



THESE

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre
IMT Lille Douai et l'Université de Liège
présentée en vue d'obtenir le grade de

Docteur

en

Géosciences

et

en Sciences de l'Ingénieur et Technologie

Par

Adèle Grellier

Des fines de brique de terre cuite comme liants de substitution dans les ciments et les matériaux alcali-activés

Soutenance le 14 décembre 2020 devant le jury d'examen

Directeur de thèse : Pr. David Bulteel, IMT Lille Douai
Directeur de thèse : Pr. Luc Courard, Université de Liège
Rapporteur : Pr. Stéphanie Staquet, Université Libre de Bruxelles
Rapporteur : MdC-HDR. Cécile Diliberto, Université de Lorraine
Examineur : Pr. Dimitri Deneele, Université Gustave Eiffel
Examineur : Pr. Boyan Mihaylov, Université de Liège
Examineur : Pr. Sébastien Remond, Université d'Orléans
Examineur : Dr. Zengfeng Zhao, Université de Liège

Laboratoires : CERI Matériaux et Procédés de l'IMT Lille Douai et Laboratoire des Matériaux de Construction de l'Université de Liège

Ecoles doctorales : SMRE 104 (IMT Lille Douai : GEPO) et Collège doctoral en Architecture, Génie civil et Géologie

Résumé

L'industrie de la construction produit aujourd'hui une quantité énorme de déchets, plus particulièrement lors de la déconstruction et la démolition de bâtiments. La brique, objet de notre étude, représente une part importante de ces déchets inertes dans certaines régions comme le Nord de la France et la Belgique. Le recyclage des briques est déjà réalisé sous forme de granulats utilisés notamment dans les remblais routiers. Mais cela constitue ce que l'on appelle une opération de « downcycling ». La voie investiguée est une valorisation à plus forte valeur ajoutée via l'élaboration de liants hydrauliques mixtes à base de fines de brique, pour lesquelles il n'existe pas de recyclage à l'heure actuelle.

La première voie de valorisation est l'élaboration d'un ciment composé Portland à base de fines de brique de référence avec trois granulométries ($D_{50} = 3 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ et $180 \mu\text{m}$) d'une part et de fines issues de chantier de démolition ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$) d'autre part. La deuxième voie de valorisation est l'utilisation de matériaux alcali-activés, avec substitution de laitier de haut-fourneau (GGBFS) par des fines de brique de granulométrie $D_{50} = 20 \mu\text{m}$.

L'objectif de l'étude est de comprendre l'impact de l'incorporation de fines de brique dans ces deux liants, sur base d'une caractérisation chimique, physique et mécanique des liants formulés au cours du temps. La valorisation dans un ciment est concluante avec des taux de substitution jusqu'à 20 %. Les performances du matériau ainsi formulé sont équivalentes à celles du ciment contrôle. Pour les matériaux alcali-activés, il est démontré que les fines de brique peuvent être un précurseur équivalent au GGBFS et permettent d'atteindre des performances mécaniques équivalentes au contrôle jusqu'à 50 % de substitution. Sous certaines conditions de concentration en solution alcali-activatrice, l'apport de 30 % de fines de brique peut améliorer grandement le temps d'ouvrabilité. Ceci entraîne certes une diminution des performances mécaniques mais elles restent toutefois conformes aux besoins de la construction.

Abstract

The construction industry today produces an enormous amount of waste, especially during the deconstruction and demolition of buildings. Terracotta brick, which is the subject of our study, represents a significant part of this inert waste in some regions. The recycling of bricks is already carried out in the form of aggregates used for example in road embankments. But this constitutes what is called a "downcycling" operation. The investigated way is a valorization with higher added value via the elaboration of mixed hydraulic binders based on brick fines which are not presently recycled.

The first way of valorization is the substitution of Portland cement composite based with reference brick fines with three granulometries ($D_{50} = 3 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ and $180 \mu\text{m}$) on one hand and fines brick from demolition sites ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$) on the other hand. The second valorization way is their use in alkali-activated materials, by means of substitution of blast furnace slag (GGBFS) by brick fines with a grain size $D_{50} = 20 \mu\text{m}$.

The objective of the study is to understand the impact of the incorporation of brick fines in these two binders. The approach is a chemical, physical and mechanical characterization over time of the new binders. Valorization in cement is conclusive when substitution rates up to 20%: the performance of the material is equivalent to that of the control cement. For alkali-activated materials, it is shown that brick fines can be a precursor equivalent to GGBFS and thus lead to mechanical performances equivalent to control even up to 50% substitution rate in brick fines. Under certain conditions of alkali-activated solution concentration, the addition of 30% brick fines can greatly improve workability time. This actually leads to a decrease in mechanical performances, but it is still in accordance with the construction needs.

Remerciements

J'aimerais remercier les membres du projet Interreg Valdem. Le financement de cette thèse n'aurait pu se faire sans ce projet qui m'a permis de travailler sereinement durant les trois années. Cette thèse s'intègre dans ce projet collaboratif entre plusieurs entreprises et laboratoires du nord de la France et de la Belgique. Et notamment les deux laboratoires dans lesquels j'ai pu travailler l'IMT Lille Douai et l'Université de Liège.

Je tiens également à remercier mes deux rapporteurs de thèse, Stéphanie Staquet et Cécile Diliberto d'avoir accepté de rapporter ce mémoire. J'étais honorée que, Boyan Mihaylov, Dimitri Deneele, Sébastien Remond et Zengfeng Zhao fassent parti des membres du jury.

J'aimerais remercier particulièrement mes deux directeurs de thèse, David Bulteel et Luc Courard. Merci, à tous les deux de m'avoir accueilli dans les deux laboratoires et de m'avoir fait découvrir le métier de chercheur. Ces trois années de thèse à vos côtés ont été très enrichissantes d'un point de vue personnel et professionnel.

Je désire aussi remercier les deux équipes de l'IMT et de ULiège de leur accueil et leur support moral et intellectuel tout au long de mon travail. Un grand merci à Guillaume Potier, Johanna Caboche, Frédéric Michel, Monique Denotte, Amaury Daras pour leur aide, leurs conseils ainsi que toutes les manip réalisées (oui, tous les résultats seront analysés et publiés !).

J'ai pu naviguer entre deux laboratoires et à chaque fois rencontrer des personnes formidables, Karim, Charlotte, Tristan, Mathilde, Reine, Estelle, Marion, Adoum, Philibert, Morino, Maxime, Bonne route à vous et bonne recherche.

J'aimerais remercier ma famille et mes amis, même si vous n'avez pas toujours su ce que je faisais de mes journées, vous avez toujours été curieux de comprendre et vous m'avez soutenu.

Un merci plus particulier à ma maman et JF pour la relecture, vous avez pu avoir un aperçu de mon travail.

À mes deux sœurs Pauline et Chloé, je ne vous le dis pas assez, mais je vous aime, merci pour cette relation de confiance que nous partageons.

Un grand merci à celui qui partage ma vie, Fernand. Nous avons commencé cette aventure ensemble, merci d'avoir compris et de m'avoir soutenu.

Aux trois autres amours de ma vie, Carole, Marie, Marion, je vous aime toujours autant. Je n'ai plus d'excuses pour ne pas venir vous voir. Il faut rattraper le temps et toutes ces histoires que l'on ne s'ait pas raconté.

Aux Lazyamis, Quentin, Clémence, Lise, Doud, Yohan, Clément, Buf, Lucas, Pauline et les autres, les soirées avec vous ont été un véritable bol d'air, merci.

En mémoire de mon père qui n'aura pas vu la fin de ce travail, mais qui a toujours su me soutenir dans tous mes choix de vie. Merci à lui d'avoir été le meilleur des papas.

À mon Papounet.

Sommaire

Résumé	2
Remerciements.....	3
Sommaire.....	6
Table des Figures	11
Table des Tableaux.....	14
Introduction générale	16
I. État de l'art.....	20
I.1. Contexte et problématique de l'étude.....	21
I.2. Définition des matériaux utilisés dans l'étude	23
I.2.1. Brique de terre cuite.....	23
I.2.1.1. Processus de fabrication des briques	23
I.2.1.2. Composition et propriétés des briques.....	25
a. Cuisson des briques.....	27
b. Activité pouzzolanique.....	29
I.2.2. Ciment	30
I.2.2.1. Fabrication du ciment.....	30
I.2.2.2. Hydratation du ciment.....	32
I.2.2.3. Réaction pouzzolanique	34
I.2.3. Matériaux alcali-activés.....	35
I.2.3.1. Réaction d'alcali-activation	37
I.2.3.2. Paramètres influençant l'alcali-activation	38
I.3. Valorisation des briques existantes.....	40
I.3.1. Recyclage et valorisation des briques sous forme de gravillons/sable.....	40
I.3.1.1. Conséquences sur les propriétés à l'état frais	41
I.3.1.2. Conséquences sur les propriétés à l'état durci	42

I.3.2.	Recyclage et valorisation des briques sous forme de fines	44
I.3.2.1.	Substitution du ciment	44
I.3.2.2.	Matériaux alcali-activés	46
I.3.3.	Bilan de la valorisation des briques	48
I.4.	Conclusions	49
I.5.	Méthodologie de travail.....	50
I.5.1.	Présentation des matériaux et des méthodes	51
I.5.2.	Valorisation des fines de brique dans la voie cimentaire	51
I.5.3.	Valorisation des fines de brique dans la voie alcali-activée.....	51
II.	Matériaux et méthodes.....	54
II.1.	Méthodes de caractérisation	55
II.1.1.	Caractérisation des matériaux	55
II.1.1.1.	Masse volumique absolue : pycnomètre à hélium	55
II.1.1.2.	Absorption d'eau des fines.....	55
II.1.1.3.	Surface spécifique en BET	56
II.1.1.4.	Granulométrie : granulométrie laser	56
II.1.1.5.	Minéralogie : diffraction des rayons X.....	56
II.1.1.6.	Composition chimique : fluorescence X.....	57
II.1.1.7.	Activité pouzzolanique : essai Chapelle modifié	57
II.1.2.	Méthodes de caractérisation des formulations à l'état frais	58
II.1.2.1.	Tests d'étalement	58
II.1.2.2.	Essais de temps de prise	59
II.1.2.3.	Essais calorimétriques.....	59
II.1.3.	Méthodes de caractérisation des formulations à l'état durci.....	60
II.1.3.1.	Résistance en compression.....	60
II.1.3.2.	Porosimétrie et distribution poreuse (MIP)	60
II.1.3.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	61

II.2. Matériaux	63
II.2.1. Ciment CEM I 52.5 N.....	63
II.2.1.1. Caractérisation chimique	63
II.2.1.2. Caractérisation minéralogique.....	63
II.2.1.3. Caractérisation physique.....	64
II.2.2. Laitier granulé de haut fourneau moulu (GGBFS).....	64
II.2.2.1. Caractéristiques chimiques	65
II.2.2.2. Caractéristiques minéralogiques.....	65
II.2.2.3. Caractéristiques physiques.....	65
II.2.3. Solution alcali-activatrice.....	66
II.2.4. Fines de brique.....	66
II.2.4.1. Préparation des fines de brique.....	67
a. Briques de référence.....	67
b. Briques anciennes.....	68
II.2.4.2. Caractérisation des fines de brique.....	70
a. Composition chimique	70
b. Composition minéralogique.....	70
c. Propriétés physiques	74
d. Activité pouzzolanique.....	76
II.2.5. Analyse de l'impact environnemental.....	77
II.2.6. Formulations testées avec les liants hydrauliques	78
II.2.6.1. Voie cimentaire.....	78
II.2.6.2. Voie alcali-activée.....	80
a. Préparation de la solution alcali-activatrice.....	81
b. Formulations.....	81
II.3. Conclusions	83
III. Valorisation dans la voie cimentaire.....	85

III.1.	Essais avec les fines de brique de référence	86
III.1.1.	Caractérisation à l'état frais	86
III.1.1.1.	Essais d'étalement.....	86
III.1.1.2.	Essais de temps de prise	89
III.1.1.3.	Essais calorimétriques.....	90
III.1.2.	Caractérisation à l'état durci	92
III.1.2.1.	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	92
III.1.2.2.	Analyses porosimétriques.....	95
III.1.2.3.	Essais de résistances en compression.....	98
III.1.3.	Bilan de l'addition des trois types de granulométrie de fines	103
III.2.	Essais avec les briques anciennes	105
III.2.1.	Caractérisation à l'état frais	105
III.2.1.1.	Essais d'étalement.....	105
III.2.1.2.	Essais de temps de prise	106
III.2.2.	Caractérisation à l'état durci	107
III.2.2.1.	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	107
III.2.2.2.	Analyses porosimétriques (MIP).....	109
III.2.2.3.	Résistance en compression.....	111
III.2.3.	Bilan de l'addition des fines de brique ancienne	113
III.3.	Conclusions	115
IV.	Valorisation dans la voie alcali-activée	118
IV.1.	Mélanges alcali-activés à base de fines de brique de référence	119
IV.1.1.	Comportement à l'état frais.....	119
IV.1.1.1.	Temps de prise	119
IV.1.1.2.	Étalement.....	120
IV.1.1.3.	Calorimétrie.....	123
IV.1.2.	Comportement à l'état durci	124

IV.1.2.1.	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	125
IV.1.2.2.	Analyses porosimétriques (MIP).....	127
IV.1.2.3.	Résistance en compression.....	129
IV.2.	Conclusions	132
	Conclusion générale.....	136
	Perspectives.....	140
	Références	141
	Annexes	151
	Résumé	161

Table des Figures

Figure I-1 Stockage de gravats composés de béton, de briques et de tuiles.	22
Figure I-2 Schéma de fabrication des briques (Brique.org).....	24
Figure I-3 Modèles de briques : pleine, creuse et réfractaire.....	24
Figure I-4 Structure en feuillet d'un minérale argileux.	25
Figure I-5 Transformation minéralogique des argiles lors de la cuisson.....	28
Figure I-6 Diagramme de Keil avec ajout du matériau brique.....	30
Figure I-7 Courbe calorimétrique du ciment Portland représentant les phases d'hydratation [40].	34
Figure I-8 Classification des liants hydrauliques [46].....	36
Figure I-9 Schéma des réactions de géopolymérisation et d'alcali-activation [61].....	38
Figure I-10 Schéma des différentes parties d'une chaussée avec remblai.....	40
Figure I-11 Effet des agrégats de brique sur l'affaissement [75].....	42
Figure I-12 Utilisation des agrégats de brique à différents taux de substitution et résistance en compression.....	43
Figure I-13 Utilisation des fines de brique à différents taux de substitution et résistance en compression [80].....	46
Figure I-14 Méthodologie de travail.....	50
Figure II-1 Schéma d'expérimentation de l'essai Chapelle modifié.....	58
Figure II-2 Cône utilisé pour les essais d'étalement.	58
Figure II-3 Diffractogramme du ciment Portland CEM I 52.5 N.....	64
Figure II-4 Diffractogramme du laitier granulé de haut fourneau moulu (GGBFS).....	65
Figure II-5 Bloc de brique de référence.	67
Figure II-6 Protocole de préparation des fines de brique.....	68
Figure II-7 Briques anciennes, lot 2.	69
Figure II-8 Diffractogrammes des fines de brique de référence 1 et 2.....	71
Figure II-9 Diffractogrammes des briques anciennes et référence.....	73
Figure II-10 Granulométrie des liants (ciment et GGBFS) et des fines de brique de référence.	75
Figure III-1 Eprouvettes des formulations à base de fines B2.....	85
Figure III-2 Essai d'étalement avec augmentation des taux de substitution en fines de brique B2.1.....	87

Figure III-3 Essais d'étalement : comparaison entre les lots B2.1 et B2.2.	87
Figure III-4 Essais d'étalement : comparaison entre les 3 fines de référence (B1, B2 et B3).	88
Figure III-5 Temps de prise pour les mélanges avec les trois granulométries de fines de brique.	89
Figure III-6 Essais calorimétriques sur ciment de contrôle et ciments composés avec les fines B2.	90
Figure III-7 Essais calorimétriques : comparaison entre le type de fines B1 et B2.	91
Figure III-8 Courbes différentielles (DTG) issues des échantillons B2-20% et contrôle à 28 jours.	92
Figure III-9 Quantification de la Portlandite par rapport à la masse de fines sur les mélanges à différentes échéances.	93
Figure III-10 Quantification de la Portlandite par rapport à la quantité de ciment dans les mélanges à différentes échéances.	94
Figure III-11 Evolution de la porosité totale au cours du temps.	96
Figure III-12 Analyses MIP pour les mélanges B1, B2 et B3 à 1, 7, 28 et 90 jours.	98
Figure III-13 Essais en compression sur les fines de type B2.1 avec des taux de substitutions de 0 à 90 %.	99
Figure III-14 Essais de résistance en compression sur les formulations avec les trois types de fines : B1, B2 et B3.	100
Figure III-15 Indice d'activité pour les trois types de fines de brique de référence en fonction du temps.	102
Figure III-16 Etalement pour les formulations BA1 et BA3.	106
Figure III-17 Temps de prise pour les échantillons BA1 et BA3.	106
Figure III-18 Analyses thermogravimétriques (DTG) des formulations BA1 et BA3 20% à 90 jours.	107
Figure III-19 Quantification de Portlandite par rapport à la masse de l'échantillon dans les mélanges à différentes échéances.	108
Figure III-20 Quantification de la Portlandite pour les formulations BA1 et BA3.	109
Figure III-21 Porosité totale des mélanges BA1 et BA3 à 1 et 90 jours.	110
Figure III-22 Distribution porale à 1 et 90 jours des mélanges BA1 et BA3.	111
Figure III-23 Résistance en compression pour les formulations BA1 et BA3.	112

Figure III-24 Indice d'activité pour les essais avec les fines de briques ancienne comparés avec les fines de brique de référence B2.2.....	113
Figure IV-1 Eprouvettes des formulations BL et BLM.	118
Figure IV-2 Temps de prise sur les matériaux alcali-activés.....	120
Figure IV-3 Etalement sur des mélanges BL et BLM en fonction du taux de fines de brique.....	121
Figure IV-4 Etalement dans le temps sur les deux types de formulations BL et BLM.....	122
Figure IV-5 Flux de chaleur dégagée sur les 6 premiers jours sur les 4 mélanges.	123
Figure IV-6 Analyses thermogravimétriques des échantillons à 7 et 90 jours.....	125
Figure IV-7 Distribution porale des échantillons à 7 et 90 jours.....	128
Figure IV-8 Résistance en compression en fonction du temps pour les mélanges BL et BLM.....	130

Table des Tableaux

Tableau I-1 Composition minéralogique du cru du clinker.	30
Tableau I-2 Composition générale d'un clinker.	32
Tableau II-1 Pourcentage d'oxydes dans le ciment Portland CEM I 52.5 N.....	63
Tableau II-2 Caractéristiques physiques des liants hydrauliques : ciment et GGBFS.....	64
Tableau II-3 Répartition des oxydes dans le GGBFS.....	65
Tableau II-4 Pourcentage d'oxyde des briques de référence et anciennes (lots 1, 2 et 3) obtenu par fluorescence X.....	70
Tableau II-5 Identification des phases minérales dans les fines de brique de référence et les lots 1 ; 2.1 ; 2.3 ; 3 des briques anciennes.	72
Tableau II-6 Caractéristiques physiques de fines de brique de référence (B1 ; B2 ; B3) et ancienne (lot 1 et 3).....	76
Tableau II-7 Pouzzolanité des fines de brique.....	77
Tableau II-8 Emission de carbone et énergie consommée lors de la fabrication des matériaux.....	77
Tableau II-9 Formulations des pâtes cimentaires à base de fines de brique.	79
Tableau II-10 Dénomination des échantillons.	80
Tableau II-11 Formulations testées dans la voie alcali-activée.....	82
Tableau IV-1 Perte de masse (%) des échantillons BL/BLM-10/50% à 7 et 90 jours. ...	126
Tableau IV-2 Porosité totale pour les échantillons à 7 et 90 jours.	128

Introduction générale

Un problème majeur auquel le secteur de l'industrie de la construction doit faire face est celui du recyclage et du stockage des déchets de démolition et déconstruction (C&DW, *Construction and Demolition Waste*). La production de déchets est en augmentation : en Europe, 850 millions de tonnes de déchets sont produits par an. L'accumulation de ces déchets a un coût et les centres de stockage sont surchargés.

Des directives européennes ont été établies au cours des dernières années dans le but de recycler et de valoriser les C&DW. Pour diminuer l'empreinte écologique des constructions et limiter l'appauvrissement en ressources naturelles, le recyclage est une des solutions choisies.

L'essor de l'économie circulaire permet la mise en place d'une définition des termes techniques : réemploi, réutilisation et recyclage. Le réemploi, c'est utiliser à nouveau le déchet dans son usage initial. La réutilisation, c'est l'utilisation du déchet, mais dans une application différente de son usage initial. Le recyclage est défini comme l'utilisation de la matière première issue d'un déchet pour fabriquer un nouvel objet. On peut y ajouter la valorisation qui est de donner une valeur ajoutée au déchet (upcycling) en récupérant l'énergie qu'il contient.

Le projet d'étude s'inscrit dans le cadre du projet européen Interreg France-Wallonie-Vlaanderen Valdem (Solutions intégrées de VALorisation des flux 'Matériaux' issus de la DEMolition : Approche transfrontalière vers une économie circulaire). Ce projet transfrontalier entre le nord de la France et la Belgique, vise à favoriser la valorisation par la réutilisation et le recyclage de déchets de déconstruction en soutien aux entreprises du secteur.

Le flux de matériau étudié dans la thèse est celui de la brique. Ce matériau est utilisé en partie dans la construction à la fin du XIX^{ème} et au cours du XX^{ème} siècle. Certaines de ces constructions sont aujourd'hui démolies et les briques sont stockées sous forme de déchets inertes. Les briques représentent seulement une partie des déchets récupérés par les centres de tri, mais il faut tenter de les valoriser. Elles peuvent être réutilisées directement dans une nouvelle construction si elles sont conformes aux prescriptions techniques spécifiques. Mais les briques qui sont généralement en mauvais état sont le

plus souvent stockées ou utilisées sous forme de sables ou granulats pour des remblais dans le domaine des infrastructures routières. Cette réutilisation comme matériau de comblement est une valorisation à faible valeur ajoutée.

