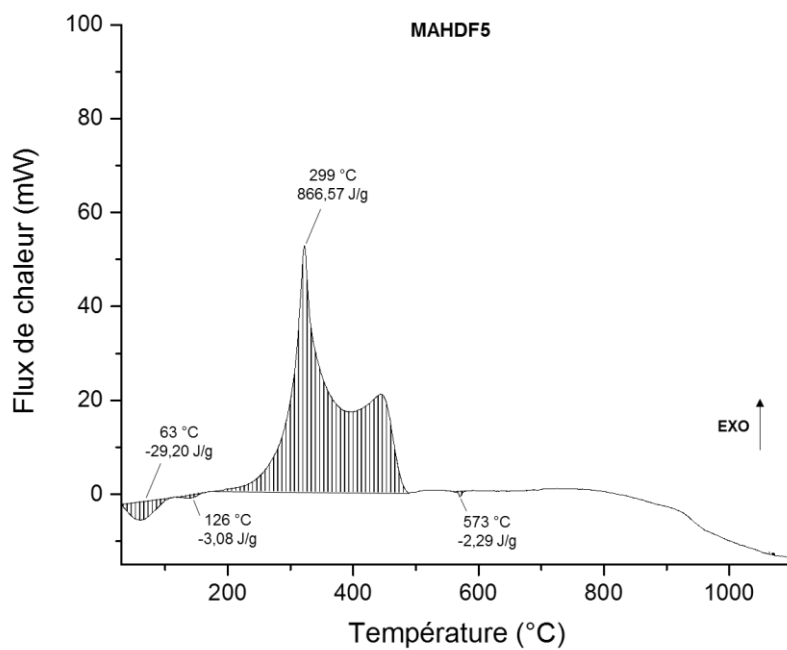
Flux de chaleur échangés des formulations MA/DEA au cours du chauffage entre 30 et 1100 °C

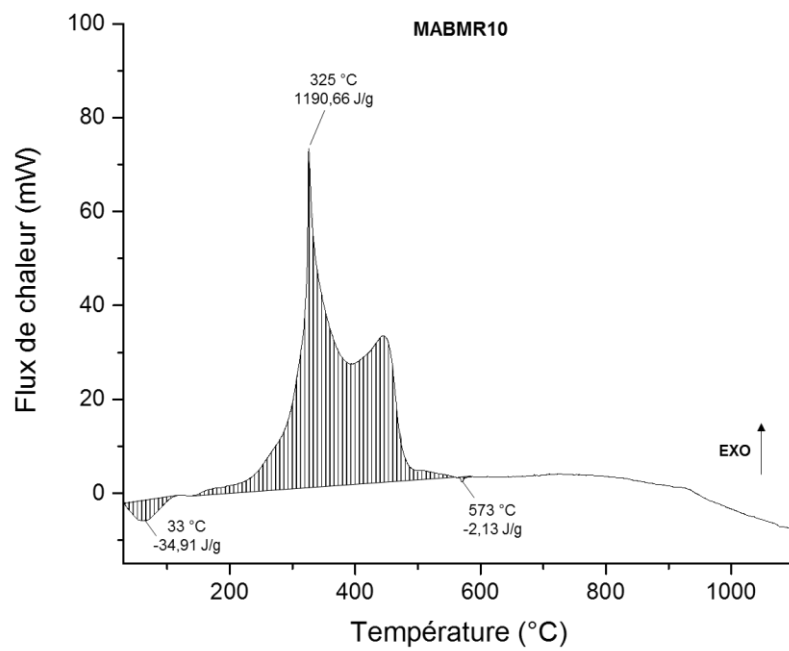
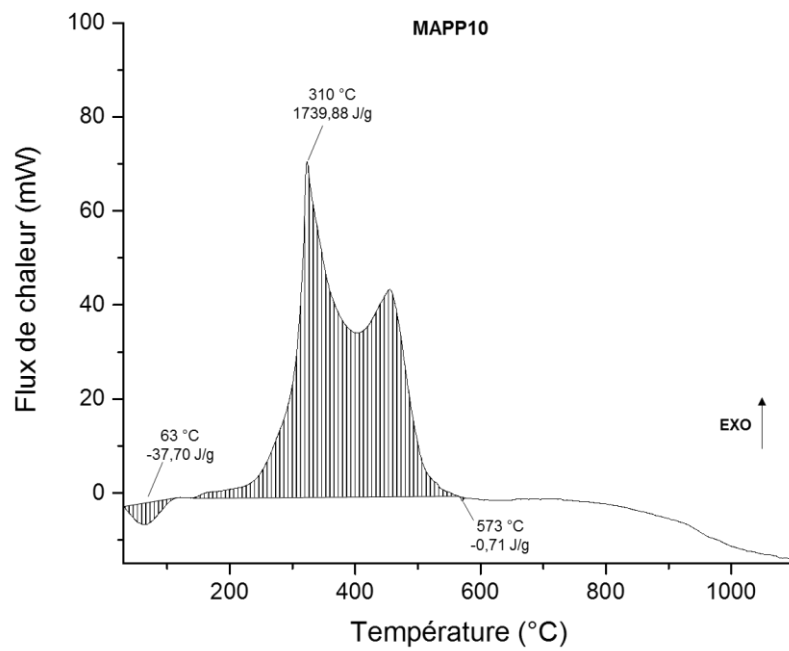
MABMR5