Dans cette étude, le but est d'établir une valorisation des briques à plus haute valeur ajoutée. L'orientation choisie est l'élaboration de liants hydrauliques. Les briques seront utilisées sous forme de fines, dans un usage détourné du matériau initial, et l'objectif est de mettre en évidence leurs qualités potentielles de liant, ce qui permettrait d'apporter une valeur ajoutée au matériau. La provenance de ces fines est liée dans un premier temps au flux des matériaux fabriqués lors des différents processus de production des sables et granulats. Les étapes de concassage et broyage entraînent la production d'une petite quantité de fines qui est pour l'heure non valorisée. Les volumes étant insuffisants pour pouvoir utiliser les fines comme addition dans des liants hydrauliques, les granulats de brique devront donc être préparés spécifiquement et caractérisés. La fabrication du déchet de brique sous forme de fines entraîne des coûts économiques et énergétiques de préparation qui pourraient être compensés par l'obtention de liants hydrauliques avec les performances requises pour le génie civil tout en minimisant l'emploi de clinker qui a un fort impact CO₂ ou encore réduire l'utilisation de laitier de haut fourneau dont les approvisionnements seront de plus en plus tendus à l'avenir.

Des études antérieures ont montré un potentiel pour la valorisation des briques sous différentes formes (sables ou fines) dans des liants hydrauliques. Notre objectif est d'étudier l'effet de la finesse de broyage ainsi que les interactions physico-chimiques des fines de brique avec des liants hydrauliques. Ainsi, deux voies seront exposées pour la valorisation des fines de brique dans des liants hydrauliques : la voie cimentaire d'une part et la voie des matériaux alcali-activés d'autre part.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les matériaux utilisés : briques, ciment Portland et matériau alcali-activé. Les réactions hydrauliques que sont la réaction d'hydratation et la réaction d'alcali-activation, sur lesquelles les fines de brique peuvent avoir un impact, sont définies. Par la suite, un référencement des études existantes sur la valorisation du matériau brique principalement sous forme de sable ou de fines dans la voie cimentaire comme dans la voie alcali-activée est réalisé. Pour finir, la méthodologie de l'étude est décrite.

Le second chapitre concerne les matériaux et méthodes. Toutes les techniques de caractérisation et les expérimentations réalisées au cours de l'étude sont décrites. Le protocole de préparation des fines de brique est décrit. Le travail de thèse est basé dans un premier temps sur l'étude de briques neuves servant de matériau de référence. Trois types de fines sont préparés, avec trois granulométries différentes pour comprendre l'effet de la finesse sur les réactions hydrauliques. Par la suite, des briques anciennes sont caractérisées et mélangées au liant cimentaire pour tenter de valoriser cette ressource issue de la déconstruction.

Pour la valorisation dans les liants hydrauliques, le choix est fait de travailler sur pâtes et non sur mortiers ou bétons. Cette option permet de se concentrer sur l'impact direct des fines sur le liant hydraulique. Les techniques de caractérisation ainsi que le protocole d'expérimentation sont identiques pour les deux voies de valorisation : cimentaire et matériau alcali-activé. Les formulations des mélanges sont caractérisées à l'état frais (étalement, temps de prise, calorimétrie) puis à l'état durci (résistance mécanique, analyses porosimétrique et thermogravimétrique).

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus lors de l'élaboration de ciments composés Portland à base de différentes fines de brique (de référence et anciennes). Différentes formulations sur des pâtes cimentaires avec un taux de substitution allant de 0 à 90 % sont investiguées. L'impact des fines de brique sur la réaction d'hydratation et les propriétés des mélanges est analysé.

Le quatrième chapitre est tourné vers les résultats obtenus sur la valorisation des fines de brique dans un matériau alcali-activé, avec comme précurseur le laitier de haut-fourneau. Pour le mélange alcali-activé, c'est la fine de brique de référence avec la granulométrie la plus proche du laitier qui est étudiée. Tout comme pour la voie cimentaire, des pâtes sont formulées avec des taux de substitution en fines jusqu'à 50 %. Là encore, l'impact des fines de brique sur la réaction d'alcali-activation et les propriétés des mélanges sont analysés.

Pour conclure, une synthèse sur la valorisation potentielle des fines de brique dans les voies cimentaires et matériaux alcali-activés est présentée, ainsi que les perspectives envisagées au vu des résultats obtenus.

I. État de l'art

Le but de l'étude est d'envisager différentes voies de valorisation des fines de brique, en particulier dans des liants hydrauliques, pour produire des matériaux durcis résistants, utilisés dans la construction.

Ce chapitre détaille le contexte de l'étude qui permet de comprendre pourquoi il est important de valoriser les matériaux issus de la déconstruction et de la démolition. Par la suite, une description du matériau à valoriser est fournie. La connaissance des propriétés et des caractéristiques des briques est essentielle pour comprendre les phénomènes qui se produisent lorsque les fines sont utilisées en mélange avec les liants hydrauliques.

Dans l'étude, deux voies de valorisation des fines de brique sont investiguées. La première consiste en la substitution partielle du ciment Portland par les fines, créant ainsi un ciment composé. La seconde passe par l'élaboration de matériau alcali-activé à base de laitier de haut-fourneau moulu (GGBFS : Ground Granulated Blast Furnace Slag) substitué par les fines de brique. Un point est donc fait sur les travaux antérieurs dans ce domaine. Sur la base de cet état de l'art, la méthodologie employée dans ses travaux de thèse est présentée.

I.1. Contexte et problématique de l'étude

Une des problématiques majeures de l'industrie du bâtiment et des travaux publics est la gestion des déchets issus de la déconstruction et de la démolition (C&DW). La valorisation des C&DW permettrait de répondre à deux autres problématiques environnementales et économiques que sont la diminution des ressources naturelles et le rejet de CO₂ produit lors de la fabrication du clinker, notamment. Pour favoriser la valorisation des C&DW, l'Europe a émis une directive qui demande aux pays membres de recycler ou valoriser 70 % des C&DW d'ici 2020 [1].

Le secteur de la construction a mis en place différentes méthodes pour essayer de tenir cet objectif et le flux des C&DW est défini par trois types de catégories de déchets [2-4] :

- déchets inertes : déchets qui ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne détériorent pas l'environnement. Ce sont principalement des déchets minéraux valorisables.
- déchets non inertes, non dangereux : déchets recyclables, organiques, en mélange ou combustibles, valorisables après traitement adéquat.
- déchets dangereux : déchets présentant un risque pour la population et l'environnement, non valorisables.

Plus de 80 % des C&DW sont considérés comme des déchets inertes (béton, briques, tuiles, céramiques, verres). Cette catégorie de déchets est constituée de déchets recyclables à plus forte valeur ajoutée.

L'étude envisagée se focalise sur deux pays et, plus particulièrement, le Nord de la France et la Belgique. Ces deux pays suivent bien entendu la directive de 2008 et mettent en place des lois et des aides pour les entreprises du secteur.

En 2008, la France produisait 247 Mt de C&DW, dont 238 Mt de déchets inertes [5]. Seulement 32 % de ces déchets sont recyclés ou réemployés et la grande majorité est enfouie ou stockée sans valorisation (Figure I.1).

En 2012, la Belgique a produit 7 Mt de C&DW, soit une baisse de 23 % par rapport à 2010. La particularité de la Belgique est sa division en trois régions autonomes : Bruxelles, la Flandre et la Wallonie. Au niveau de la mise en place de la directive, les chiffres varient en fonction des régions. La Wallonie et Bruxelles suivent et vont au-delà de la directive européenne : 80 % pour la région de Bruxelles et 85 % de déchets valorisés en Wallonie

[6]. En Flandre, le recyclage des flux est différencié selon la minéralogie et la taille : 95 % de la fraction pierreuse et 50 % de la fraction sable est recyclée ou réutilisée.



Figure I-1 Stockage de gravats composés de béton, de briques et de tuiles.

Notre étude se focalise sur un flux de déchets particulier, les briques. En France, ce flux représente environ 2 % des C&DW. Comme indiqué dans la théorie des 3R (*Reduce, Reuse, Recycle*), le réemploi doit être favorisé avant le recyclage. C'est le cas pour la brique qui peut être réemployée aisément si elle est en bon état. Les briques peuvent également être utilisées sous forme de granulats principalement dans le secteur routier, pour les remblais. Ce travail vise à valoriser la fraction fine, pour laquelle il n'existe aujourd'hui aucune possibilité de recyclage.

I.2. Définition des matériaux utilisés dans l'étude

I.2.1. Brique de terre cuite

La brique est un élément de construction de forme parallélépipédique. Il existe deux types de briques [7,8].

- la brique crue est le résultat d'un moulage et du séchage de la terre argileuse.
- la brique cuite est issue d'un processus de cuisson d'une terre argileuse.

Dans les régions où se concentre l'étude, la brique de terre cuite est un matériau couramment utilisé depuis la fin du XIX^{ème} siècle dans les constructions [9]. Le sol riche en argile permet la fabrication des briques en terre cuite. Le processus de fabrication des terres cuites actuel est globalement identique à celui du XIX^{ème} siècle; seules les machines et les coûts énergétiques ont été adaptés en vue de réaliser un gain économique et écologique.

I.2.1.1. Processus de fabrication des briques

Le processus de fabrication des briques se déroule en plusieurs étapes décrites dans le schéma de la Figure I.2 [10,11].

Tout d'abord, la terre argileuse est extraite de la carrière. Les couches argileuses sont des couches géologiques situées dans des bassins sédimentaires. L'argile étant une roche tendre dont l'extraction se fait simplement à l'aide d'une pelleteuse.

Suite à l'extraction, la matière est homogénéisée et humidifiée. Avec cette matière première, et en fonction des conditions et des briques fabriquées, un dégraissant inerte (quartz, facilitant le séchage) ou des carbonates peuvent être ajoutés, notamment pour éviter un retrait trop important lors de la cuisson [11,12]. Enfin, le façonnage et le moulage sont réalisés et, après séchage, la cuisson à des températures allant jusqu'à 1200°C est mise en œuvre.



Figure I-2 Schéma de fabrication des briques (Brique.org).

Différents modèles de brique sont fabriqués en fonction de leurs emplois envisagés. Trois types de briques sont identifiés dans la Figure I.3 [13-15]:

- brique pleine ou de parement, c'est la brique traditionnelle. Une brique résistante et peu isolante.
- bloc creux, utilisé pour les cloisons. Il est plus léger et permet l'isolation.
- brique réfractaire, brique qui conserve et restitue la chaleur. Utilisée comme brique pour les conduits de cheminées, les fours.



Figure I-3 Modèles de briques : pleine, creuse et réfractaire.

I.2.1.2. Composition et propriétés des briques

Les propriétés des briques sont liées à la composition de la matière première utilisée qui sera transformée lors de la cuisson. Une déshydroxylation des phases lors de la cuisson à haute température entraîne une modification de la structure cristalline, avec suppression des hydroxyles.

La brique est un matériau composé de terre argileuse : celle-ci est un mélange d'argiles, de quartz, de carbonates et d'oxydes de fer. Le choix de la terre argileuse est lié aux propriétés du matériau avant et après cuisson. L'élasticité des argiles permet le façonnage et le moulage selon des formes variables. Et le réarrangement des minéraux lors de la cuisson confère aux briques une résistance mécanique et thermique importante.

La terre argileuse qui compose la matière première des briques est essentiellement composée d'argile en majorité ainsi que de quartz, de feldspath, de carbonates et d'oxydes de fer.

L'argile est l'élément majoritaire qui compose la matière première des briques. Les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates [16,17]. Ce qui rend ces minéraux spécifiques, c'est leur structure. Ils sont constitués de feuillets, tétraédriques et octaédriques, ainsi qu'un espace interstitiel (Figure I.4).

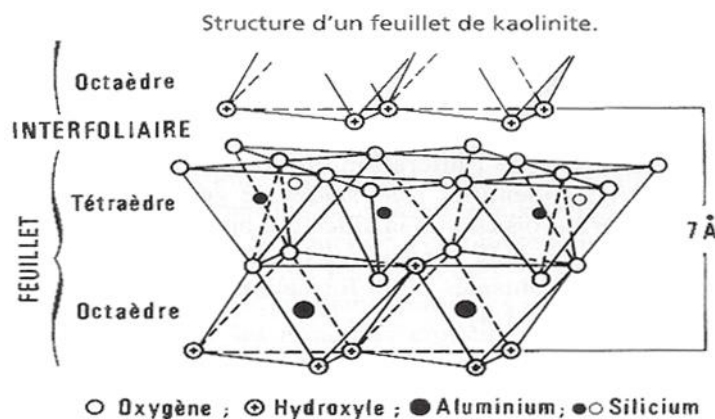


Figure I-4 Structure en feuillet d'un minérale argileux.

La formule générale d'un phyllosilicate, élément de base des argiles, est la suivante (équation 1.1) :



Couche tétraédrique / couche octaédrique / cation compensateur

Cette structure en feuillet permet un agencement cristallin complexe. Il existe trois familles d'argile classées en fonction de l'agencement des feuillets dans la structure cristalline [18,19].

- 1) T.O ou 1/1 : 1 couche de tétraèdres (T) et 1 couche d'octaèdres (O). Un exemple, la kaolinite : sans substitution, le feuillet est neutre. La distance de la surface d'un feuillet à celle du feuillet suivant est de 0,7 nm, sa formule est : $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ [20].
- 2) T.O.T ou 2/1 : 1 couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres. Un exemple, les illites : avec des substitutions foliaires, compensées électriquement par des ions K^+ en position interfoliaire. L'équidistance moléculaire est de 1 nm. Formule générale : $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al},\text{M1},\text{M2})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}$.
- 3) T.O.T.O ou 2/1/1 : un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaires, isolée dans l'espace interfoliaire. Un exemple, les chlorites : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$

La terre argileuse contient également des minéraux secondaires tels que :

- le quartz qui est le minéral le plus abondant sur terre, de formule minéralogique : SiO_2 .
- les feldspaths sont des tectosilicates composés d'aluminosilicate de sodium, potassium ou calcium, de formule : $6\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{M}_2\text{O}/\text{MO}$. Ces minéraux contribuent à la transformation de la terre argileuse lors de la cuisson. Ils sont considérés comme des éléments fondants, c'est-à-dire permettant la stabilité du matériau lors de la cuisson et la réorganisation minéralogique.
- les minéraux ferreux, en fonction de leur oxydation, sont les minéraux conférant leur coloration aux briques allant du jaune au rouge.

a. Cuisson des briques

Pour la fabrication des briques, la terre argileuse va subir une cuisson à haute température. Cette montée en température entraîne des modifications au sein de la matrice argileuse. Les argiles sont impactées à différents paliers de température [11,15,22] :

- 1) À 100 °C, déshydratation de la matière première, évaporation de l'eau libre. Perte de l'eau colloïdale.
- 2) À 200-250 °C, déshydratation, perte de l'eau interstitielle (entre les feuillets).
- 3) De 250-500/800 °C, changement de la structure argileuse, modification du réseau cristallin.
- 4) Au-delà de 800 °C, en fonction des groupes argileux, amorphisation et vitrification d'une partie du minéral.

La cuisson de l'argile entraîne une modification importante de la structure et de la minéralogie du mélange. Suite à la montée en température, il y a apparition de nouvelles phases minéralogiques amorphes. La Figure I.5 illustre des exemples de transformations subies par la kaolinite, l'illite et la smectite lors de la cuisson des terres cuites [23].

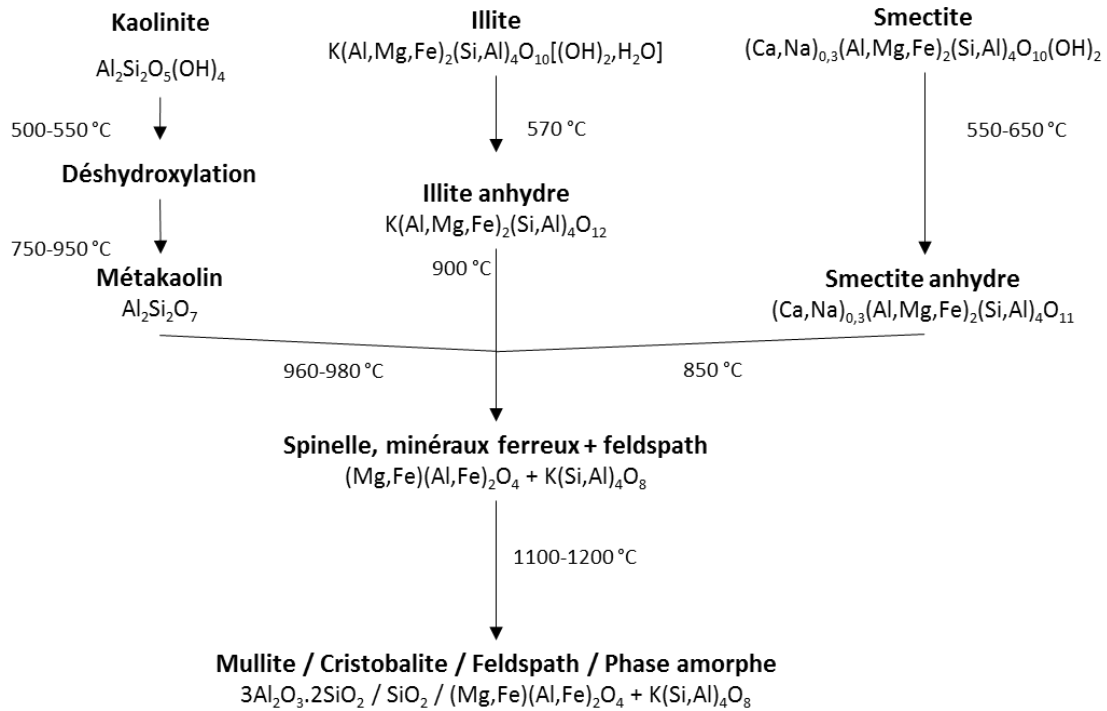


Figure I-5 Transformation minéralogique des argiles lors de la cuisson.

Ces nouvelles phases minéralogiques sont différentes en fonction de l'argile de départ. Il faut noter dans tous les cas la présence d'une forte concentration en phases siliceuse et alumineuse ainsi qu'une part de phase amorphe. La cuisson permet l'obtention d'un matériau qui répond aux exigences fonctionnelles et structurales pour la construction.

La part de phase amorphe dans les briques varie de 12 à 35 %. En fonction de la température et du temps de cuisson, la transformation minéralogique de l'argile diffère. Avec des températures supérieures à 900 °C, la phase amorphe se transforme de nouveau, donnant naissance à des minéraux plus cristallisés comme la mullite, la cristobalite [24-26]. Ces minéraux ne réagissent pas ou peu avec les hydroxydes de calcium car ils augmentent les phases cristallines du mélange. La caractérisation de la phase amorphe est importante car cette phase nourrit la réaction pouzzolanique. Cette réaction est plus faible avec des briques moins riches en phase amorphe [27,28].

La composition minéralogique des briques est donc essentiellement basée sur des minéraux comme le quartz, et autres dérivés siliceux (cristobalite, forstérite, mullite), ainsi que des minéraux alumino-silicatés comme les feldspaths (albite, microcline) [12,24]. Leur composition chimique reprend en grande majorité des silicates et des aluminates ainsi que des éléments secondaires comme le calcium et le fer.

b. Activité pouzzolanique

Dans notre étude, la brique n'est pas utilisée dans sa forme initiale mais sous forme de fines : les briques sont broyées pour obtenir un matériau de taille inférieure à 1 mm. Comme indiqué ci-dessus, la brique est un matériau essentiellement alumino-silicaté qui, sous forme de fines, peut être qualifié de matériau potentiellement pouzzolanique. Une pouzzolane est définie dans la norme ASTM C618-05 de la façon suivante : « *Les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou silico-alumineux, qui ne possèdent pas eux-mêmes de propriétés liantes, mais qui sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes* », [29]. Les briques peuvent aussi être caractérisées par leur quantité d'oxydes [30], $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 (+ \text{CaO}_2) \geq 70 \%$, qui les inclut dans les pouzzolanes et en partie dans les verres en fonction de la quantité de phase amorphe. Sur base de la teneur en 3 oxydes principaux, les matériaux réactifs – hydrauliques et pouzzolaniques – sont classés sur le diagramme triangulaire de Keil (Figure I.6).

Un matériau pouzzolanique va, en présence d'eau, se combiner avec la chaux pour former des hydrates types C-S-H_{pouzzolanique} qui contribuent aux performances et à la durabilité des liants réalisés. Les C-S-H_{pouzzolaniques} se différencient des C-S-H produits par l'hydratation du ciment par leur rapport Ca/Si plus faible [31]. Cette propriété est essentielle à déterminer pour envisager l'utilisation des fines de brique sous forme de substitut dans les mélanges hydrauliques.

La pouzzolanité et la finesse sont dès lors considérées comme les paramètres permettant de caractériser l'activité des fines de brique lorsqu'elles sont utilisées dans des mélanges hydrauliques [26,32].

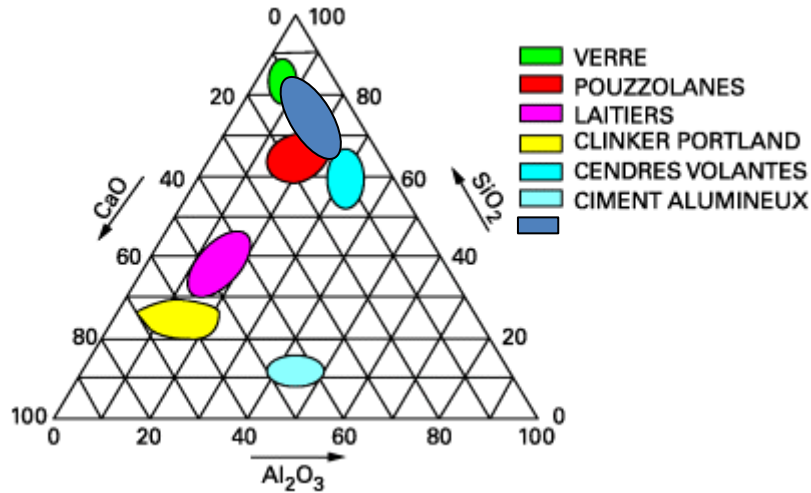


Figure I-6 Diagramme de Keil avec ajout du matériau brique.

I.2.2. Ciment

Le ciment est un liant hydraulique : c'est un matériau qui durcit quand il est en mélange avec de l'eau. Différents types de ciments sont définis dans la norme NF EN 197-1 [33] en fonction de leur composition.

I.2.2.1. Fabrication du ciment

La fabrication du ciment est réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, il faut caractériser les matières premières utilisées pour obtenir un ciment. Le ciment est composé principalement de clinker. Le clinker est obtenu par la cuisson d'un mélange de différents oxydes en proportions précises. La composition du cru est décrite dans le Tableau I.1 : il est composé de 80 % de calcaire (carbonates de calcium, CaCO₃) et de 20 % de silice, d'alumine et d'oxyde de fer.

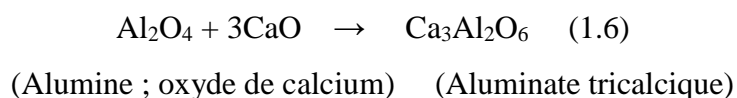
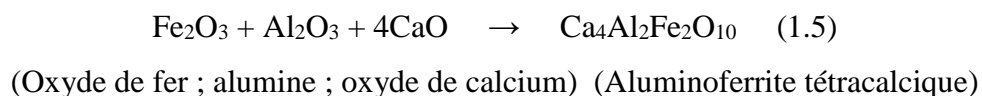
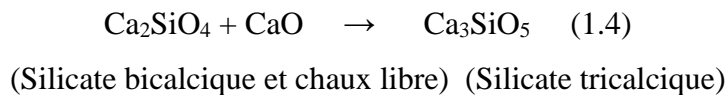
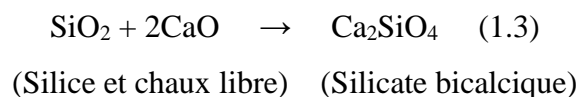
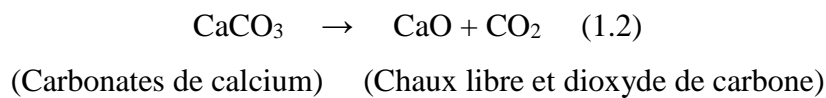
Tableau I-1 Composition minéralogique du cru du clinker.

Composants du cru	Proportions
Carbonate de calcium (CaCO ₃)	77-83 %
Silice (SiO ₂)	13-14 %
Alumine (Al ₂ O ₃)	2-4 %
Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃)	1,5-3 %

Les étapes de fabrication du ciment [34,35] comprennent :

- 1) Extraction, concassage et broyage des matières premières extraites des carrières (calcaires et argiles).
- 2) Préparation du cru : mélange des matières finement broyées. Quatre techniques sont utilisées pour fabriquer le cru.
 - a. La voie sèche qui consiste à préparer le cru sous forme de poudre, (technique la plus couramment utilisée).
 - b. La voie semi-sèche.
 - c. La voie semi-humide.
 - d. La voie humide où le cru est préparé sous forme de pâte.
- 3) Cuisson du cru aussi appelée clinkerisation : elle entraîne la transformation chimique du cru. La décarbonatation commence lors du préchauffage à 800°C puis, une fois dans le four, le mélange atteint la température de clinkerisation de 1450°C. La décarbonatation est totale et les oxydes sont recomposés sous forme de constituants hydrauliques (Tableau I.2).

Les équations chimiques à la base de la transformation des constituants chimiques en constituants hydrauliques sont [34] :



Dans un premier temps, la décarbonatation entraîne la formation de silicate bicalcique (C₂S) qui permet ensuite la production de silicate tricalcique (C₃S) (phase majoritaire du ciment); les fondants forment l'aluminate tricalcique (C₃A) et l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF) [36].

Tableau I-2 Composition générale d'un clinker.

Composants du clinker	Proportions
Silicate tricalcique, Ca ₃ SiO ₅ (C ₃ S)	45-65 %
Silicate bicalcique, Ca ₂ SiO ₄ (C ₂ S)	15-25 %
Aluminate tricalcique Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C ₃ A)	0-10 %
Aluminoferrite tétracalcique Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ (C ₄ AF)	0-15 %
Chaux libre CaO	0-3 %

Une fois le matériau cuit, il subit un refroidissement rapide (trempe) et se retrouve sous forme de granules. Un broyage est effectué. Avec l'ajout de constituants accessoires (sulfate de calcium, CaSO₄) et différentes additions minérales, différents types de ciments sont élaborés.

1.2.2.2. Hydratation du ciment

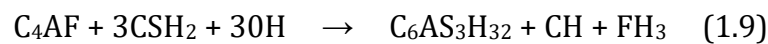
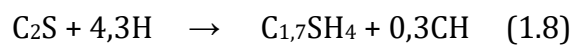
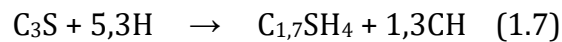
En présence d'eau, la dissolution des composés du ciment (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF) provoque un réarrangement des liaisons et une précipitation de nouveaux composés [37-39]. Les différentes phases de l'hydratation et du durcissement du ciment sont expliquées dans la Figure I.7 :

- 1) Mise en solution du matériau avec l'eau de gâchage. Dissolution rapide et exothermique des ions calcium, silicium, aluminium, sulfates et alcalins.
- 2) Phase dormante : saturation de l'eau de gâchage et augmentation du pH provoquant un ralentissement de la dissolution des anhydres entraînant un dégagement de chaleur faible. Libération des ions Ca²⁺ et OH⁻, début de la précipitation des C-S-H, et formation d'ettringite par dissolution du C₃A et du gypse.
- 3) Début de prise : précipitation de la Portlandite et formation des autres hydrates comme l'ettringite et les C-S-H. La nucléation et la précipitation d'hydrates

dégagent beaucoup de chaleur. La prise est liée à la coagulation et la liaison des hydrates entre eux et notamment les C-S-H.

4) Ralentissement : durcissement de la pâte avec le comblement des vides entre les grains anhydres par les hydrates. L'épaulement est lié à la formation de monosulfoaluminates (AFm) par réaction de l'ettringite avec l'aluminium en excès. C'est la fin de prise pour le matériau. Début de la montée en résistance du matériau qui durera jusqu'à 28 jours.

Les équations 1.7 à 1.9 montrent la précipitation des phases hydratées :



Les phases minéralogiques obtenues après hydratation d'un ciment Portland sont quantifiées, avec [40] :

- 60 à 70 % de C-S-H,
- 15 à 25 % de Portlandite,
- 5 à 15 % de phases aluminates (sous formes hydratées ou anhydres).

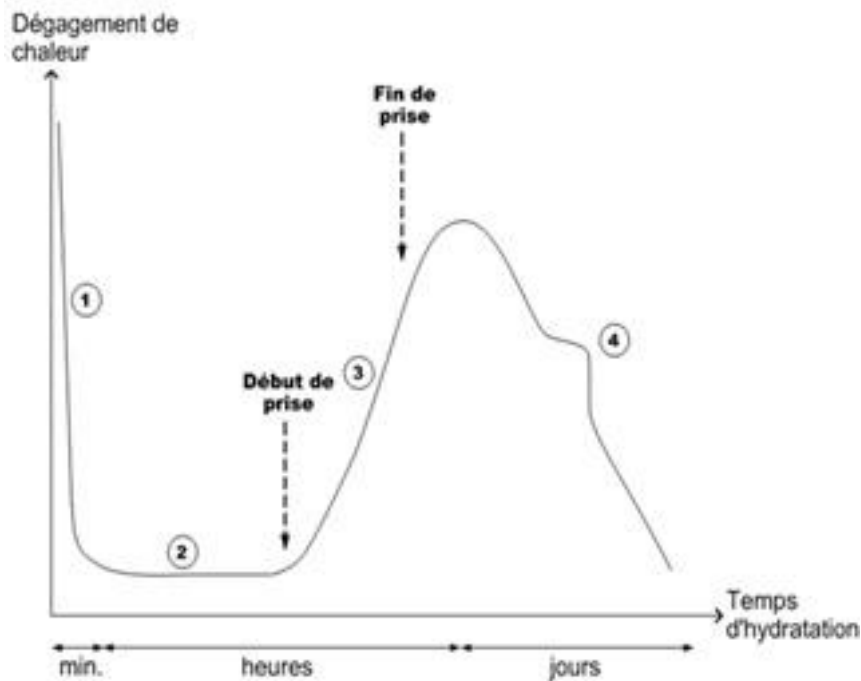


Figure I-7 Courbe calorimétrique du ciment Portland représentant les phases d'hydratation [40].

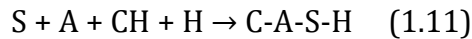
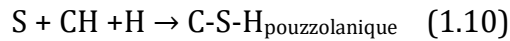
1.2.2.3. Réaction pouzzolanique

Certains ciments contiennent des additions pouzzolaniques : la pouzzolane naturelle (roche pyroclastique) et artificielle (argiles calcinées, cendres volantes) [41]. Dans un mélange avec du ciment, le matériau pouzzolanique réagit avec la Portlandite formée lors de la réaction d'hydratation [42,43]. La réaction se déroule en deux temps :

- 1) Dissolution des minéraux présents. Tout d'abord dissolution de la chaux provenant de la réaction d'hydratation entraînant une saturation de la solution et une augmentation du pH. Ce nouveau milieu permet la dissolution de la silice et de l'alumine apportées par le matériau pouzzolanique.
- 2) L'augmentation des ions en solution entraîne la précipitation et la cristallisation de nouvelles phases hydratées [44]. La Portlandite (CH) formée lors de la phase d'hydratation du ciment, associée avec les réactifs d'un matériau pouzzolanique

que sont les silicates (S) et aluminates (A) en solution, permet la formation de gel de C-S-H et C-A-S-H.

Une écriture simplifiée de la réaction pouzzolanique et des hydrates formés est proposée ci-dessous :



D'autres hydrates sont formés en combinant les deux réactions. Les C-S-H produits lors de la réaction pouzzolanique sont identifiés comme des C-S-H_{pouzzolanique} car leur rapport Ca/Si est plus faible [31]. Les autres hydrates formés sont principalement des hydrates de calcium incorporant la part d'aluminium présent dans la solution (C-A-S-H). Les fines de brique sont un matériau potentiellement pouzzolanique : elles semblent donc être intéressantes dans le cadre de cette réaction [45].

En plus de la réaction pouzzolanique, les additions minérales peuvent entraîner deux effets physico-chimiques : l'effet filler et l'effet de nucléation. Ces deux paramètres sont décrits par Cyr et al. [31].

- L'effet filler est défini comme la modification du squelette granulaire entraînant une variation de la porosité initiale qui se traduit généralement par une baisse de la demande en eau avec le comblement des vides par les particules fines. L'effet filler est visible si la granulométrie des fines ajoutées ou substituées est plus fine que celle du ciment.
- l'effet de nucléation est lié à la précipitation des hydrates. L'ajout de particules fines permet d'augmenter les surfaces disponibles pour la nucléation des hydrates et donc une amélioration de l'hydratation.

I.2.3. Matériaux alcali-activés

L'histoire de ces matériaux remonterait à l'antiquité où ils auraient été utilisés comme mortiers [46,47]. Mais l'étude des propriétés et des performances des matériaux alcali-activés a commencé dans les années 40, avec l'apparition du ciment alcali-activé [48-51].

Le matériau alcali-activé est le résultat de la réaction entre un aluminosilicate solide (précurseur) et une solution alcali-activatrice. Cette réaction produit un liant durci, constitué d'aluminosilicates alcalins hydratés. Les précurseurs sont généralement des matériaux aluminosilicatés ou riches en calcium, comme le métakaolin et le laitier de haut-fourneau moulu (GGBFS). La solution alcali-activatrice est le plus souvent constituée d'hydroxyde sodium ou de potassium, qui permettent l'augmentation du pH de la solution, avec ou sans solution de silicate.

Dans la communauté scientifique, il n'y a pas consensus sur la dénomination et la définition de la réaction d'alcali-activation. Une sous-classe de matériaux alcali-activés peut-être ainsi nommée, « géopolymère », un terme défini par J.L Provis et J. Davidovits [49,52-54]. Les géopolymères sont constitués de précurseurs généralement pauvres en calcium tels que des cendres volantes ou des métakaolins (Figure I.8).

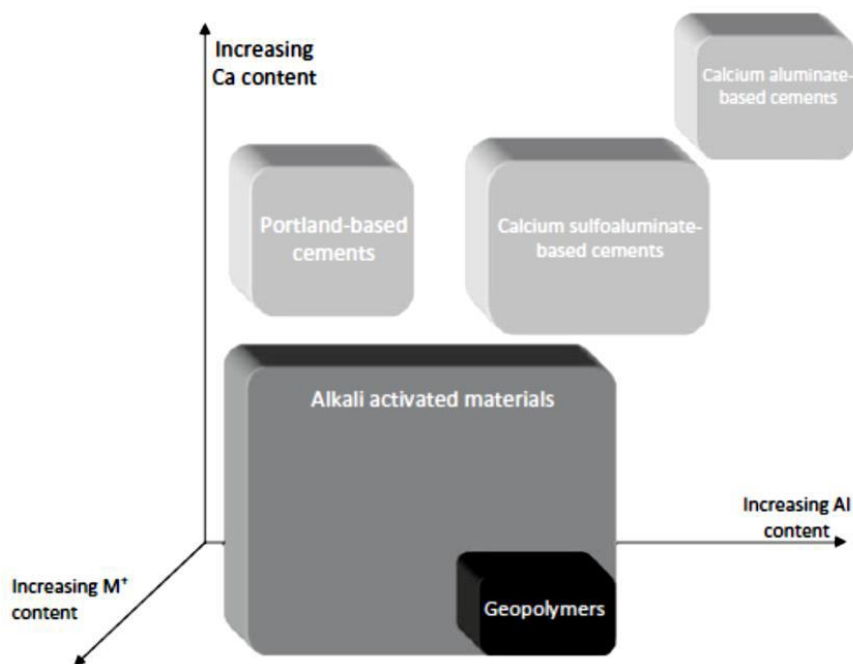


Figure I-8 Classification des liants hydrauliques [46].

L'engouement pour les matériaux alcali-activés est essentiellement dû au fait que ce sont des matériaux moins émetteurs de CO₂ que le ciment. En effet, le précurseur utilisé pour l'alcali-activation est un matériau issu de déchets industriels comme les cendres volantes et le laitier de haut-fourneau moulu (GGBFS) [55]. Dans notre étude, le précurseur utilisé sera du GGBFS, dont les principaux composants chimiques sont [56] : la chaux (CaO) 40 % ; la silice (SiO₂) 35 % ; l'alumine (Al₂O₃) 11 % ; la magnésie (MgO) 8 %.

Ces matériaux sont aussi connus pour leurs bonnes performances : résistance aux attaques acides, aux hautes températures ainsi que des résistances mécaniques élevées voire supérieures à celle d'un ciment [52].

1.2.3.1. Réaction d'alcali-activation

La réaction alcali-activatrice permet de former un matériau durci et résistant à hautes performances. Les étapes de la réaction de géopolymérisation et d'alcali-activation sont décrites ci-dessous [52,57] et sur la Figure I.9:

- 1) Libération des aluminates et silicates du précurseur par dissolution alcaline. La dissolution de l'aluminium a lieu avant celle du silicium. Les aluminiums de coordinence V et VI sont transformés en Al(IV).
- 2) Formation d'oligomères aluminosilicatés avec les espèces en solution et les silicates de la solution activatrice.
- 3) Augmentation de la concentration en aluminates qui déstabilise la solution silicatée, formation d'un gel par précipitation.
- 4) Solidification du gel, en fonction des différents paramètres (température, concentration et la durée de prise). Pour les matériaux riches en calcium, une précipitation d'un gel d'aluminosilicate de calcium, C-A-S-H et pour les matériaux pauvres en calcium formation d'un gel aluminosilicate alcalin amorphe, N-A-S-H [53,58].

La famille des matériaux alcali-activés se retrouve dans celle des liants hydrauliques. Un parallèle entre la réaction d'hydratation et la polymérisation peut être identifié. Pour la réaction d'hydratation, il y a nucléation et précipitation du gel de C-S-H qui s'apparente à la polymérisation des gels d'aluminosilicates : les C/N-A-S-H [59,60].

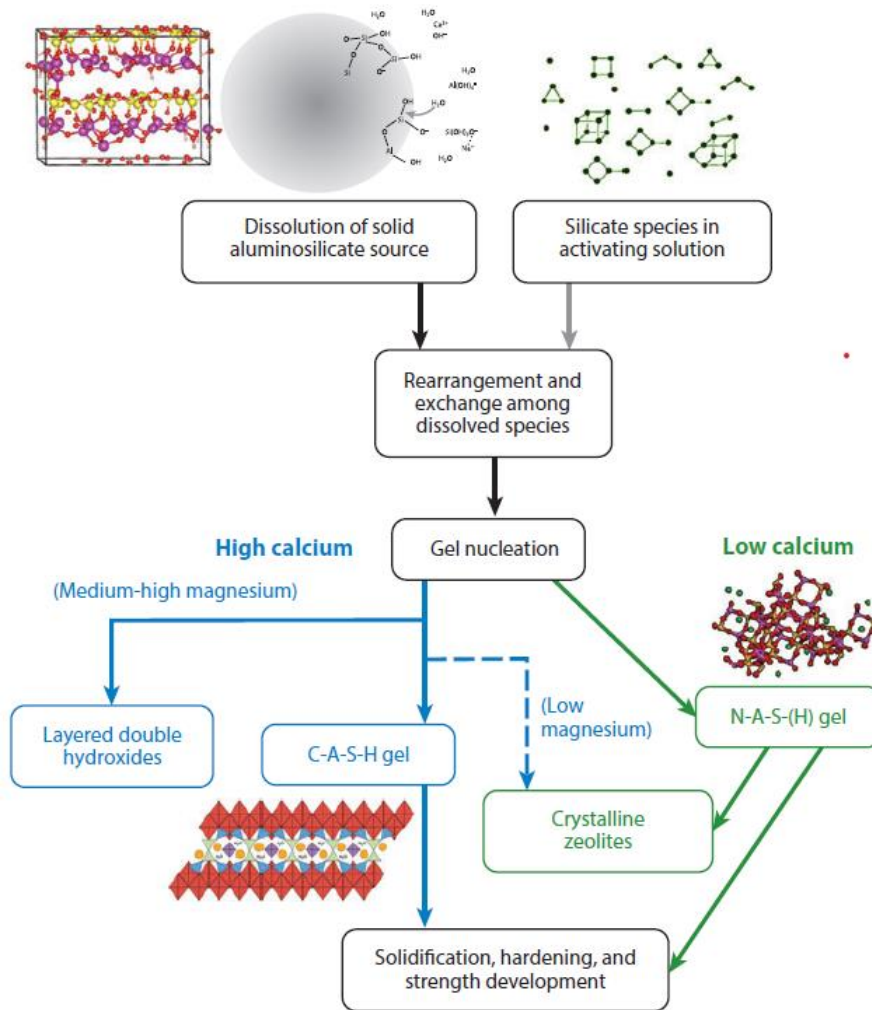


Figure 1-9 Schéma des réactions de géopolymérisation et d'alcali-activation [61].

1.2.3.2. Paramètres influençant l'alcali-activation

Les paramètres pouvant influencer l'activation alcaline sont [62] :

- l'activateur alcalin : soude (NaOH) ou potasse (KOH), silicate de sodium (Na_2SiO_3) ou silicate de potassium (K_2SiO_3).

En se basant sur des études déjà réalisées sur des produits alcali-activés à base de fines de brique, le choix de l'activateur alcalin s'est porté sur un mélange de soude et de silicate de sodium [51,63,64]. Une solution composée de ces deux activateurs permet une cinétique de réaction plus stable. Dans un premier temps, la soude entraîne une activation rapide et des chaleurs de réaction importantes [65-66] puis le silicate ralentit la réaction avec une baisse du pH et une dissolution plus lente du précurseur [67-68].

- la concentration de l'activateur, régulée par des rapports : (cation alcalin, M : Na₂O dans notre étude).
 - Ms = SiO₂/M₂O
 - %M₂O

Pour le rapport Ms = SiO₂/Na₂O, la plage optimale se situe entre 1 et 1,5. Au-delà de cet intervalle, la réaction alcali-activatrice est impactée [58,69]. Pour le pourcentage de Na₂O, il se situe entre 2 et 8 %. Cette plage permet une activation complète du précurseur. L'augmentation de Na₂O supérieure à 8 % a un impact sur la durabilité du matériau : des efflorescences et de la carbonatation peuvent apparaître dues à la présence d'ions alcalins en forte concentration [70].

- le rapport eau sur liant : E/L

Ce rapport est en corrélation avec les propriétés physiques du précurseur et notamment de la porosité intrinsèque du matériau. La variation du rapport E/L entraîne des changements rhéologiques et mécaniques. Lorsque celui-ci est diminué, la maniabilité du matériau est plus faible alors que les résistances mécaniques augmentent [49]. Pour formuler des matériaux alcali-activés performants, il faut trouver le bon compromis entre ces différents paramètres. Un rapport entre 0,38 et 0,5 semble optimal pour obtenir de bonnes performances rhéologiques et mécaniques [58].

- la composition du GGBFS : chimie, minéralogie, physique.

Tous ces facteurs sont à prendre en compte lors de la formulation des mélanges avec le GGBFS et les fines de brique.

I.3. Valorisation des briques existantes

La grande majorité des briques issues de chantiers de déconstruction et démolition peuvent être réutilisées, si elles sont entières ou bien grossièrement broyées, dans des comblements et des remblais routiers. Ces utilisations sont une forme de « downcycling » car aucune valeur ajoutée ne peut être associée à ces produits. Les briques sont considérées comme un déchet inerte et peuvent donc être stockées dans des installations de stockage de déchets inertes (ISDI) en France ou centres d'enfouissement techniques (CET) en Belgique. Toutefois, en Belgique, le stockage de déchets inertes en CET est interdit depuis le 1 janvier 2006.

Dans les remblais, les briques sont en contact direct avec le sol et permettent le drainage. Les briques concassées se situent dans la sous-fondation et peuvent également être intégrées dans le remblai initial, suivant le schéma présenté dans la Figure I.10.

Suite aux nouvelles directives européennes préconisant le réemploi et la valorisation de matériau, les briques deviennent une nouvelle source de matériau (« ressources secondaires »). Des études déjà réalisées mettent en lumière la valorisation de brique sous forme de granulats ou de sable dans les bétons et mortiers [71-79] ainsi que sous forme plus fine comme addition dans les ciments ou dans les matériaux alcali-activés [80-84]. Ces valorisations sont à forte valeur ajoutée : c'est ce qui est appelé un « upcycling ».

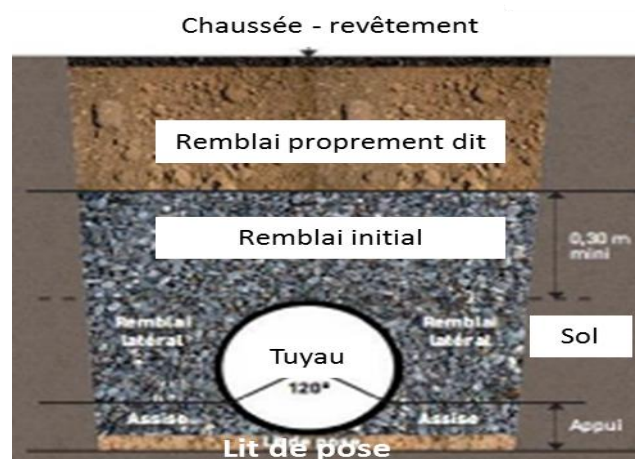


Figure I-10 Schéma des différentes parties d'une chaussée avec remblai.