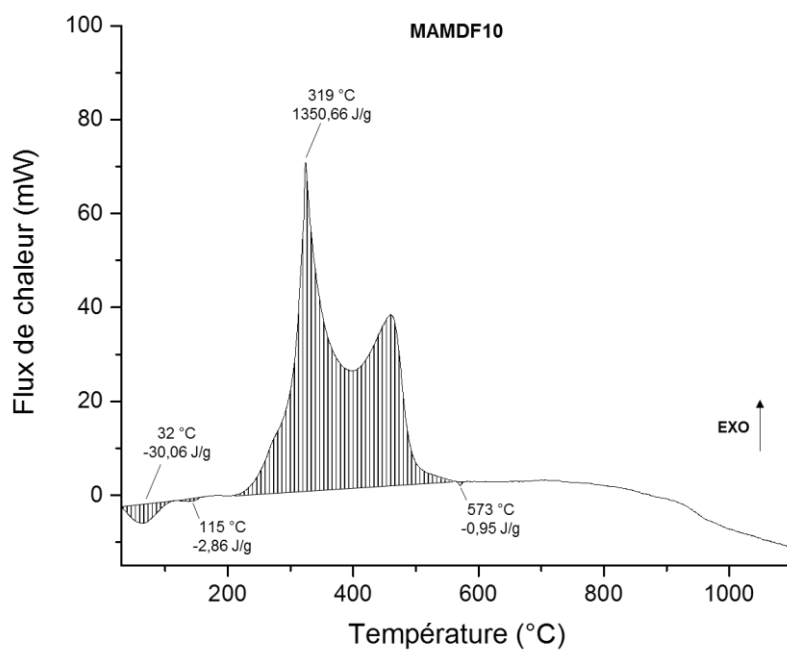
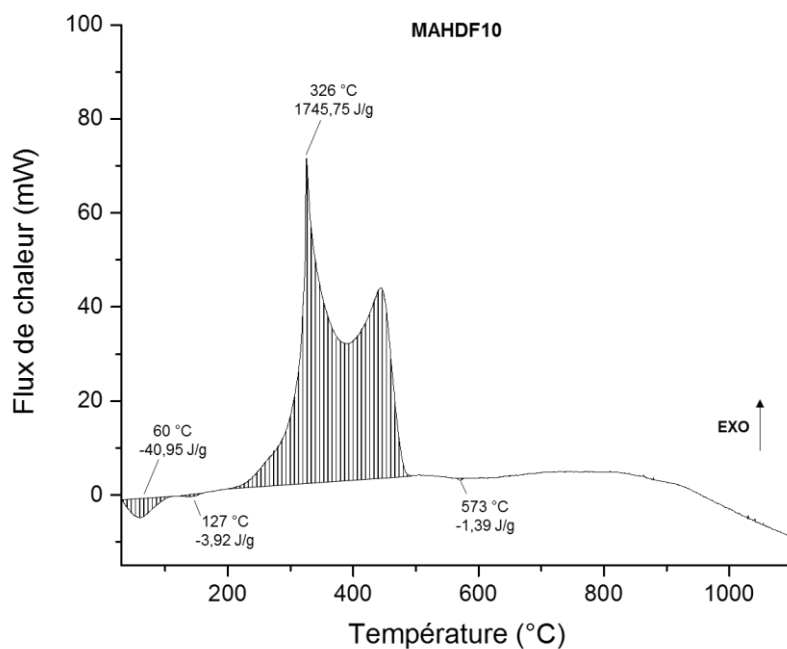