I.3.1. Recyclage et valorisation des briques sous forme de gravillons/sable

L'utilisation des briques en substitution des agrégats naturels ($\leq 20-25$ mm) permet la réduction de stockage de déchets, mais aussi un bénéfice économique et écologique. La possibilité de substituer aux agrégats naturels dans les bétons et les mortiers est évaluée dans plusieurs études [72-79]. La différence de propriétés des briques par rapport aux granulats naturels est un paramètre essentiel à comprendre. C'est pour cela qu'une caractérisation physico-chimique et mécanique précise doit être réalisée avant l'utilisation des briques, notamment comme sable. La taille de la brique sous forme d'agrégat varie entre 1 et 25 mm.

I.3.1.1. Conséquences sur les propriétés à l'état frais

Plusieurs études montrent un changement dans la rhéologie des matériaux à base de sables de brique [73,75,85]. La porosité des briques se situe entre 30 et 50 %, ce qui les situe dans les matériaux poreux [85]. Pour des agrégats avec une taille des grains de 10 mm, la porosité est d'environ 30 %. La porosité est importante dans les phénomènes d'absorption d'eau et de maniabilité. Une diminution de la maniabilité ainsi que de la densité du mélange sont observées dans les formulations avec une substitution par des agrégats de brique [73]. Les résultats présentés dans la Figure I.11 (tirés de l'étude Khatib et al. [75]), indiquent une diminution importante de la maniabilité du matériau avec des granulats de brique pour des taux de substitution supérieurs à 25 %, contrairement aux mélanges avec des granulats de béton qui voient leur maniabilité légèrement augmenter. La quantité d'eau totale doit ainsi être réévaluée, pour avoir une quantité d'eau efficace suffisante, pour une maniabilité correcte et une hydratation optimale du mélange avec les agrégats de brique.

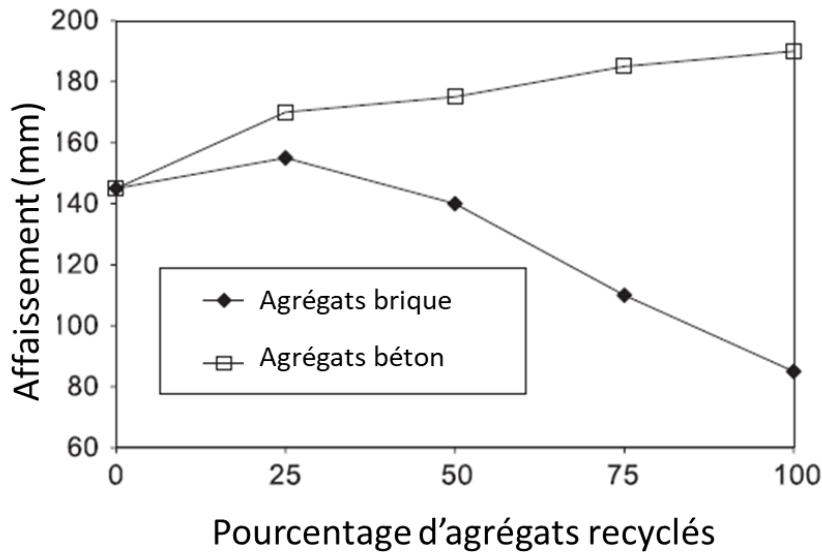


Figure I-11 Effet des agrégats de brique sur l'affaissement [75].

1.3.1.2. Conséquences sur les propriétés à l'état durci

Les changements de comportement à l'état frais induisent des changements sur les propriétés à l'état durci. Un des paramètres très étudié est la résistance mécanique des matériaux. D'après l'étude de Wong et al. [80] les essais mécaniques permettent de comprendre les limites des mélanges avec les agrégats de briques. Ces résultats sont présentés dans la Figure I.12.

Avec un taux de substitution inférieur à 20 %, les performances mécaniques ne sont pas ou très peu impactées. Les résistances en flexion-compression sont équivalentes voire supérieures pour ces formulations [73]. Au-delà d'un taux de substitution de 20 %, la résistance mécanique est généralement impactée de façon négative. La diminution est due à la porosité des briques ainsi qu'à la plus faible résistance intrinsèque du matériau. A l'exception de l'étude menée par Adamson et al. [76], qui indique que la résistance mécanique de ces mélanges augmente avec 50 % de remplacement d'agrégats naturels par des agrégats de brique, toutes les études vont dans le même sens.

Les propriétés de durabilité des matériaux sont également influencées par l'ajout de brique. Avec plus de 20 % de substitution, la diffusion des chlorures augmente ; la perméabilité à l'eau ainsi que la carbonatation sont augmentées par l'addition des agrégats de brique [86,87]. Avec 50 % de sable de brique, la résistance à l'abrasion et au

gel-dégel, restes-en deçà des exigences pour des bétons utilisés dans la voirie piétonne [88].

La valorisation des briques sous forme de sable peut s'apparenter au remplacement du sable naturel par du sable recyclé [75]. Avec du sable recyclé provenant du broyage de béton recyclé, les performances diminuent avec le taux de substitution [89]. Cette diminution est essentiellement due à l'augmentation d'absorption d'eau du sable recyclé. Un parallèle entre le sable brique et le sable recyclé peut être envisagé tout en prenant en compte leurs différences chimiques et minéralogiques [93].

Même si la résistance mécanique diminue généralement avec l'augmentation du taux de briques, les bétons formulés peuvent être utilisés dans des domaines qui exigent des résistances mécaniques moins importantes tels que le domaine routier.

Il faut néanmoins rester prudent quant aux résultats obtenus qui sont variables selon le matériau initial et les paramètres d'expérimentation utilisés.

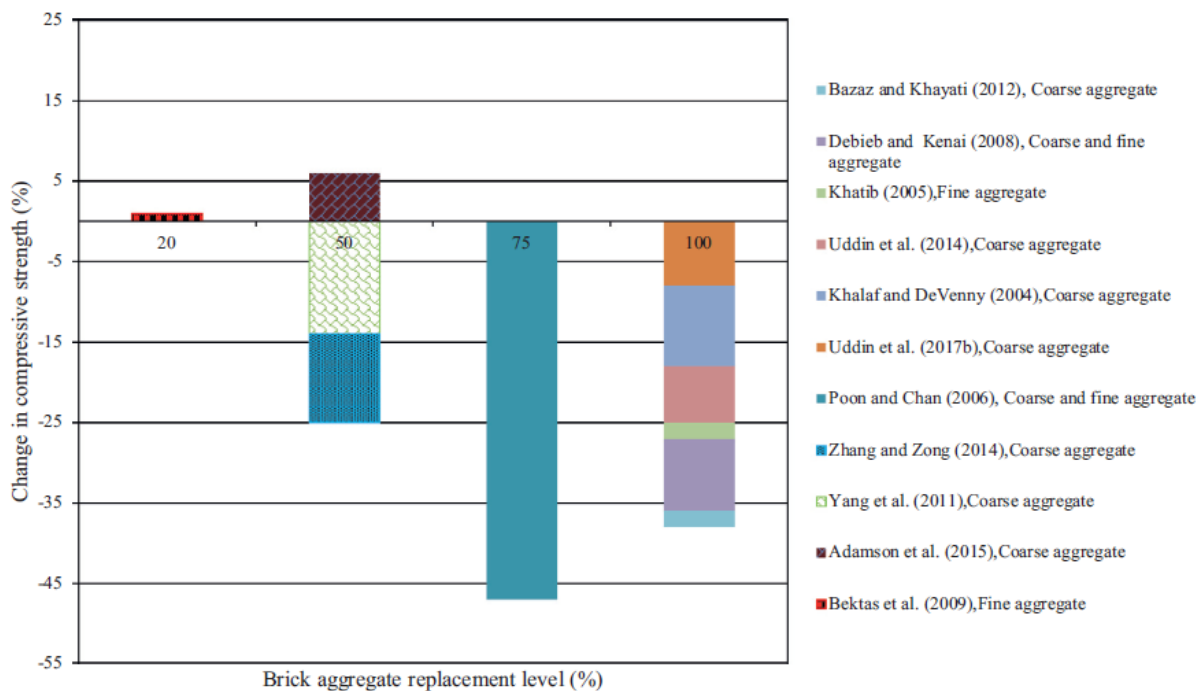


Figure I-12 Utilisation des agrégats de brique à différents taux de substitution et résistance en compression.

I.3.2. Recyclage et valorisation des briques sous forme de fines

Il existe à l'heure actuelle deux types de flux pour les fines. Certaines fines sont issues de centre de tri. Elles sont produites lorsque les centres de tri préparent les granulats et les sables recyclés. Le deuxième flux est un flux expérimental. Les fines sont fabriquées intentionnellement pour obtenir un matériau avec une forte valeur ajoutée.

Les fines de brique peuvent être définies comme un filler, c'est-à-dire un matériau avec une granulométrie inférieure à 0,063 mm EN NF 12620 [91]. Les fillers sont utilisés dans des formulations de mortier ou béton pour permettre une amélioration des propriétés d'écoulement, de résistance mécanique et de durabilité.

Travailler avec des fines permet d'être au plus proche des matériaux substitués (ciment et GGBFS) en termes de granulométrie. Les fines de brique peuvent être utilisées comme substituant ou ajout dans les mortiers ou bétons à base de ciment ou de matériaux alcali-activés.

I.3.2.1. Substitution du ciment

Dans les mortiers ou les bétons à base de ciment, les fines de brique peuvent être utilisées comme un ajout dans les formulations tel un filler calcaire. Elles peuvent aussi directement remplacer une partie du clinker dans l'élaboration d'un ciment composé.

L'utilisation des fines de brique en remplacement d'un filler calcaire a été étudiée par Chen et al. [92]. De meilleures performances mécaniques sont obtenues avec les formulations à base de fines de brique. Cette étude démontre une activité des fines de brique permettant une amélioration des performances mécaniques.

Dans les formulations avec un liant hydraulique tel que le ciment, différentes propriétés chimiques des fines de brique sont mises en avant. Une des propriétés majeures de la brique est son activité pouzzolanique, associée à l'effet de nucléation. Le travail de Wild et al. [93] sur un panel de briques provenant de toute l'Europe démontre l'activité pouzzolanique des briques et leurs propriétés. Dans un premier temps, la réaction d'hydratation du ciment entraîne une production de chaux en même temps que la formation des C-S-H. Par la suite, avec l'apport en silice et en alumine sous forme amorphe, les fines de brique réagissent avec la chaux et des C-S-H_{pouzzolaniques} et des C-(A)-S-H peuvent être produits. L'activité pouzzolanique des fines de brique varie en fonction de

différents paramètres : la quantité en phase amorphe disponible (silice et alumine), la taille des grains et la surface spécifique [93].

L'essai classique pour l'évaluation de l'effet des fines et des propriétés mécaniques des mélanges est l'essai de résistance en flexion-compression. Dans certaines études, les formules réalisées avec des fines de brique donnent des résistances en compression à 28 jours supérieures à 50 MPa [84,94] (Figure I.13). En restant avec des taux de substitution inférieurs à 20 %, les performances des bétons et mortiers obtenues avec fines de brique sont équivalentes voire supérieures à celles avec un ciment seul [32,95-98]. Malgré la diminution de la quantité de ciment, les fines de brique, de par leur activité pouzzolanique et l'effet de nucléation, entraînent une augmentation en résistance. Le fait d'avoir des particules plus fines et plus de silicium en solution entraîne une précipitation plus importante de gel de C-S-H et ainsi une microstructure plus compacte et plus dense. Certaines études révèlent que le gel de C-S-H ainsi précipité provoque un affinement des pores [99] et donc une meilleure résistance.

Avec des taux de substitution supérieurs à 20 %, les résistances sont plus variables. La tendance générale montre une diminution de la résistance avec l'augmentation en fines de brique [100]. Ce phénomène est lié en partie à la diminution de la Portlandite disponible, ainsi qu'une augmentation de la porosité et une plus forte demande en eau, qui entraînent une diminution des performances du mélange [101]. Certaines études montrent aussi les limites de la pouzzolanité des fines de brique. La quantité de phase amorphe dans les briques est essentielle pour l'activation pouzzolanique [102] mais toute la silice contenue dans la brique n'est pas disponible à cette activation. La perte due à la substitution en fines peut être compensée par la finesse des fines de briques utilisées. Avec une finesse plus importante, la densité du mélange augmente et permet de limiter l'effet de dilution engendré par la diminution de la quantité de ciment, ce qui permet de meilleures réactions d'hydratation et pouzzolanique [103]. L'activité pouzzolanique des fines peut ainsi compenser la diminution de la réaction d'hydratation jusqu'à un certain taux de substitution, généralement inférieur à 30 %.

La substitution en fines de brique influence également la durabilité du matériau et joue sur la résistance chimique et le retrait. Le matériau est plus résistant aux sulfates [96,104]. L'effet filler, avec la compaction des fines, entraîne une diminution de la pénétration des chlorures [101] ainsi qu'une résistance accrue à l'attaque alcali-silice [84,95,104]. Pour ce qui est du retrait des études montrent des phénomènes contradictoires. Dans un cas, avec

la substitution en fines de brique l'absorption d'eau étant plus importante, le retrait augmente [99]. Alors que l'inverse est constaté avec une amélioration de la prise ainsi qu'une diminution du retrait précoce [101]. L'apport de fines de brique dans des taux inférieurs à 30 % améliore la durabilité et les performances du matériau. Il est possible néanmoins possible de formuler des mélanges qui durcissent et tiennent dans le temps jusqu'à 50 % de fines de brique [105].

Malgré la baisse de performance, les bétons et mortiers formulés avec des fines de brique peuvent être employés dans des applications nécessitant des résistances moindres telles que des coulis, par exemple.

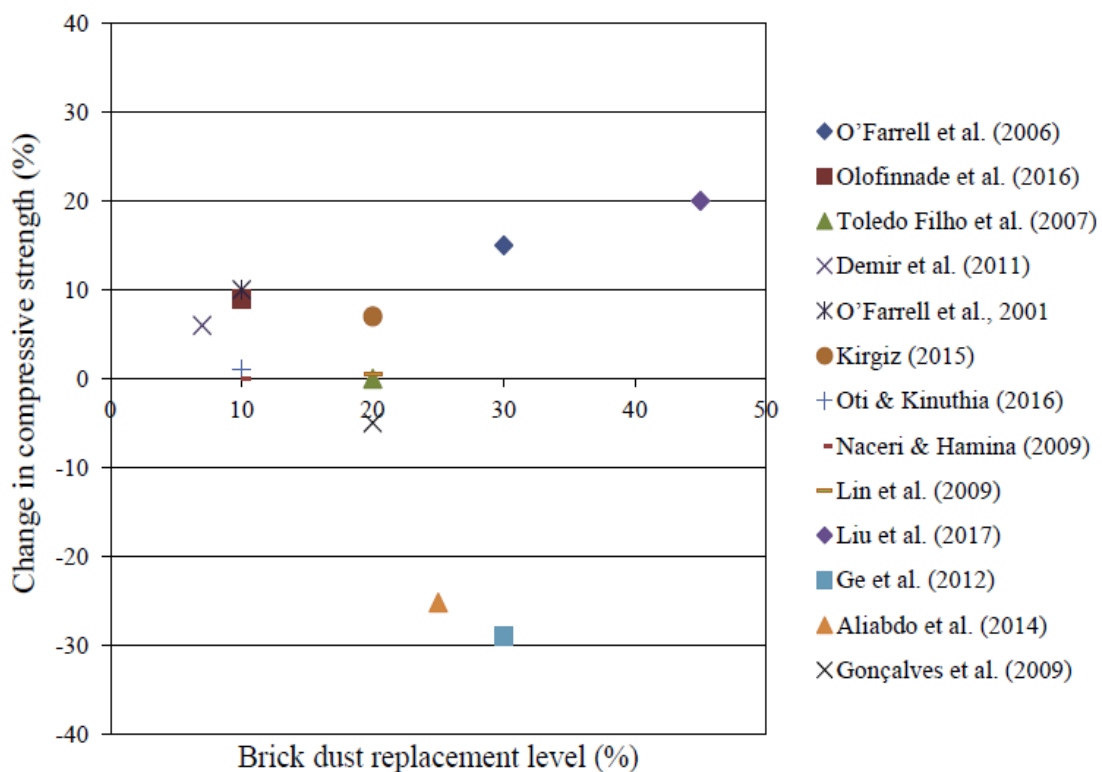


Figure I-13 Utilisation des fines de brique à différents taux de substitution et résistance en compression [80].

1.3.2.2. Matériaux alcali-activés

Les matériaux alcali-activés sont fabriqués avec différents types de matières premières telles que les cendres volantes et le laitier de haut-fourneau moulu (GGBFS). Les cendres volantes sont composées d'aluminosilicates sous forme amorphe alors que le GGBFS est

un matériau à forte teneur en calcium [106]. Les fines de brique, grâce à leur forte teneur en aluminosilicate et le pourcentage important de phase amorphe avec de la silice et de l'alumine actives, peuvent être identifiées comme un précurseur pour les matériaux-alcali-activés.

Les taux de fines de brique utilisés pour la réalisation de mortiers alcali-activés varient de 0 à 100 %. Cette réaction peut convenir à un matériau composé à 100 % de fines de brique, selon les briques utilisées.

Des études [108-110] démontrent le potentiel activateur des fines de brique pour créer un matériau alcali-activé à part entière. Si la part en phase amorphe est suffisante, alors les fines de brique forment un matériau alcali-activé durci et résistant.

L'utilisation des fines de brique peut aussi palier deux inconvénients retrouvés dans les mélanges alcali-activés qui sont (i) un temps de prise très court et (ii) une maniabilité faible. Or l'ouvrabilité est essentielle lors de la mise en place du matériau.

Différentes études comparatives avec des ciments démontrent que le temps de prise des matériaux alcali-activés est souvent très court, avec une perte d'ouvrabilité très rapide [55,63]. Pour ce qui est de la maniabilité, elle est liée au seuil de cisaillement initial de la solution alcali-activatrice à base de silicate. La viscosité du mélange est ainsi augmentée par la solution activatrice ainsi que par la prise rapide entraînant un effet de figeage du matériau [110]. Il est difficile aujourd'hui de produire des matériaux alcali-activés à l'échelle industrielle du fait d'un temps de prise souvent très court.

Le premier paramètre impacté par l'ajout de fines de brique est le temps de prise. Selon certaines études, un raccourcissement du début de prise est observé [63]. Ce phénomène est lié à la surface spécifique plus importante des fines qui augmente la vitesse de réaction. Cependant, le temps de prise final serait retardé. La finesse aurait également pour conséquence une meilleure maniabilité [107]. Ainsi, la mise en place du matériau serait plus facile avec des fines de brique [63].

Une amélioration des performances mécaniques est aussi notée, avec une augmentation de la résistance en compression [81,111-113]. Cette résistance plus importante avec l'apport de fines de brique peut être due à la présence de phase amorphe dans les fines, qui contribue à une meilleure réactivité du mélange. En fonction de la taille des fines, l'activation alcaline peut être améliorée. En augmentant la surface spécifique des particules, le processus d'alcali-activation est facilité.

I.3.3. Bilan de la valorisation des briques

Dans un premier temps, le fait de valoriser un matériau permet un gain économique et écologique. La réutilisation de brique entraîne une diminution des coûts de fabrication des bétons ou mortiers ainsi qu'une diminution du rejet de CO₂ provoqué par la fabrication du ciment.

Les performances optimales pour la valorisation des briques (agrégats ou fines) sont obtenues avec des taux de substitution inférieurs à 20-25 %. Pour ces faibles taux, les performances sont équivalentes, voire supérieures à celles du matériau initial.

L'ajout de brique en faible quantité dans des liants hydrauliques permet un affinement de la microstructure ainsi qu'une augmentation des résistances mécaniques (flexion, compression). Ceci entraîne de meilleures performances en durabilité : résistance aux sulfates, à la réaction d'alcali-silice, diminution de la diffusion des chlorures, résistance au gel-dégel et à l'abrasion.

Lorsque les briques sont utilisées comme sable, les paramètres importants à prendre en compte sont la porosité et l'absorption d'eau du matériau. Avec un ajout de brique, les mélanges voient leur maniabilité diminuer si la quantité d'eau n'est pas corrigée.

Pour les mélanges avec des fines de brique, il faut bien connaître les caractéristiques physico-chimiques des fines. La quantification de la phase amorphe, la granulométrie ainsi que l'activité pouzzolanique sont trois des paramètres à identifier avant de formuler des matériaux à base de fines de brique.

Dans les matériaux alcali-activés, un des avantages majeurs de l'utilisation de briques est celui de voir le temps de prise augmenter et ainsi avoir une meilleure maniabilité du matériau.

La valorisation des briques peut également toucher un aspect esthétique de l'architecture. Les liants mixtes formulés à base de fines de brique peuvent être naturellement colorés selon le pourcentage de fines et la couleur initiale de la brique : la teinte peut varier du rouge brique au marron clair. Au-delà des performances mécaniques, ce sont les qualités esthétiques qui peuvent être mises en avant dans la valorisation des briques.

I.4. Conclusions

Dans le cadre d'une augmentation du taux de recyclage des C&DW, valoriser les briques, en particulier les fines pour lesquelles il n'existe pas de débouché à l'heure actuelle, avec leur incorporation dans des liants hydrauliques, constitue un moyen d'augmenter leur valeur ajoutée. Des investigations sont menées dans une voie cimentaire ainsi que dans une voie alcali-activée.

Dans notre étude, le choix est fait de travailler sur des fines de référence dans un premier temps, afin de pouvoir caractériser correctement le matériau initial est ainsi pouvoir comprendre les changements lors de la formulation de liants hydrauliques.

La caractérisation des fines de brique permet de mettre en lumière certains paramètres essentiels pour leur valorisation dans les liants hydrauliques. La caractérisation minéralogique et un taux important de phase amorphe devraient permettre une activation des fines. Cette activation peut être améliorée par le caractère pouzzolanique des briques, étant un matériau silico-alumineux pouvant réagir avec les hydroxydes de calcium présents dans le clinker et le laitier de haut-fourneau.

La caractérisation des fines constitue donc une étape essentielle pour étudier leur valorisation.

I.5. Méthodologie de travail

Après ce chapitre sur l'état de l'art, la thèse s'articule autour des trois chapitres. Le chapitre II présente les matériaux et les méthodologies de préparation des matériaux et de caractérisation, le chapitre III se focalise sur la valorisation des fines dans les liants cimentaires et le chapitre IV présente la voie alcali-activée. La méthodologie d'ensemble est présentée dans la Figure I.14.

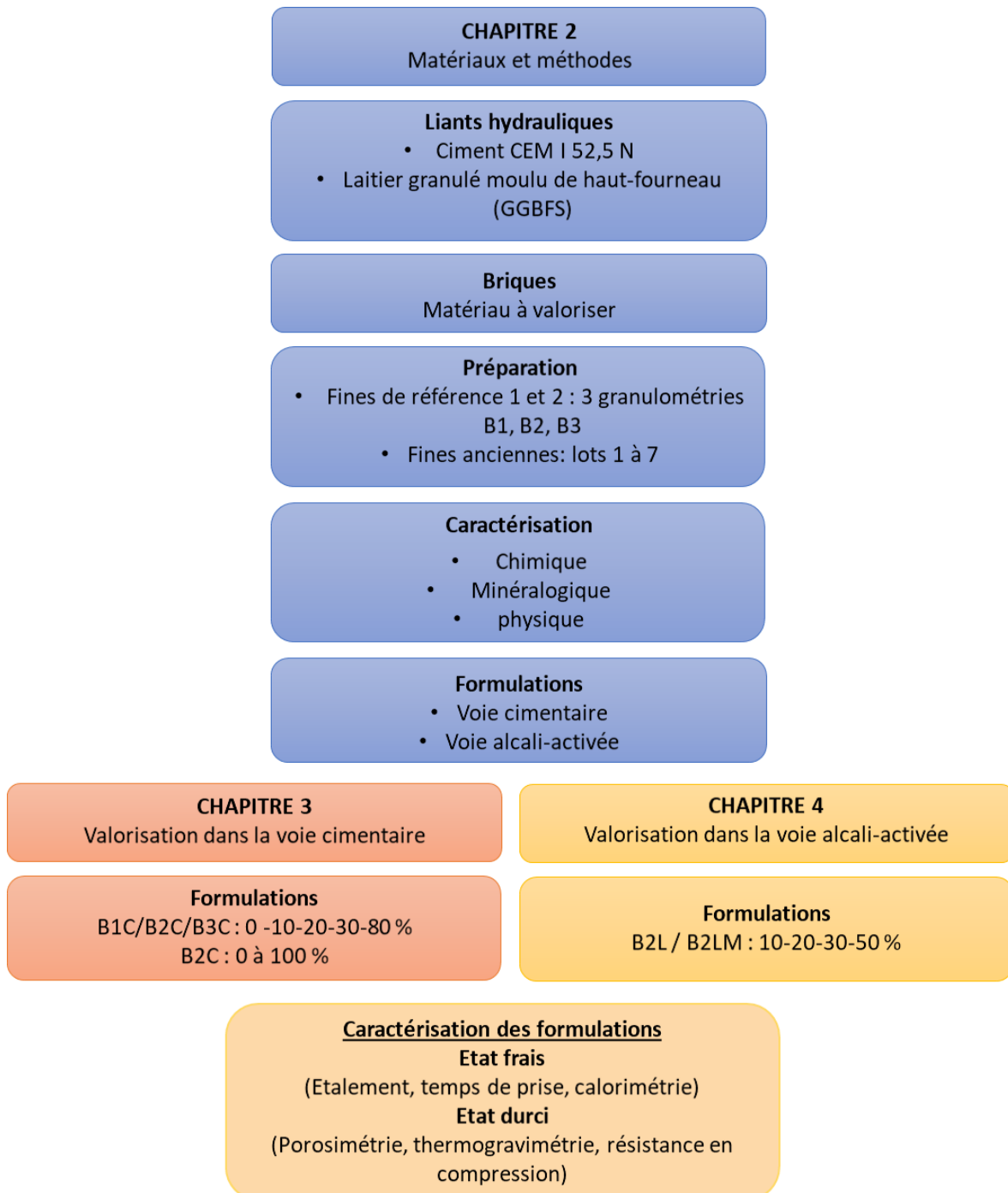


Figure I-14 Méthodologie de travail.

I.5.1. Présentation des matériaux et des méthodes

Le chapitre II est consacré aux méthodes de caractérisation sur les matériaux étudiés et les formulations élaborées. Les matériaux utilisés y sont présentés ainsi que les protocoles d'essai pratiqués sur les formulations investiguées. Deux voies seront étudiées : celle de la voie cimentaire et celle des matériaux alcali-activés qui font l'objet des chapitres 3 et 4 respectivement.

I.5.2. Valorisation des fines de brique dans la voie cimentaire

Le chapitre III est tourné vers la caractérisation des mélanges avec substitution d'un ciment CEM I par les fines de brique. Le choix est fait de réaliser des essais avec des fines de référence et selon trois types de granulométries de fines de brique, pour comprendre l'impact de la finesse sur les mélanges.

Des essais à l'état frais et durci sont réalisés puis analysés selon différentes méthodes pour comprendre l'impact de l'ajout de fines de brique dans une pâte de ciment. Pour ce qui est de l'étude à l'état frais, les techniques utilisées sont : essais d'étalement, temps de prise, consistance. La deuxième partie de la caractérisation se fait à l'état durci, selon différentes échéances dans le temps, 1, 7, 28, 90 et 180 jours. Les essais réalisés sont des essais mécaniques (résistance en compression, porosimétrie), ainsi que chimiques avec une analyse thermogravimétrique de chaque formulation.

Suite à la caractérisation et aux essais avec les fines de brique de référence, une étude est réalisée sur des briques anciennes issues de chantier de démolition. Il s'agit d'un véritable travail sur un matériau recyclé qui permettra de mettre en lumière les caractéristiques de l'utilisation des fines de brique recyclées dans un mélange cimentaire et de conclure sur la valeur ajoutée de la valorisation des fines de brique.

I.5.3. Valorisation des fines de brique dans la voie alcali-activée

Le chapitre IV étudie l'impact des fines de brique substituées partiellement au GGBFS sur les formulations de matériaux alcali-activés. Deux types de formulations avec deux concentrations de solution alcali-activatrice différentes sont mis en place pour pouvoir

observer l'effet des fines de brique sur la réaction d'alcali-activation. Les caractérisations sont faites à l'état frais et durci comme dans le chapitre III sur la voie cimentaire.

II. Matériaux et méthodes

Ce chapitre détaille les différentes techniques de caractérisation et les matériaux utilisés dans cette étude, en vue de la valorisation des fines de brique pour l'élaboration de liants hydrauliques mixtes.

Dans un premier temps, les méthodes de caractérisation des matériaux et mélanges sont présentées. Ces techniques sont utilisées en premier lieu pour caractériser et définir les matières premières utilisées que sont le ciment, le GGBFS et les fines de brique. Les méthodes d'analyse sur les mélanges réalisés à l'état frais et durci sont également détaillées.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation des matières premières : ciment et GGBFS. Pour les fines de brique, une première étape de préparation du matériau est détaillée avec la fabrication de trois types de fines de référence, ainsi que la préparation de fines de brique ancienne. Une caractérisation physico-chimique et minéralogique est ensuite réalisée sur ces différentes fines de brique.

Une troisième partie détaille le protocole de préparation des mélanges formulés avec les liants cimentaires et alcali-activés. Les techniques d'analyse proposées pour les deux voies de valorisation dans cette étude sont identiques.

II.1. Méthodes de caractérisation

Différentes techniques et protocoles sont présentés permettant l'identification et la caractérisation des matériaux utilisés au cours de l'étude.

II.1.1. Caractérisation des matériaux

II.1.1.1. Masse volumique absolue : pycnomètre à hélium

La masse volumique est mesurée avec un pycnomètre à Hélium, de type Micromeritics AccuPyc 1330, conformément à la norme NF EN 1097-7 [115]. La masse volumique absolue, (ρ_a) est alors exprimée en g/cm³.

II.1.1.2. Absorption d'eau des fines

L'absorption d'eau (WA) des fines de brique est calculée à partir de la méthode développée par Bouarroudj [116], selon l'équation 2.2 en faisant intervenir la masse volumique absolue (ρ_a) ainsi que la porosité intragranulaire (ϕ_r). Celle-ci est calculée sur la base du modèle de Bouarroudj qui est présenté avec l'équation 2.1 dans laquelle R_j correspond au rayon du grain, r_i est le rayon du pore, ϕ est la porosité initiale, x_i est la fraction volumique de chaque taille de pore, y_j correspond à la fraction volumique de chaque taille de grain et $R_{5\%}$ correspond au rayon tel que 5 % des particules sont de rayon inférieur.

La porosité intragranulaire évolue avec la distribution granulométrique et la porosimétrie de la brique monolithique.

$$\phi_r = \phi \times \sum_{j=0}^k y_j \times \left\{ \sum_{i=0}^m x_i + \sum_{i=m+1}^n x_i \times \left(1 - 3 \left(\frac{r_i}{R_j} \right) + 3 \left(\frac{r_i}{R_j} \right)^2 - \left(\frac{r_i}{R_j} \right)^3 \right) \right\} \quad (2.1)$$

$$\text{Avec } \begin{matrix} r_i < r_{i+1}, \text{ pour } i = 1 \text{ à } i = n \\ r_m < 0.1547 \times R_{5\%} \text{ et } r_{m+1} \geq 0.1547 \times R_{5\%} \end{matrix}$$

$$WA = \frac{\phi_r}{\rho_a \times (1 - \phi_r)} \quad (2.2)$$

II.1.1.3. Surface spécifique en BET

La surface spécifique est mesurée avec la méthode BET sur un appareil micromeritics 3d Flex. La méthode BET permet de déterminer par adsorption d'azote la surface spécifique selon la norme NF EN ISO 18757 [117].

II.1.1.4. Granulométrie : granulométrie laser

La distribution granulaire des matériaux est déterminée par la technique de granulométrie laser. Cette méthode a été sélectionnée car les matériaux utilisés dans cette étude sont sous forme de fines, avec une granulométrie inférieure à 500 μm .

Les essais sont réalisés avec un analyseur de type soc LS 13 320 – Beckman Coulter par voie sèche. Le principe de cet outil est basé sur la diffusion (diffraction, réflexion et réfraction) du faisceau de lumière sur des particules mises en suspension, en voie sèche ou humide. Pour l'étude avec des liants hydrauliques, la méthode en voie sèche est privilégiée.

Le modèle de calcul utilisé est basé sur la théorie de MIE. Cette théorie est la plus complète pour les particules fines ou microniques, à l'inverse de la théorie de Fraunhofer qui ne prend pas en compte les paramètres optiques du matériau [118]. Cette dernière est recommandée pour des particules présentant un diamètre supérieur à la longueur d'onde laser ($\lambda_1 = 635 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 830 \text{ nm}$).

La distribution granulométrique des particules est définie selon trois valeurs indicatives: d_{10} (μm), 10 % des particules ont un diamètre inférieur à celui-ci ; d_{50} (μm) est la valeur médiane ; d_{90} (μm), 90 % des particules ont un diamètre inférieur à celui-ci. Pour chaque matériau, au moins 6 essais sont réalisés permettant de faire une moyenne de la granulométrie.

II.1.1.5. Minéralogie : diffraction des rayons X

Les phases cristallines des matériaux, et par la suite des formulations, sont analysées avec la méthode de diffraction de rayons X (DRX). L'analyse semi-quantitative des diffractogrammes est réalisée avec un étalon (corindon) par la méthode de Rietveld, via le logiciel TOPAS. C'est une méthode analytique qui consiste à utiliser un algorithme

d'optimisation des paramètres de profil (caractéristiques instrumentales, fonction de profil et paramètres de maille) et structuraux (positions atomiques, occupations des sites et paramètres de déplacement atomique) afin de reconstruire un diffractogramme théorique, de le comparer au diffractogramme de rayons X expérimental et enfin d'en minimiser les écarts. Les essais sont réalisés avec 10 % de corindon pour chaque matériau quantifié.

Pour construire les diffractogrammes théoriques, nous avons utilisé des fichiers de type «CIF» (Crystallographic Information File) disponibles sur les bases de données du logiciel TOPAS mais aussi sur le site internet « American Mineralogist Structure Database ». L'appareil utilisé est un D2 Advance Bruker, sur une plage de 10 à 80 ° par pas de 0,02 ° en utilisant les rais $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

II.1.1.6. Composition chimique : fluorescence X

La composition chimique élémentaire des matériaux est analysée par fluorescence X (FX), donnant des compositions en oxyde des différents matériaux. L'analyse est faite sur perles avec un appareil Brücker S4 Pioner d'une puissance de 4 KW.

II.1.1.7. Activité pouzzolanique : essai Chapelle modifié

Cet essai est utilisé sur les différentes fines de brique pour évaluer leur activité pouzzolanique. Le protocole expérimental est détaillé dans la norme NF P18-513 [119], il consiste à mettre en solution le matériau testé avec de la chaux durant 16h à 85 °C, le schéma du matériel d'expérimentation utilisé est présenté à la Figure II.1. Par la suite, la solution est refroidie jusqu'à température ambiante puis une solution de saccharose est ajoutée permettant l'arrêt de la réaction. Après avoir filtré la solution, une titration à l'acide chlorhydrique est réalisée.

Le test de Chapelle consiste à évaluer la quantité de chaux fixée par les fines de la brique. La quantité de chaux fixée correspond à l'activation pouzzolanique des fines de brique. Pour toutes les fines de brique analysées, le test est réalisé deux voire trois fois pour obtenir une meilleure répétitivité des essais.

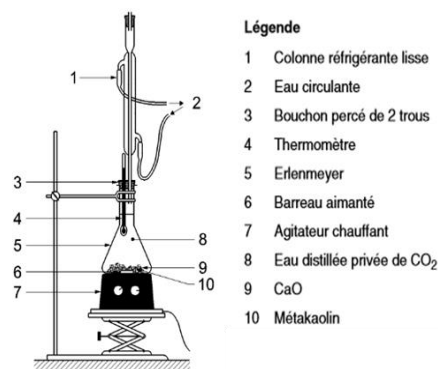


Figure II-1 Schéma d'expérience de l'essai Chapelle modifié.

II.1.2. Méthodes de caractérisation des formulations à l'état frais

II.1.2.1. Tests d'étalement

L'essai d'étalement est utilisé pour comprendre le comportement des fines de brique lors de leur mélange avec le ciment ou le laitier. La mesure des diamètres d'étalement des pâtes fraîches sur une surface plane permet le contrôle de la consistance et le suivi de la maniabilité des formulations.

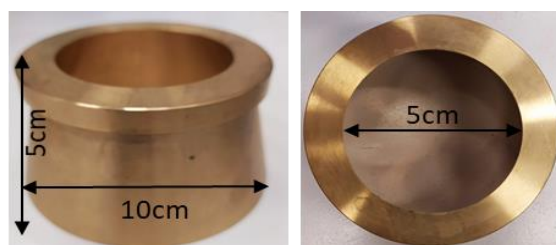


Figure II-2 Cône utilisé pour les essais d'étalement.

L'essai d'étalement est basé sur la norme EN 1015-3 [120]. Il est réalisé à température ambiante, avec un malaxage pendant 10 min, puis un coulage de la pâte dans un cône standard (Figure II.2) ayant un diamètre intérieur de 10 cm. Après le soulèvement du cône et l'étalement de la pâte, deux mesures sur deux diamètres perpendiculaires (d_1 et d_2) sont effectuées. La valeur d'étalement est donnée par la formule :

$$f = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

avec d_1 et d_2 les deux diamètres perpendiculaires (en cm).

II.1.2.2. Essais de temps de prise

Ce test est utilisé pour déterminer le début et la fin de prise des différents mélanges. Le Vicatronic Automatic Vicat Machine permet de travailler selon la norme NF EN 196-3 [121]. La mesure de l'enfoncement de l'aiguille est effectuée toutes les 10 minutes. Le début de prise est le temps qui s'est écoulé entre le début du mélange et celui où l'aiguille s'enfonce sur une profondeur de 6 ± 3 mm dans le moule. La fin de prise est effective lorsque l'aiguille s'enfonce de 0,5 mm dans le moule. Pour toutes les formulations étudiées l'essai de temps de prise est réalisé trois fois.

Les deux paramètres de début et de fin de prise sont importants car la prise a un impact sur la mise en place des matériaux suivant les formulations.

Les mesures permettent de déterminer : le début de prise, qui correspond à une augmentation brusque du raidissement et la fin de prise, qui correspond au moment où le matériau a durci. L'hydratation n'est pas terminée pour autant et va se poursuivre permettant la montée en résistance de la pâte.

Dans les formulations alcali-activées, le temps de prise peut être confondu avec un figeage de la pâte. Le figeage est dû, en fait, à la formation de gel de C-A-S-H, qui n'est pas lié au durcissement de la pâte et à une viscosité nulle du mélange. Il existe donc un biais de la mesure lors des formulations alcali-activées.

II.1.2.3. Essais calorimétriques

La calorimétrie est un test permettant de mesurer la quantité d'énergie thermique produite lors des réactions entre les constituants d'un système réactionnel. Cette technique donne des renseignements sur la cinétique des réactions hydrauliques et alcalines dans chacune des formulations testées.

Le calorimètre utilisé pour l'étude est un calorimètre isotherme composé de deux capteurs de flux thermiques cuivrés à haute sensibilité. Ces deux capteurs sont enfermés dans une enceinte adiabatique à température constante de 20°C. Les fluxmètres mesurent 40 mm de diamètre avec une sensibilité de 10,4 et 11,3 $\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$. Un moule en plastique PVC est utilisé pour contenir environ 5 g d'échantillon. Ces moules sont isolés dans un caisson fermé hermétiquement pour conserver une température fixe de 20°C. Le

suivi du flux de chaleur se fait sur une durée de 2 jours pour les mélanges avec ciment et 7 jours pour les mélanges alcali-activés.

II.1.3. Méthodes de caractérisation des formulations à l'état durci

II.1.3.1. Résistance en compression

Le test de la résistance en compression est la mesure de la charge de compression maximale d'un matériau avant fracturation. Les résistances en compression sont réalisées suivant la norme NF EN 196-1 [122] avec une presse INSTRON 5500R de charge maximale 250kN. La compression s'effectue avec une vitesse de montée en charge constante de 144kN/min aux échéances de 1, 7, 28, 90 et 180 jours. Les éprouvettes 4 x 4 x 16 cm sont découpées à la scie en 4 cubes d'environ 4 cm³ : 3 spécimens sont utilisés pour mesurer la résistance en compression et le quatrième cube est conservé pour d'autres essais de caractérisation tels que les analyses thermogravimétrique et porosimétrique.

Les valeurs de résistance en compression permettent le calcul de l'indice d'activité de force (Strength Activity Index, SAI). Cet indice est le rapport entre la résistance des échantillons avec les fines de brique à un temps t ($R_{éch}$) et l'échantillon contrôle avec le ciment au même temps t (R_0) (équation 2.3).

$$SAI(t) = R_{éch}(t)/R_0(t) \quad (2.3)$$

II.1.3.2. Porosimétrie et distribution poreuse (MIP)

L'évaluation de la porosimétrie est réalisée avec un porosimètre à mercure (MIP), Micromeritics AUTOPORE IV 9500. La porosimétrie par injection de mercure exploite le caractère non mouillant du mercure, associé à sa forte tension superficielle. Pour une pression d'injection donnée, seule la fraction des pores dont le diamètre est supérieur à une taille critique donnée par la loi de Washburn sera envahie par le mercure.

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P} \quad (2.4)$$

Avec la γ tension superficielle du mercure et θ l'angle de contact du mercure avec le matériau.

Cette technique permet la mesure de la porosité et la distribution de la taille des pores de diamètres supérieurs à 0,003 μm . Chaque échantillon est analysé une seule fois après les différentes échéances de temps, l'analyse s'effectue sur un bloc de 1 cm^3 .

II.1.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de réaliser un suivi de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette analyse a pour but de qualifier et de quantifier les phases carbonatées ou hydratées présentes dans l'échantillon grâce à leur décomposition au cours de la montée en température. Dans les présents travaux, cette mesure est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec une rampe de 10°C/min. Les essais sont réalisés sur un appareil de marque NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Les échantillons sont soumis à un arrêt d'hydratation après chaque échéance, sous acétone pendant 1 semaine puis séchés à 45°C. Suite à l'arrêt d'hydratation les échantillons sont broyés au mortier pour obtenir une poudre fine qui pourra être analysée. Une analyse par échantillon a été réalisée.

Dans la voie cimentaire, l'analyse thermogravimétrique permet la quantification de la Portlandite. Ce produit de la réaction d'hydratation est facilement identifiable lors de l'analyse car la perte de masse correspondante se situe entre 405 et 560 °C. Ainsi, la Portlandite produite est quantifiée en fonction de la quantité de ciment présent dans les mélanges.

Plusieurs étapes de calcul sont nécessaires pour la quantification de la Portlandite dans les mélanges:

- La première étape est le calcul de la perte de masse au niveau du pic correspondant à la Portlandite (équation 2.5) : ces données sont directement identifiées sur la courbe ATG entre 405 et 560 °C.
- La masse de Portlandite dans l'échantillon est alors calculée dans l'équation 2.6.

- Pour pouvoir comparer les résultats entre eux, cette quantité de Portlandite est ramenée à la masse totale de ciment contenu dans l'échantillon grâce à l'équation 2.7.

Le calcul de la perte de masse qui correspond à la Portlandite est défini par:

$$\Delta m_{405^{\circ}C-560^{\circ}C} = \frac{\% \text{ perte de masse}}{100} \quad (2.5)$$

La quantité totale de Portlandite dans l'échantillon est donnée par CH_{total}

$$CH_{\text{total}} = \frac{\Delta m_{405^{\circ}C-560^{\circ}C} \times M_{CH}}{M_{H_2O}} \quad (\text{g/g échantillon}) \quad (2.6)$$

Avec M_{CH} : masse molaire de la Portlandite (g/mol) et M_{H_2O} : masse molaire de l'eau (g/mol).

La quantité de Portlandite par rapport à la quantité de ciment dans l'échantillon est estimée par $CH_{\text{échantillon}}$

$$CH_{\text{échantillon}} = CH_{\text{total}} / \% \text{ ciment} \quad (\text{g/g ciment}) \quad (2.7)$$

II.2. Matériaux

Trois familles de matériaux sont utilisées dans les voies de valorisation cimentaires et alcali-activées : les fines de brique ainsi que les deux liants hydrauliques, le ciment CEM I et le laitier de haut-fourneau (GGBFS - Ground Granulated Blast Furnace Slag).

II.2.1. Ciment CEM I 52.5 N

Le ciment provient de la société « EQIOM ». Le choix d'un ciment Portland CEM I 52,5N a été fait pour travailler avec un ciment constitué à base de clinker (95 % clinker et 5 % gypse) sans autre matériau de substitution. Cela permet de vérifier le comportement des fins de briques, uniquement en présence de clinker. Le ciment est caractérisé chimiquement, minéralogiquement et physiquement. Cette caractérisation précise du ciment permettra de comprendre les interactions entre le ciment et les fines de brique.