MAPP5



MAMDF5**MAHDF5**

MABMR10**MAPP10**

MAMDF10**MAHDF10**

BRITER : valorisation des déchets de bois pour l'amélioration des performances ThERmiques des BRIques de terre cuite

Devant le besoin de renforcer les actions de réduction des consommations énergétiques pour respecter la réglementation thermique RT2012 qui implique d'avoir des bâtiments économes en énergie, l'amélioration de l'isolation thermique des matériaux de construction s'impose. Le projet BRITER financé par la région Nouvelle-Aquitaine et le Tremplin Carnot MECD, s'inscrit dans ce contexte et vise à développer des briques de terre cuite incorporant des déchets de bois d'ameublement pour en faire des produits de terre cuite poreux utilisables dans la maçonnerie porteuse et dont les propriétés d'isolation thermique sont optimisées. Pour réaliser ces matériaux, les déchets d'éléments d'ameublements (DEA) ont été sélectionnés et préparés pour être incorporés en tant qu'agent porogène dans un mélange argileux (MA). L'effet de la granulométrie et du taux d'incorporation des DEA sur les propriétés thermiques et mécaniques des produits MA/DEA cuits a été évalué. L'ajout des DEA dans le MA a permis d'augmenter le taux de porosité et par conséquent d'améliorer l'isolation thermique du produit. Les résultats ont démontré que l'ajout de 10 %_m de DEA a conduit à une diminution de la conductivité thermique de 45 % par rapport au produit brut. L'incorporation des DEA dans le MA a conduit à une diminution des propriétés mécaniques. Cette diminution est directement proportionnelle au taux d'incorporation et à la granulométrie des DEA. Plus le taux d'incorporation et/ou la granulométrie sont élevés, plus la résistance mécanique est réduite. Toutefois, les valeurs des résistances mécaniques restent dans les normes des matériaux de construction en brique de terre cuite. Ce travail s'est également intéressé au bilan énergétique et l'impact environnemental liés au processus de cuisson des produits MA/DEA. Une dernière étude a porté sur le développement de matériaux poreux en terre cuite, incorporant des agents porogènes lamellaires, mis en forme par pressage, ce qui a permis d'orienter 80 % des pores créés perpendiculairement à la direction de pressage et de réduire ainsi la conductivité thermique jusqu'à 54 % par rapport au produit brut.

Mots-clés : isolation thermique, déchets de bois d'ameublement, brique poreuse de terre cuite, matériaux de construction

BRITER: reuse of wooden furniture wastes to improve thermal insulation of fired clay bricks

New regulations for the thermal requirements of buildings implies greater energy efficiency in order to decrease primary energy consumption. In this context, improving thermal insulation of building materials is necessary. The BRITER project, financed by the Nouvelle-Aquitaine region and the Carnot MECD institute, aims at developing innovative fired clay bricks, through addition of wooden furniture wastes, with low thermal conductivity and mechanical properties compatible with current norms on building materials. Wood wastes were selected and mixed as pore formers with raw clay materials MA. The effect of the size and the amount of wooden furniture wastes on the thermal and mechanical properties of the fired products was investigated. The addition of wooden furniture wastes into the clay mixture enabled a significant improvement of the thermal insulation. Results showed that addition of 10 wt.% wood wastes led to decrease by 45 % in the thermal conductivity of the material based on the clay matrix MA. The addition of wooden furniture waste also yielded decrease of the mechanical properties which can be directly related to the amount and the size. However, mechanical properties remain within the standard values of clay building materials. This project also examined for energy saving and environmental impact linked to the firing process of clay/wood wastes mixtures. The final study examined the use of lamellar pore-forming agent to develop fired clay porous materials shaped by pressing. Results showed that 80 % of pores were perpendiculary oriented to the pressing direction and thus the thermal conductivity was reduced by 54 %.

Keywords: thermal insulation, Wooden furniture wastes, Fired clay bricks, Building materials