II.2.1.1. Caractérisation chimique

La fluorescence X du ciment permet d'obtenir la quantification en oxydes (Tableau II.1). Les oxydes majoritaires sont l'oxyde de calcium et de silicium et en moindre mesure les oxydes d'aluminium et de fer.

Tableau II-1 Pourcentage d'oxydes dans le ciment Portland CEM I 52.5 N.

Oxydes	CaO	SiO₂	Al₂O₃	SO₃	Fe₂O₃	K₂O	Na₂O	MgO	TiO₂	P₂O₅	Total
% masse sèche	65,13	19,25	5,03	4,4	3,2	1,05	0,32	0,83	0,36	0,23	99,8

II.2.1.2. Caractérisation minéralogique

La caractérisation minéralogique s'effectue par diffraction aux rayons X (Figure II.3). Les quatre phases principales d'un ciment Portland, sont présentes : C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF.

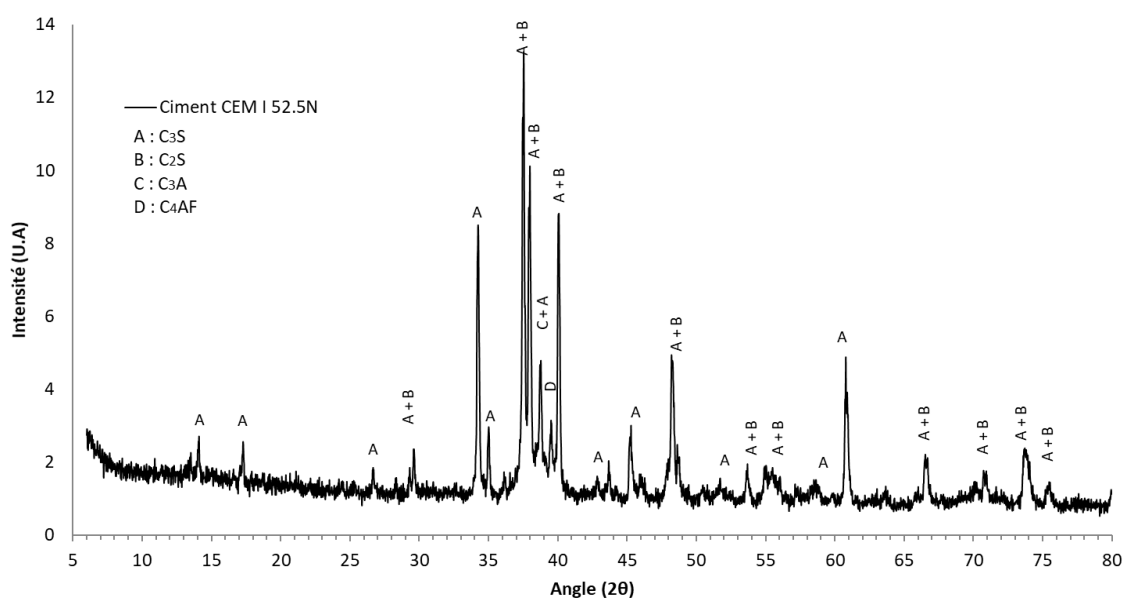


Figure II-3 Diffractogramme du ciment Portland CEM I 52.5 N.

II.2.1.3. Caractérisation physique

La caractérisation physique concerne plusieurs paramètres : la surface spécifique du ciment, sa masse volumique absolue ainsi que sa granulométrie (Tableau II.2).

Tableau II-2 Caractéristiques physiques des liants hydrauliques : ciment et GGBFS.

Caractéristiques physiques		Ciment	GGBFS
Masse volumique absolue (g/cm ³)		3,1	2,9
Surface spécifique, BET (m ² /g)		1,5	1,0
Granulométrie (μm)	d10	0,86	1,0
	d50	8,1	8,5
	d90	27,3	30

II.2.2. Laitier granulé de haut fourneau moulu (GGBFS)

Le GGBFS utilisé pour l'étude a été fourni par « ECOCEM ». Ce matériau est obtenu par trempage à l'eau du laitier dans un pot de granulation à la sortie des hauts-fourneaux de Fos-sur-Mer. Le matériau étudié est obtenu après séchage et broyage du laitier granulé. Il a un taux de vitrification moyen supérieur à 90 %. Le GGBFS est un matériau qui sert

d'addition minérale pour les ciments composés ou de précurseur pour les matériaux alcali-activés. Dans notre étude, il sera utilisé comme base pour la fabrication de matériaux alcali-activés. La formulation du GGBFS avec une solution activatrice (soude et silicate de sodium) permet la création de matériaux à hautes performances.

II.2.2.1. Caractéristiques chimiques

Le GGBFS est un matériau riche en oxyde de calcium, silicium et aluminium (Tableau II.3).

Tableau II-3 Répartition des oxydes dans le GGBFS.

Oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	Total
% masse sèche	42,9	38,0	10,8	0,2	0,5	0,3	6,5	0,7	0,2	99,9

II.2.2.2. Caractéristiques minéralogiques

Pour le GGBFS, le diffractogramme présente un halo vitreux entre 25 et 45 ° 2θ (Figure II.4). C'est un matériau constitué majoritairement de phase amorphe.

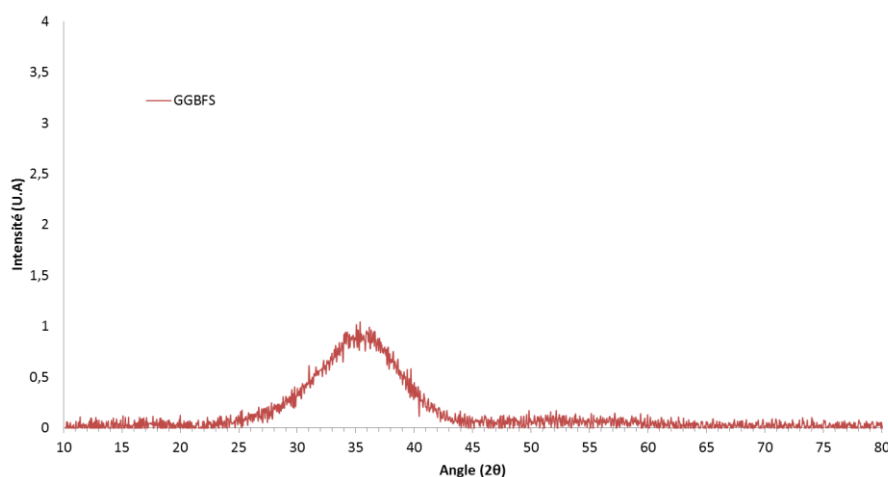


Figure II-4 Diffractogramme du laitier granulé de haut fourneau moulu (GGBFS).

II.2.2.3. Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques du GGBFS sont montrées dans le Tableau II.2. Le GGBFS est un matériau fin ($d_{50} = 8,5 \mu\text{m}$) avec une surface spécifique de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. La finesse du

matériau permet d'avoir une poudre suffisamment réactive à l'alcali-activation, en plus de sa nature minéralogique. La granulométrie du GGBFS est proche de celle du ciment.

II.2.3. Solution alcali-activatrice

La solution alcali-activatrice est essentielle à la formulation des matériaux alcali-activés ; elle peut être assimilée à l'eau de gâchage utilisée pour l'hydratation du ciment. Cette solution sera composée de silicate de sodium (Na_2SiO_3), d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'eau.

Le choix des activateurs est lié essentiellement aux performances qui peuvent être obtenues. En couplant l'efficacité d'une solution de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium, cela permet d'obtenir de très bonnes performances avec le GGBFS.

- le silicate de sodium (GEOSIL) fabriqué par WOELLNER, est formulé pour les activations alcalines. Le silicate de sodium a un rapport molaire $M_s = 1,7$ ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), une densité de 1,57 et une masse sèche de 44 %. Cet activateur permet d'avoir une dissolution plus lente du laitier et une meilleure diffusion des produits de réaction entre les grains.
- l'hydroxyde de sodium est conditionné sous forme de pastilles. C'est l'activateur qui présente la cinétique la plus rapide, il joue un rôle important à jeune âge par la dissolution rapide des matériaux et la mise en solution des ions.

II.2.4. Fines de brique

Dans ce chapitre, la préparation, la caractérisation et les formulations sont présentées. Deux types de briques sont étudiés : les briques de référence, qui sont des briques neuves, et des briques anciennes issues de chantier de démolition. Ces fines sont intégrées dans les formulations avec les liants hydrauliques.

II.2.4.1. Préparation des fines de brique

Au départ des briques entières (Figure II.5), les fines sont produites par broyage, afin d'obtenir une poudre inférieure à 500 μm pour les plus grossières.

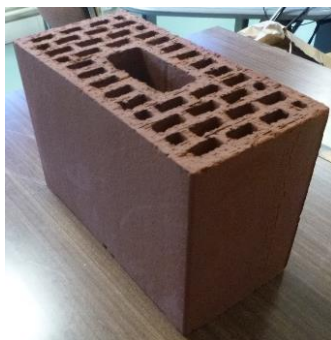


Figure II-5 Bloc de brique de référence.

a. Briques de référence

Les fines de brique de référence sont issues de blocs « haute résistance » 238 x 138 x 138 mm, de l'entreprise Ploegsteert, présentés sur la Figure II.5. Le choix de travailler sur des briques neuves permet de s'affranchir des pollutions existantes sur les briques recyclées tels que du mortier ou de la terre, et de mieux comprendre l'apport du matériau brique en tant que tel dans les mélanges avec les liants hydrauliques.

Durant l'étude, le travail s'effectuera sur 2 lots de briques de référence achetés à deux périodes différentes de l'étude. Ces deux lots sont caractérisés pour vérifier la correspondance entre eux. Par la suite, trois types de fines de brique sont préparés afin de déterminer l'impact de la granulométrie et de la finesse sur les liants hydrauliques ; le protocole est décrit dans la Figure II.6. La fabrication des fines est menée au CTP (Centre Terre et Pierre) à Tournai en Belgique. Les deux lots de briques référence 1 et 2 sont broyés afin d'obtenir trois granulométries différentes. Dans une première étape, un concasseur à mâchoires est utilisé et permet de réduire l'échantillon sous forme de granulats. Un tamisage (tamis de 1 mm) est alors effectué. Le passant est ensuite broyé dans un broyeur à boulets (boulets en acier). En fonction de la granulométrie attendue, le temps de broyage évolue.

Trois types de fines sont préparés :

- les ultra-fines nommées **B1** : ces fines proviennent des briques référence 1. Après avoir été broyées pour obtenir des fines avec une finesse inférieure à 20 μm , elles sont passées dans un cyclobroyeur à anneaux.
- les fines de référence, nommées **B2** : ces fines proviennent des briques de référence 1 et 2. Le broyage avec le broyeur à boulets dure 40 min. La granulométrie de ces fines est la plus proche de la granulométrie des liants hydrauliques. Les deux types de fines sont référencés : B2.1 et B2.2.
- les plus grossières, nommées **B3** : ces fines proviennent des briques de référence 2. Le broyage avec le broyeur à boulets dure 10 min.

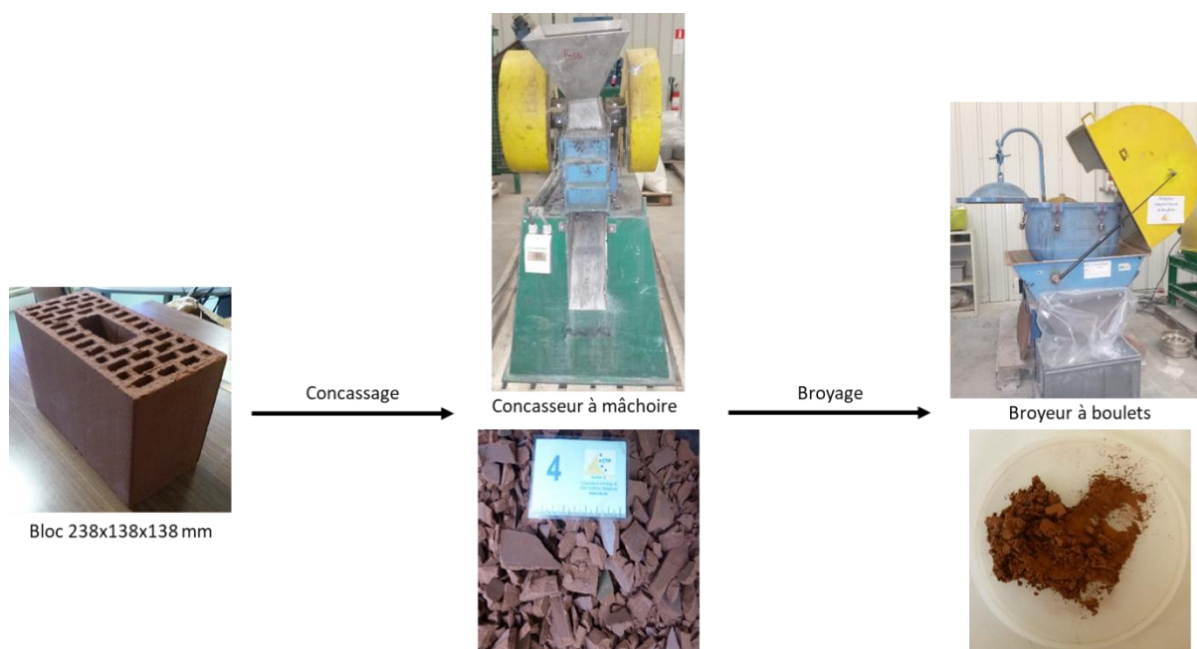


Figure II-6 Protocole de préparation des fines de brique.

b. **Briques anciennes**

Les briques anciennes sont issues de chantiers de démolition dans le Nord de la France. Trois lots de briques provenant de trois sites différents sont étudiés. Une vingtaine de briques est récupérée par lot.

- le lot 1 provient d'un chantier de Roncq : c'est une construction des années 50.
- le lot 2 vient d'un chantier de Bousbecque : c'est une ancienne usine des années 50. Certaines briques se démarquent par leur couleur et des liserés sont présents dans

la brique. Après une analyse visuelle des briques, le lot 2 est subdivisé en 7 sous lots (Figure II.7).

- le lot 3 est issu d'un chantier de Croix : c'est une usine des années 1900.



Figure II-7 Briques anciennes, lot 2.

Dans un premier temps, une sélection de deux lots de briques est effectuée. Le nombre plus important de briques dans les lots 1 et 3 permet de préparer une quantité de fines suffisante pour des formulations. Les briques anciennes sont nettoyées pour supprimer le mortier et autres constituants associés à la brique. Le nettoyage s'effectue avec une brosse métallique et un burain. Contrairement aux briques de référence, les briques anciennes sont des briques pleines. Il faut donc les casser et les fragmenter à l'aide d'une masse avant l'étape de concassage. Ensuite, le concassage avec un concasseur à mâchoire est réalisé et une poudre inférieure à 1 mm est obtenue. Cette poudre est broyée au cyclobroyeur à anneaux durant un cycle de 1 min puis tamisée au tamis de 100 μm . Les fines de brique ancienne sont ramenées à une granulométrie proche de celle des fines B2.

II.2.4.2. Caractérisation des fines de brique**a. Composition chimique**

La caractérisation chimique est réalisée par fluorescence X (Tableau II.4). Les briques, qu'elles soient récentes ou anciennes, sont un matériau riche en oxyde de silicium, d'aluminium, de calcium et de fer. La brique de référence se démarque des briques anciennes par la quantité d'oxyde de fer qui est de 16,3 %, soit plus du triple de celle des briques anciennes. Ceci a un impact sur la quantité de silice et d'alumine. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur les briques anciennes est supérieur : 6,9-8 alors qu'il est de 6 pour les briques de référence.

Tableau II-4 Pourcentage d'oxyde des briques de référence et anciennes (lots 1, 2 et 3), fluorescence X.

Oxydes (% masse sèche)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	Total
Briques de référence 1	1,7	62,8	10,4	0,6	16,3	2,1	0,6	2,2	2,4	0,2	99,3
Briques de référence 2	1,3	67,8	14,2	-	8,44	2,6	1,4	2,4	1,5	-	99,6
Lot 1	0,9	79,1	9,8	-	4,2	2,4	1,3	0,8	0,8	-	99,3
Lot 2.1	5,4	73,9	10,2	-	4,3	2,4	1,1	1,1	0,8	-	99,2
Lot 2.2	4,4	74,9	10,6	0,1	4,1	2,5	1,1	1,1	0,8	-	99,6
Lot 2.3	1,3	78,5	10,3	-	4,2	2,4	1,1	0,9	0,8	-	99,5
Lot 2.4	0,6	79,6	10,0	-	4,3	2,2	1,0	0,8	0,8	-	99,3
Lot 2.5	2,3	75,5	11,5	-	4,6	2,6	1,0	1,0	0,8	-	99,3
Lot 2.6	6,3	72,4	10,5	0,2	4,4	2,5	1,0	1,2	0,7	-	99,2
Lot 2.7	2,2	77,9	9,9	-	4,2	2,2	0,9	1,3	1	-	99,6
Lot 3	1,4	80	8,9	-	3,5	2,3	1,8	0,7	0,8	-	99,5

b. Composition minéralogique

La caractérisation minéralogique est réalisée par diffraction aux rayons X. Cette technique permet de qualifier et quantifier, par la méthode Rietveld, les minéraux et la phase amorphe contenus dans les fines de brique.

Les deux lots de référence sont semblables ; les pics associés aux minéraux sur les diffractogrammes sont identiques (Figure II.8). Les minéraux retrouvés dans les briques

de référence sont le quartz (SiO_2), l'hématite (Fe_2O_3), des feldspaths avec l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et la microcline (KAlSi_3O_8). Le corindon est utilisé comme standard pour permettre la quantification des phases.

Pour les fines de brique ancienne, la minéralogie est identique à celle des briques de référence (Figure II.9). Les changements visibles sur les diffractogrammes sont liés à l'intensité des pics et la répartition minéralogique qui n'est pas la même.

Le pourcentage des différents minéraux et phases est donné au Tableau II.5.

La proportion de phase amorphe dans les différents types de brique est variable allant de 13,6 à 36,3 %. La dissolution des phases amorphes et des minéraux plus tendres tels que les feldspaths (albite, microcline), peut entraîner une augmentation des oxydes libres dans les mélanges qui peuvent précipiter pour former des gels types C-S-H voire C-A-S-H dans le cas des matériaux alcali-activés.

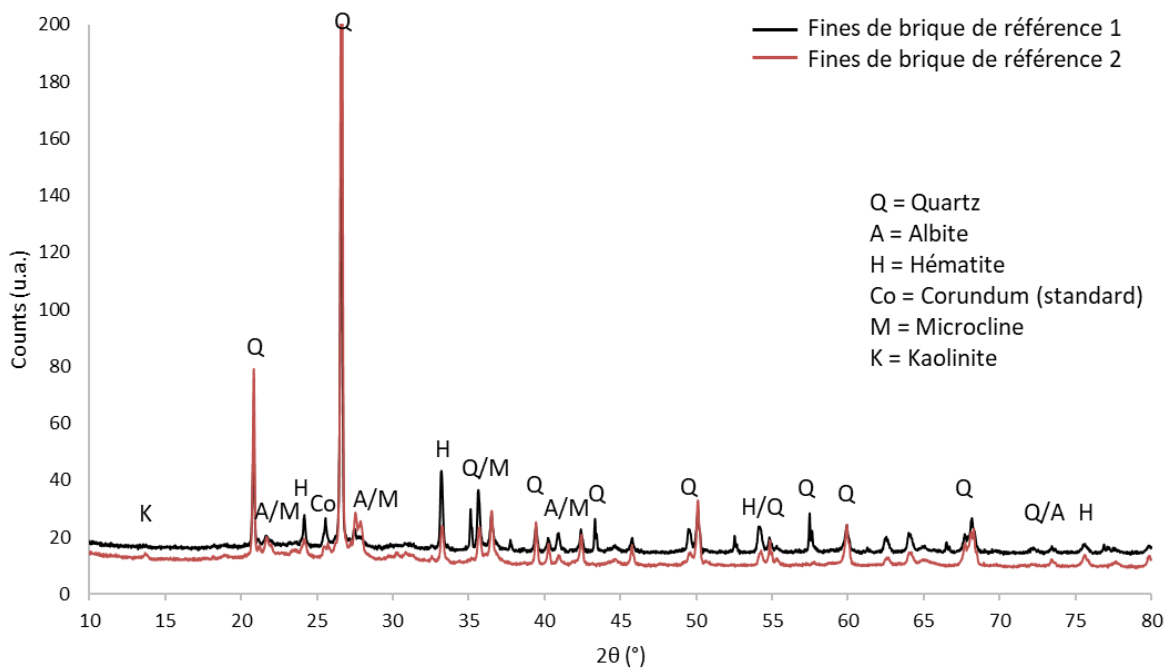


Figure II-8 Diffractogrammes des fines de brique de référence 1 et 2.

Tableau II-5 Identification des phases minérales dans les fines de brique de référence et les lots 1 ; 2.1 ; 2.3 ; 3 des briques anciennes.

Minéraux (%)	Briques de référence	Lot 1	Lot 2.1	Lot 2.3	Lot 3
Quartz SiO ₂	58,6	70,1	41,7	48,8	63,0
Hématite Fe ₂ O ₃	12,8	4,2	2,4	2,7	2,3
Albite NaAlSi ₃ O ₈	3,9	8,0	21,5	8,8	12,6
Microcline KAlSi ₃ O ₈	6,0	2,0	2,6	1,6	2,8
Cristobalite SiO ₂	2,8	2,1	-	1,2	-
Calcite CaCo ₃	-	-	2,6	-	-
Amorphe	15,9	13,6	29,2	36,3	19,0

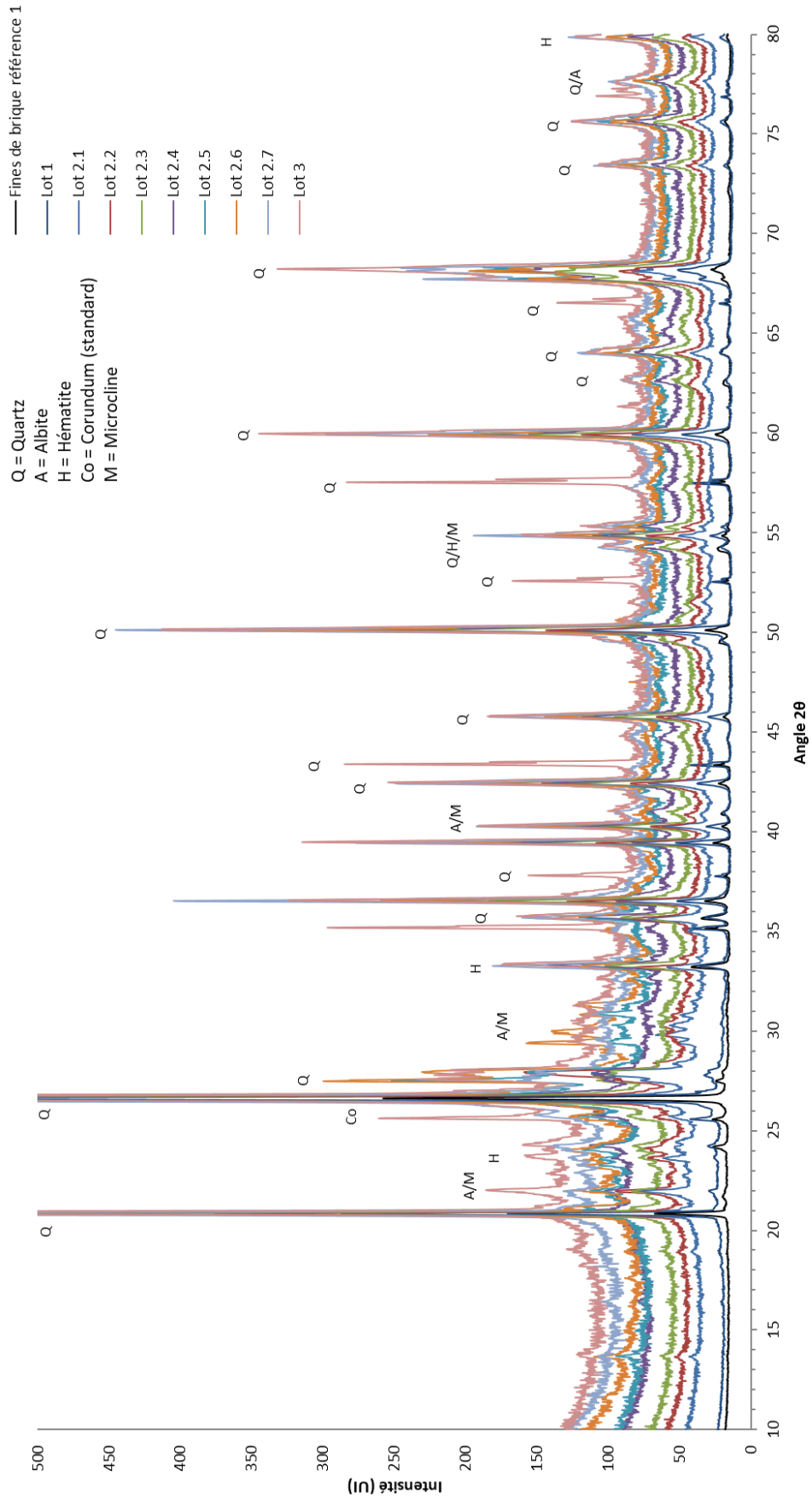


Figure II-9 Diffractogrammes des briques anciennes et référence.

c. **Propriétés physiques**

Les trois types de fines de brique de référence sont analysées (Figure II.10). La taille des particules joue un rôle important dans les réactions qui se produisent dans les mélanges hydrauliques. Pour les briques de références (Tableau II.6) :

- B1 : fines qui sont considérées comme des ultra-fines avec une granulométrie inférieure à 10 μm .
- B2 : une division en deux lots est réalisée du fait de la provenance des briques et de leur préparation à deux périodes différentes de l'étude. Une caractéristique qui diffère entre les lots B2.1 ($d_{10} = 1,7 \mu\text{m}$) et B2.2 ($d_{10} = 2,7 \mu\text{m}$). Les fines B2.1 semblent avoir une quantité plus importante de particules très fines (ultra-fines), ce qui pourra jouer sur leur réactivité dans les mélanges. Pour rappel, ces fines B2 ont été préparées pour obtenir une granulométrie la plus proche possible de la poudre de ciment.
- B3 : lot de fines plus grossières, sélectionné pour travailler sur un matériau plus grossier que la poudre de ciment et plus fin qu'un sable (inférieur à 1 mm).

Les lots de fines anciennes (lots 1 et 3) sont préparés en vue d'obtenir une granulométrie la plus proche possible des fines B2 et du ciment (Figure II.10). Ces lots permettront d'étudier l'impact des fines de brique ancienne et d'observer éventuellement une différence de comportement par rapport à des briques neuves. La taille des particules diffère entre les lots 1 et 3 : cette différence est probablement liée à la dureté initiale des briques (et donc potentiellement à une cuisson différente).

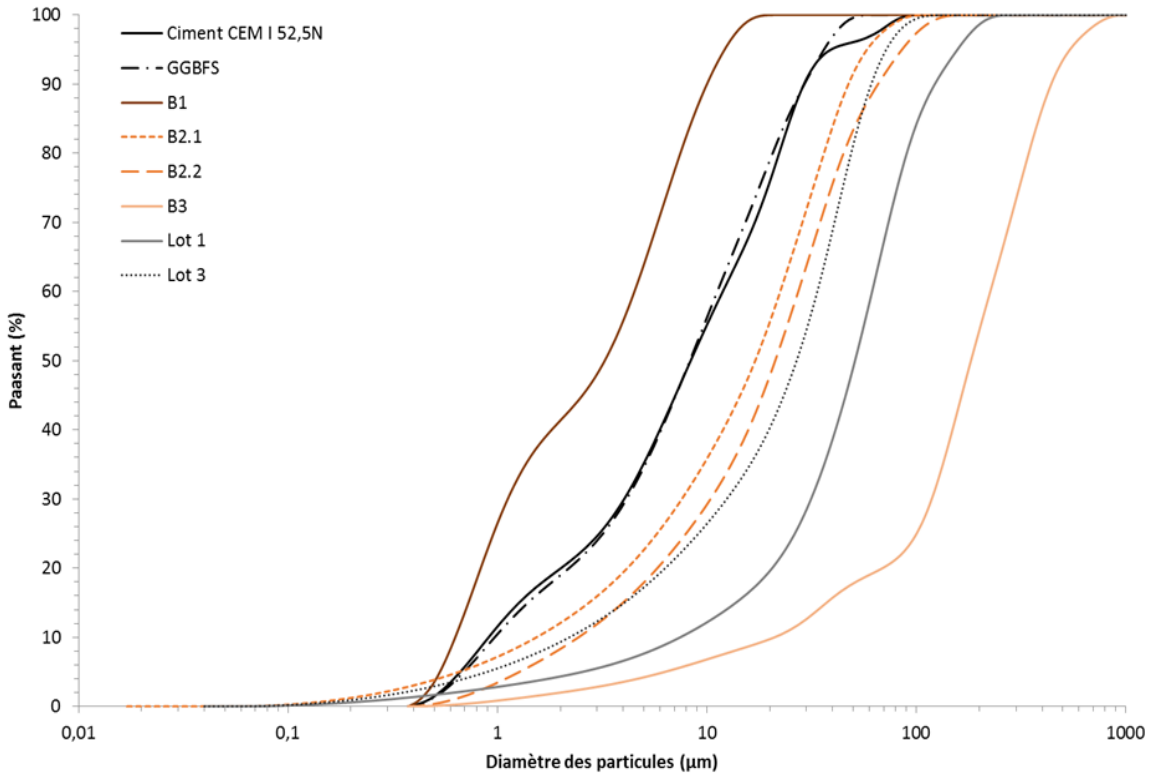


Figure II-10 Granulométrie des liants (ciment et GGBFS) et des fines de brique de référence.

Les surfaces spécifiques des fines sont calculées avec la méthode BET (Tableau II.6). La surface spécifique varie en fonction de la granulométrie du matériau ainsi que de la morphologie des grains. Pour les fines de brique, elle augmente avec la diminution de la taille des particules. La surface spécifique des fines de type B1 est nettement supérieure à celle de type B2 et B3. La surface spécifique des fines B2.1 et B2.2 est similaire. Pour les lots de fines anciennes, malgré la granulométrie proche des fines B2, la surface spécifique est inférieure à celle des briques neuves, soit 320 et 530 m²/kg, respectivement. Cette surface plus faible des deux lots est à prendre en compte dans les mélanges cimentaires.

L'absorption d'eau, calculée selon la méthode établie par Bouarroudj [123], indique une valeur inférieure à 3 % pour toutes les fines et peut être considérée comme négligeable (Tableau II.6). Cette valeur constitue une propriété importante à considérer car souvent le changement de maniabilité est corrélé à la porosité des fines et donc à leur absorption [124].

Tableau II-6 Caractéristiques physiques de fines de brique de référence (B1 ; B2 ; B3) et ancienne (lot 1 et 3).

Fines de brique		B1	B2.1	B2.2	B3	Lot 1	Lot 3
Surface spécifique, BET (m ² /kg)		3169	818	868	184	320	530
Absorption d'eau (%)		1 ≤	1,1	1,1	2,2	-	-
Granulométrie (µm)	d10	0,6	1,5	2,4	31,6	7,4	2,3
	d50	3,3	17	21,2	191,2	50,6	28,1
	d90	10,5	47,2	65,9	475,7	120,4	66,6

d. Activité pouzzolanique

L'activité pouzzolanique peut être déterminée par l'essai Chapelle modifié qui donne la consommation de chaux par le matériau testé (Tableau II.7). Ce facteur indique quel est le taux de chaux pouvant être fixé par les fines : la chaux ou Portlandite représente l'élément cristallisé principal formé au cours de la réaction d'hydratation. Les fines de brique peuvent être plus ou moins réactives dans un milieu cimentaire en interagissant avec la Portlandite pour former du gel de C-S-H.

La chaux consommée par les fines de brique étudiées est très variable de 85 et 622 Ca(OH)₂ mg/g de fines de brique. E. Navrátilová a étudié différentes fines de brique et l'activité pouzzolanique se situe entre 350 et 400 Ca(OH)₂ mg/g de fines de brique [24].

Sur base de la méthode Chapelle, une différence importante est observée entre l'activité pouzzolanique de fines de référence et anciennes. L'activité des fines de brique ancienne semble plus faible que celle des briques de référence B2 : 168 et 271 Ca(OH)₂ mg/g, respectivement, alors que 394 Ca(OH)₂ mg/g pour les fines de type B2.2.

Une corrélation de l'activité pouzzolanique avec les propriétés physiques des briques de référence B2 et des briques anciennes est visible. L'activité pouzzolanique est variable selon la surface spécifique et la granulométrie. La surface spécifique du lot 1 est la plus faible avec une granulométrie plus grossière ce qui entraîne une activité pouzzolanique inférieure par rapport aux fines du lot 3 et B2 ayant une granulométrie plus fine et une surface spécifique plus importante.

Il existe d'autres types d'essais permettant d'observer la pouzzolanité d'un matériau tel que l'indice d'activité calculé à partir des résultats de résistance en compression ou encore la quantification de la Portlandite par ATG. La corrélation entre différentes

techniques d'analyses permettra de conclure sur l'activité pouzzolanique des fines de brique [24,93,125].

Tableau II-7 Pouzzolanité des fines de brique.

Fines de brique	B1	B2	B3	Lot 1	Lot 2.1	Lot 2.2	Lot 2.3	Lot 2.4	Lot 2.5	Lot 2.6	Lot 2.7	Lot 3
Quantité de (Ca(OH) ₂ fixée (mg/g fines de brique)	622	394	294	168	236	85	136	85	246	314	286	271

II.2.5. Analyse de l'impact environnemental

L'analyse de l'impact environnemental dans cette étude est réalisée en utilisant la base de référence CML-IA V3.0 [126-127]. Les émissions de CO₂ libérées lors de la fabrication du ciment et des briques sont présentées dans le Tableau II.8. La fabrication initiale des briques est moins coûteuse en termes d'énergie et d'émission de CO₂ : 227 kg de CO₂ / t pour la brique et 800 kg de CO₂ / t le ciment [103].

En ce qui concerne les différents protocoles de fabrication pour les trois distributions granulométriques des particules fines des briques, une différence de consommation d'énergie a été constatée (Tableau II.8). L'énergie utilisée pour produire les fines de brique B1 (0,15 MJ/kg) est supérieure à celle de la poudre de ciment (0,13 MJ/kg). La consommation d'énergie pour la production des fines B2 et B3 est inférieure à celle du ciment.

Tableau II-8 Emission de carbone et énergie consommée lors de la fabrication des matériaux.

	Ciment	Fines de brique
Emission de CO ₂ (kg/t)	800	227
		B1: 0,15
Energie pour le broyage (MJ/kg)	0,13	B2: 0,08
		B3: 0,02

Ce calcul simple montre l'intérêt de la valorisation des fines de brique, en particulier B2 et B3, en substitution ou en mélange avec les ciments. D'autres facteurs, nécessaires à une

évaluation globale du cycle de vie, seraient néanmoins utiles afin d'avoir une vue complète de l'impact « du berceau à la tombe ».

II.2.6. Formulations testées avec les liants hydrauliques

Le travail de comparaison s'effectue sur pâte car, à la différence des mortiers, elle permet de s'affranchir de l'influence du sable. La compréhension de l'influence des fines de brique est donc simplifiée. Les différentes techniques appliquées fournissent les caractérisations physique, chimique et minéralogique qui permettent de déterminer les propriétés des nouveaux matériaux formés.

Pour tous les mélanges, le rapport E/L (avec E : eau et L : liant = ciment ou GGBFS + fines de brique) est fixé à 0,45. Ce choix a été fait après des tests d'étalement. Avec un E/L de 0,45, la mise en place est aisée pour tous les mélanges, quelle que soit la granulométrie des fines utilisées.

Les formulations sont établies selon la norme NF EN 196-1 [122]. Dans un premier temps, une homogénéisation des poudres est réalisée (liant et fines de brique) dans le malaxeur avant la mise en solution avec l'eau/solution alcali-activatrice. Des éprouvettes 4x4x16 cm sont ensuite coulées puis stockées en chambre humide (100 % d'humidité relative à 20 °C) durant 24h. Après démoulage, les éprouvettes sont stockées en chambre humide tout le long de l'expérimentation puis découpées en cube de 4 cm³ pour les analyses à chaque échéance donnée. La substitution du liant par les fines de brique se fait par substitution massique.

II.2.6.1. Voie cimentaire

Toutes les formulations sont décrites dans le Tableau II.9. Elles sont basées sur le même E/L à 0,45, avec une substitution massique du ciment par les fines de brique quelle que soit leur granulométrie et les taux de substitution choisis. Les fines n'étant pas considérées comme un matériau absorbant, le choix est fait de travailler à E/L constant. Avec la substitution massique, et un rapport E/L constant, la quantité d'eau dans les mélanges reste égale, quel que soit le type de fines utilisées. Dans les formulations, c'est le rapport E/C (Eau/Ciment) qui augmente avec l'augmentation en fines de brique.

Un travail en deux temps est effectué. Tout d’abord, des essais sur pâtes avec les fines de référence B2.1 sont réalisés pour des taux de substitution allant de 0 à 90 %. Par la suite, les trois granulométries de fines de référence (B1, B2.2 et B3) sont, respectivement valorisées dans les mélanges avec des substitutions de 0, 10, 20, 30 et 80 % de fines.

La première approche est basée sur des mélanges avec les fines de granulométrie type B2.1, qui offrent une granulométrie la plus proche de la poudre de ciment. Cette expérimentation permet d’observer une évolution globale avec 9 mélanges basés sur une augmentation du taux de 10 % pour chaque mélange. Ces résultats sont comparés à un mélange de contrôle sur pâte avec 100 % de ciment. Ces paliers de 10 % donnent une image de l’effet des fines sur les performances des mélanges.

Pour la seconde partie, les formulations sont réalisées sur les trois types de granulométries (B1 ; B2.2 et B3) pour comparer l’effet de la finesse sur les mélanges. Ces formulations sont basées sur de plus faibles taux de substitution, de 10 à 30 %, ce qui permet d’obtenir des mélanges offrant de bonnes performances mécaniques. Un mélange à 80 % de taux de substitution est toutefois réalisé afin de comprendre l’impact réel des fines de brique lorsqu’elles sont majoritaires dans le mélange.

Tableau II-9 Formulations des pâtes cimentaires à base de fines de brique.

Type	Contrôle	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Ciment (g)	3000	2700	2400	2100	1800	1500	1200	900	600	300	-
Fines de brique (g)	-	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
Eau (g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
E/L	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45

Pour les essais avec les fines de brique ancienne, les mêmes essais avec des taux de substitution (10, 20, 30 et 80 %) et des échéances (1, 7, 28, 90 et 180 jours) identiques sont réalisés. Le Tableau II.10 présente la nomenclature des échantillons.

Tableau II-10 Dénomination des échantillons.

Taux de substitution (%)	Fines de référence B1	Fines de référence B2	Fines de référence B3	Fines du lot 1 (BA1)	Fines du lot 3 (BA3)
10	B1-10%	B2-10%	B3-10%	BA1-10%	BA3-10%
20	B1-20%	B2-20%	B3-20%	BA1-20%	BA3-20%
30	B1-30%	B2-30%	B3-30%	BA1-30%	BA3-30%
80	B1-80%	B2-80%	B3-80%	BA1-80%	BA3-80%

II.2.6.2. Voie alcali-activée

Dans un premier temps, des tests sont réalisés pour déterminer quels types d'activateurs utiliser et dans quelles proportions. Ces essais sont réalisés sur des mélanges avec des taux de substitution massiques de 0, 50 et 100 % de fines de brique. Les mélanges contenant seulement des fines de brique ne durcissent pas, quelle que soit la concentration activatrice employée. Les fines de brique ne peuvent être activées seules et un précurseur doit être associé au mélange. Deux types d'activateurs sont utilisés en mélange : l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium.

Deux facteurs permettent d'optimiser le mélange : une teneur en Na₂O comprise entre 2 et 8 % et un rapport SiO₂/Na₂O de 1 à 1.5. Ces deux paramètres sont calculés à partir de la quantité de GGBFS dans le mélange.

Sur la base de l'étude bibliographique et de ces essais préliminaires, le choix s'est tourné vers une solution alcali-activatrice qui associe ces deux activateurs. L'association des deux va permettre une optimisation de la solution avec un pourcentage de Na₂O fixé à 5 % ainsi qu'un rapport SiO₂/Na₂O fixé à 1,45.

Les premières formulations sont réalisées avec une concentration calculée en fonction de la quantité de GGBFS dans le mélange.

Par la suite, une deuxième série de formulations sera réalisée. La concentration de la solution sera calculée en fonction de la quantité totale de matériau, de telle sorte que le pourcentage de Na₂O augmente avec l'augmentation en fines de brique, le rapport SiO₂/Na₂O restant fixe.

a. Préparation de la solution alcali-activatrice

La solution doit être préparée 24h à l'avance pour s'affranchir de la réaction exothermique liée à la dissolution de l'hydroxyde de sodium. Le silicate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'eau sont pesés puis mélangés durant plusieurs minutes. La solution est préparée et stockée sous hotte ventilée. Travailler avec des températures supérieures entrainerait une augmentation de la cinétique de réaction et donc une hydratation plus rapide [128]. Un des effets recherchés avec l'ajout de fines de brique est justement le ralentissement de l'hydratation pour permettre d'avoir un matériau plus maniable. C'est pour cela que l'étude est réalisée à température ambiante.

b. Formulations

Deux types de formulations sont étudiés en fonction de la concentration de la solution activatrice (Tableau II.11).

- BL : formulations avec une concentration de la solution alcali-activatrice calculée par rapport à la quantité de GGBFS, avec 5 % Na₂O et un rapport SiO₂/Na₂O=1,45. La concentration de la solution alcali-activatrice diminue avec l'augmentation du taux de fines de brique, ce qui signifie qu'il y a donc moins de silicate présent en solution. Avec ces formulations, l'activation est associée à la quantité de GGBFS et les fines de brique sont considérées comme un ajout et non activables.
- BLM : formulations avec une concentration de la solution alcali-activatrice calculée par rapport à la quantité totale de matériaux (GGBFS et fines de brique). Avec l'augmentation du taux de fines de brique, la quantité de silicate en solution reste constante par rapport à la masse totale de matériaux mais elle augmente fortement par rapport à la masse de GGBFS. Tout en sachant qu'une activation optimale du GGBFS se fait entre 2 et 8 % de Na₂O, il est attendu qu'au-delà, il y aura peu d'effet sur les résistances mécaniques et qu'il peut même y avoir apparition d'efflorescences et de carbonatation [58]. Un essai sur un GGBFS avec une solution alcali-activatrice plus concentrée sera réalisé pour savoir si la concentration initiale choisie est optimale dans l'activation du GGBFS.

Matériaux et méthodes

Tableau II-11 Formulations testées dans la voie alcali-activée.

BL	GGBFS (g) (**)	FB (g) (**)	Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)	Eau (g)	E/L	SiO ₂ /Na ₂ O	%Na ₂ O
0%	1500	0	377	14,2	550,4	0,45	1,45	5
10%	1350	150	340	13	562,7	0,45	1,45	5
20%	1200	300	302	11,5	575,2	0,45	1,45	5
30%	1050	450	265	10	587,7	0,45	1,45	5
50%	750	750	188	7,2	612,9	0,45	1,45	5

BLM(*)	GGBFS (g)	FB (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)	Eau (g)	E/L	SiO ₂ /Na ₂ O	%Na ₂ O
0%	1500	0	377	14,2	550,4	0,45	1,45	5
10%	1350	150	377	14,2	550,4	0,45	1,45	5,6
20%	1200	300	377	14,2	550,4	0,45	1,45	6,25
30%	1050	450	377	14,2	550,4	0,45	1,45	7,14
50%	750	750	377	14,2	550,4	0,45	1,45	10

FB : fines de brique de type B2.

II.3. Conclusions

Dans ce chapitre, les techniques de caractérisation sont décrites et permettent par la suite l'étude des différentes propriétés des matières premières : ciment CEM I, GGBFS et fines de brique (de référence et anciennes) ainsi que des formulations réalisées au cours de l'étude. L'analyse des caractéristiques des matériaux est importante pour comprendre les interactions entre les liants et les fines de brique. Dans la voie cimentaire, des mélanges seront réalisés avec une substitution du ciment par les fines de brique de référence selon trois granulométries ainsi qu'avec les fines de brique ancienne. L'ajout des fines de brique dans un mélange hydraulique cimentaire entraîne une augmentation de la part silico-alumineuse dans le mélange. Les fines de brique étant considérées comme un matériau pouzzolanique, il faut s'attendre à une interaction entre la réaction d'hydratation du ciment et la réaction pouzzolanique des fines de brique. Le fait d'étudier également des fines avec trois granulométries différentes permettra de comprendre l'impact de la finesse sur les réactions mises en jeu dans les mélanges hydrauliques. Le ratio Al/Si élevé est essentiel pour l'incorporation des fines dans les mélanges alcali-activateurs avec le GGBFS. L'activation alcaline se fait essentiellement par réaction des aluminosilicates avec le silicate de sodium de la solution alcali-activatrice provoquant une polymérisation de ces éléments et conférant au matériau sa résistance.

III. Valorisation dans la voie cimentaire

Une des voies de valorisation proposée est l'élaboration de ciment composé par le remplacement d'une partie du ciment par les fines de brique. Suite à la caractérisation effectuée dans le chapitre 2, les caractéristiques physico-chimiques des matériaux sont connues. Les principales propriétés fonctionnelles des mélanges sont analysées afin de mettre en évidence de potentiels effets filler, de nucléation hétérogène ou encore d'interactions physico-chimiques entre le ciment et les fines de brique comme l'activité pouzzolanique. C'est dans ce but que des mélanges sous forme de pâtes cimentaires mixtes sont réalisés et analysés. Deux types de fines de brique sont étudiés comme substituant au ciment :

- une première partie présente les essais avec les fines de référence suivant trois granulométries de fines de référence (B1, B2.1 ; B2.2 et B3), avec des essais de caractérisation aux états frais et durci.
- une seconde partie traite des essais similaires sur des fines de brique ancienne (BA1 et BA3) issues de chantiers de démolition.

Toutes les formulations réalisées sont décrites dans le paragraphe II.2.6.1. Les mélanges sont effectués sur la base d'un E/L constant à 0,45 avec une substitution massique du ciment par les fines de brique.

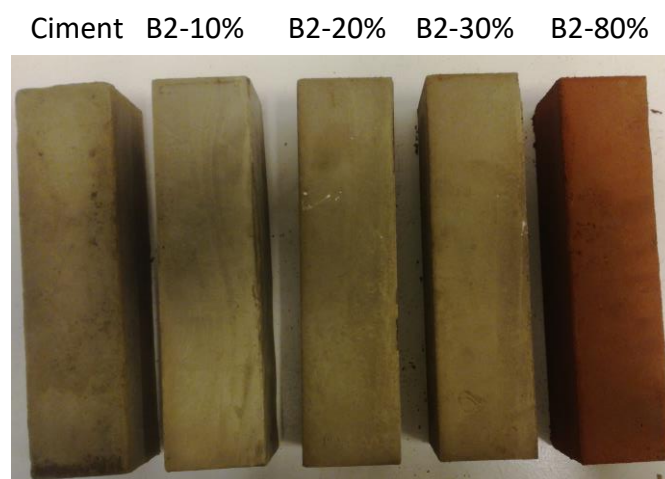


Figure III-1 Eprouvettes des formulations à base de fines B2.

III.1. Essais avec les fines de brique de référence

La première partie de cette étude consiste à réaliser des formulations avec des fines de brique de référence qui sont des briques neuves préparées selon trois types de granulométries (B1, B2 et B3).

Les formulations réalisées sont soumises à des essais de caractérisation à l'état frais et durci.

III.1.1. Caractérisation à l'état frais

La caractérisation à l'état frais est réalisée durant les premières heures qui succèdent la fabrication de l'échantillon. Ces essais permettent d'évaluer l'impact des fines de brique sur la mise en œuvre des mélanges formulés ainsi que le suivi au jeune âge de la réaction d'hydratation.

III.1.1.1. Essais d'étalement

L'essai d'étalement est un essai qui permet d'évaluer la maniabilité du matériau. Cet essai est réalisé sur toutes les formulations.

Les différents étalements mesurés sont comparés avec la pâte de ciment contrôle, formulée avec un E/C de 0,45, dont l'étalement est de 150 mm.

Une première série de tests est réalisée sur les fines de brique B2.1, avec des taux de substitution allant de 0 à 100 % (Figure III.2).

Le comportement des fines de brique B2.1 montre une augmentation de la maniabilité du mélange avec l'augmentation en fines: 150 mm pour le contrôle et jusqu'à 223 mm pour la pâte avec 100 % de fines de brique. Les faibles taux de substitution (10 et 20 %) donnent des résultats très proches du contrôle. À partir de 30 % de substitution le comportement change et l'étalement augmente avec le taux de fines. Les mélanges avec des taux supérieurs à 30 % de fines de brique sont ainsi plus fluides.

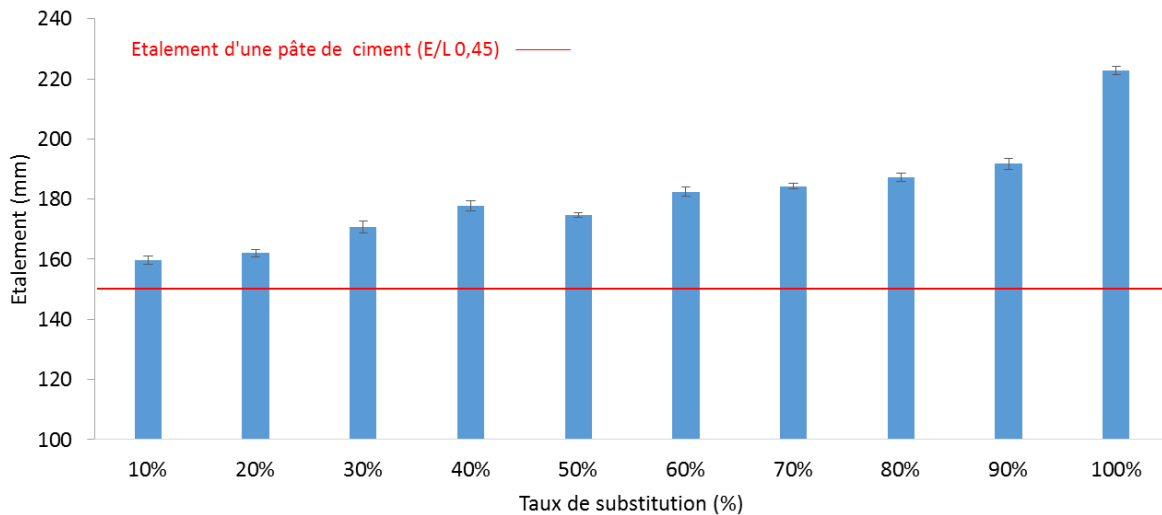


Figure III-2 Essai d'étalement avec augmentation des taux de substitution en fines de brique B2.1.

Les fines de brique B2.1 et B2.2 sont testées pour des substitutions de 10, 20 et 30 % et les résultats sont présentés dans la Figure III.3. Cet essai confirme un comportement identique des deux lots de fines de référence B2.1 et B2.2.

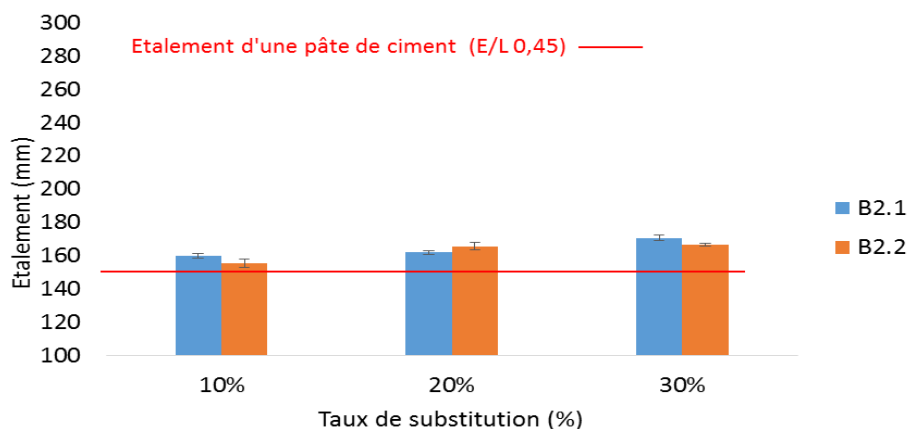


Figure III-3 Essais d'étalement : comparaison entre les lots B2.1 et B2.2.

Le travail de caractérisation s'effectue sur les trois types de fines de référence caractérisées par trois granulométries différentes : B1 ; B2 et B3.

Ces essais sont présentés dans la Figure III.4. Des comportements différents selon la granulométrie sont remarqués. L'étalement des fines B1, qui sont les particules les plus fines, diminue et devient nul (diamètre minimal du cône de 100 mm) avec l'augmentation

du taux de fines, allant de 150 mm pour la formulation avec 10 % de fines et jusqu'à 100 mm pour la formulation avec 80 % de fines. La maniabilité des mélanges avec les fines B1 est donc plus faible. Le comportement inverse est observé avec les fines B2 et B3. Avec les fines B3, l'augmentation de maniabilité est exacerbée avec l'augmentation en fines : le fait d'avoir des particules plus grossières semble entraîner une fluidité élevée des mélanges.

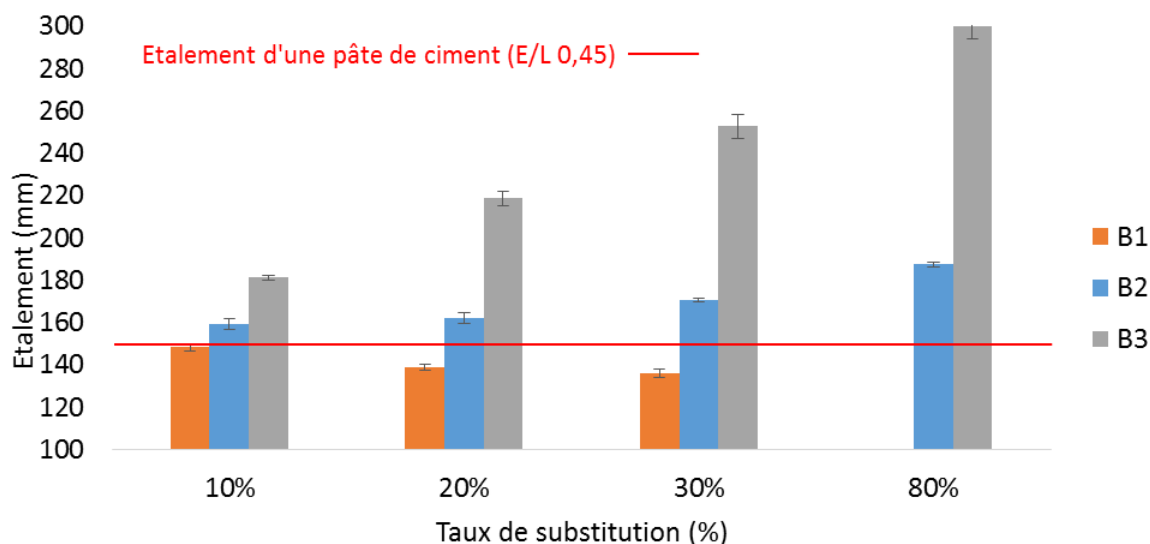


Figure III-4 Essais d'étalement : comparaison entre les 3 fines de référence (B1, B2 et B3).

Le test d'étalement démontre un comportement rhéologique différent selon la taille des particules et selon le taux de fines de brique.

Pour les mélanges avec les fines B1, la granulométrie très fine entraîne une augmentation de la surface spécifique des particules et ainsi une augmentation de la demande en eau. La perte de maniabilité avec les fines B1 est donc liée à la finesse des particules et à un piégeage de l'eau en surface.

Pour les formulations avec les fines B2 et B3, l'augmentation de la maniabilité est associée à une taille des particules plus importante qui entraîne une augmentation de la compacité (densité de tassement) ainsi qu'un effet filler lié aux fines. L'eau libre nécessaire à l'écoulement est donc piégée entre les fines et la maniabilité augmente avec le taux de substitution en fines de brique.

III.1.1.2. Essais de temps de prise

La mesure du temps de prise permet d'apprécier le temps nécessaire au mélange pour durcir suite au début de la réaction d'hydratation.

Les essais sont réalisés sur les trois types de fines de référence (Figure III.5). Ces résultats sont comparés avec une pâte de ciment contrôle.

Le ciment CEM I a un début de prise à 4h +/- 1h et une fin de prise à 10h +/- 1h.

La tendance générale pour le début comme pour la fin de prise est marquée par l'augmentation du temps de prise avec l'augmentation du taux de fines de brique, quel que soit le type de fines utilisé sauf B1 10 et 20 % en fin de prise. En effet, pour les mélanges avec les fines B1, le temps de fin de prise est plus court par rapport au mélange contrôle, pour les faibles taux de substitution : B1-10 % : 8h et B1-20 % : 9h30. La finesse des fines B1 engendre une plus grande surface spécifique qui entraîne probablement une augmentation de l'effet de nucléation : ceci a pour conséquence d'accélérer le temps de prise tant que le taux de substitution n'est pas trop important (à savoir 20%), une hypothèse corroborée par l'étude de Brooks et al [128].

Pour les mélanges avec les fines B2 et B3, le temps de prise augmente avec le taux de substitution. Les écarts de temps de prise entre le contrôle et les mélanges de fines B3 sont plus importants ; dans ces cas, l'apport des fines a un effet dilutif sur la partie clinker et donc le temps de prise augmente.

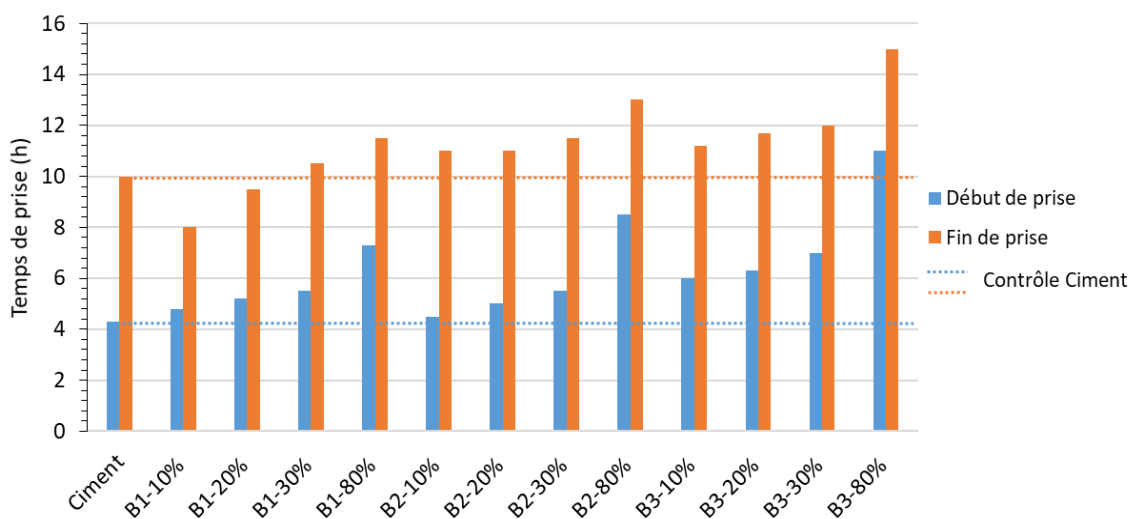


Figure III-5 Temps de prise pour les mélanges avec les trois granulométries de fines de brique.

III.1.1.3. Essais calorimétriques

La calorimétrie permet de déterminer le flux de chaleur dégagé durant les premiers jours de la réaction d'hydratation. Pour un ciment Portland, la calorimétrie illustre les phases qui se succèdent au cours de l'hydratation (Figure III.6). La description des différentes étapes de la courbe calorimétrique a été faite au chapitre I (I.2.2.2.)

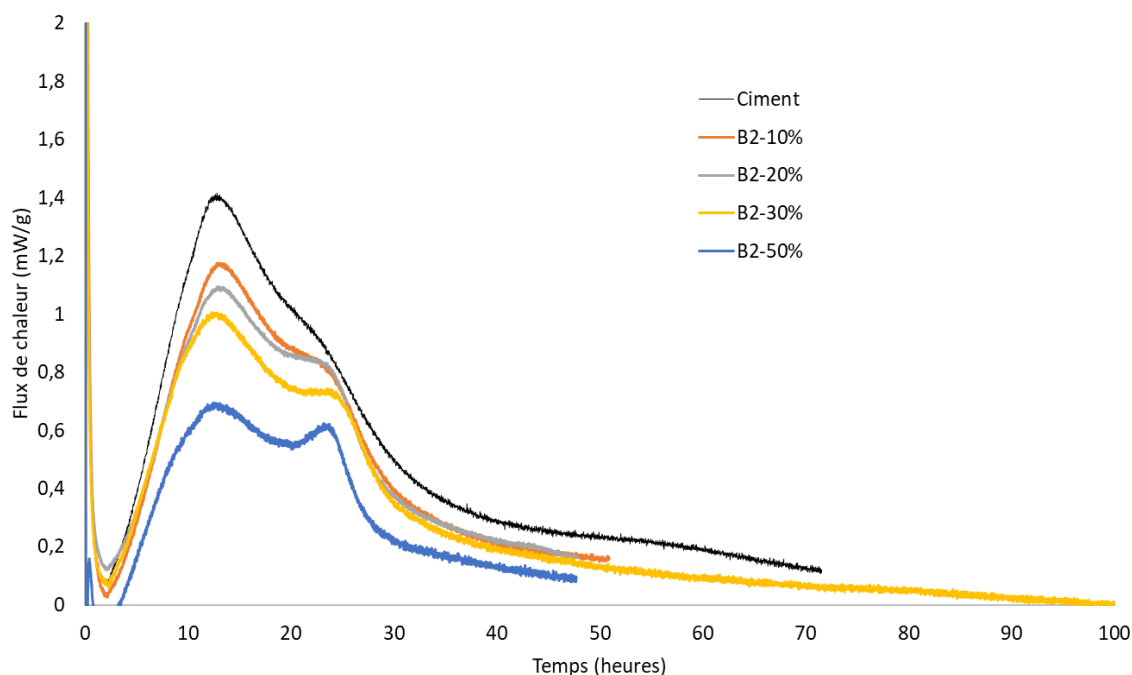


Figure III-6 Essais calorimétriques sur ciment de contrôle et ciments composés avec les fines B2.

Des premiers essais calorimétriques sont réalisés sur les mélanges avec les fines de brique de type B2. Quatre formulations sont testées : B2-10%, B2-20%, B2-30% et B2-50% (Figure III.6). Comme dans les études [32, 130-132], le premier phénomène constaté est la diminution du flux de chaleur dégagé durant la phase de précipitation de la Portlandite et des C-S-H, lié à la diminution de la quantité de ciment dans les mélanges : plus le taux de fines de brique augmente, plus le pic diminue. La deuxième observation est la formation d'un deuxième pic : pour le ciment, c'est un épaulement alors qu'avec les mélanges de fines de brique, le pic est mieux défini, comme dans le cas des ciments à base de laitier.

La calorimétrie met en évidence un changement de précipitation des phases avec l'ajout de fines de brique. La forte teneur en silico-aluminates des fines de brique entraîne une

réorganisation des hydrates formés : ainsi les C-S-H sont associés à deux autres hydrates constitués avec les phases aluminosilicatées des fines de brique. L'observation de deux pics distincts indique la précipitation de Portlandite, de C-S-H ainsi que des phases hydratées telles que C-A-S-H et les AFm dans des proportions différentes de celles d'un ciment Portland.

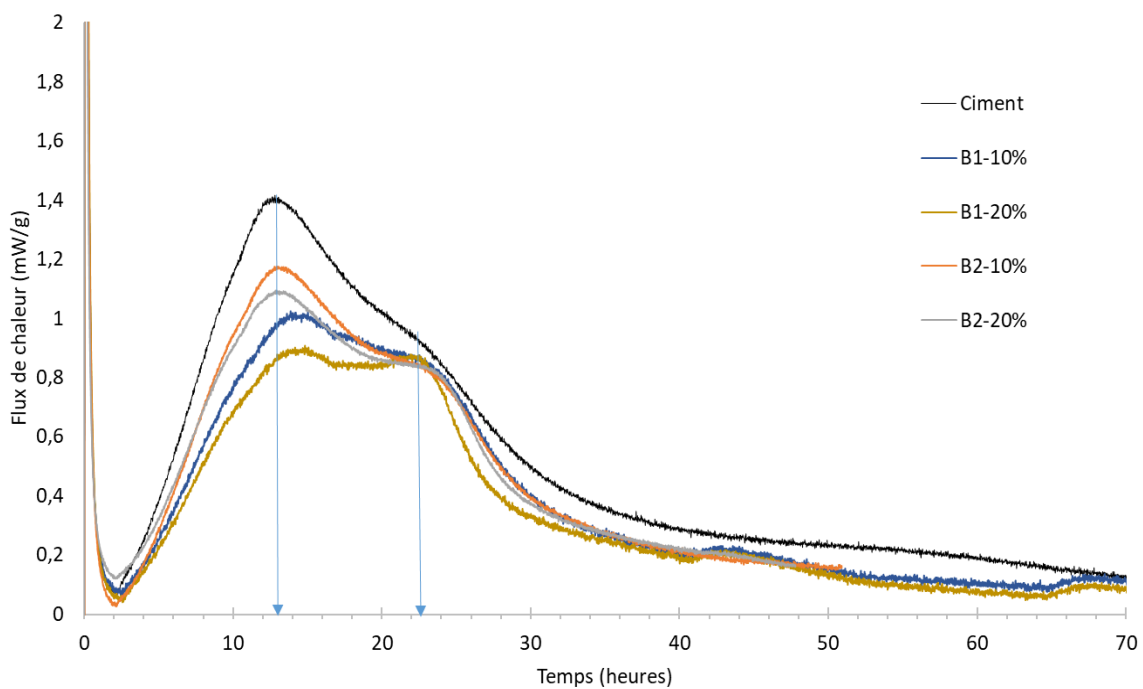


Figure III-7 Essais calorimétriques : comparaison entre le type de fines B1 et B2.

Par la suite, d'autres essais sont réalisés sur les formulations à base de fines de brique de type B1 (Figure III.7). Le flux de chaleur avec les mélanges de type B1 est légèrement plus faible qu'avec les fines B2. En revanche, l'allure des courbes calorimétriques pour les mélanges avec les fines B1 est plus équilibrée entre les deux pics. La finesse des fines B1 permettrait une libération et une accessibilité plus importante des aluminates provenant des briques, ce qui semblerait favoriser des phases plus riches en aluminium comme les C-A-S-H et les AFm.

III.1.2. Caractérisation à l'état durci

III.1.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet d'identifier les différentes phases présentes dans les échantillons ainsi que la quantification de ces phases hydratées.

La Figure III.8 illustre les courbes différentielles du ciment Portland et de l'échantillon B2-20% à 28 jours¹.

En se basant sur différentes études réalisées sur un ciment Portland, 3 pics peuvent être décrits [34,132-133]. La première phase correspond à la déshydratation des C-S-H (105-300°C), le second pic indique la déshydratation de la Portlandite (405-560°C) et la troisième phase montre la décarbonatation des carbonates CaCO_3 (650-850°C). Dans les matériaux comme le ciment ou la fine de brique de référence, la présence de calcaire est très faible et les carbonates visibles dans l'analyse thermogravimétrique proviendraient de la carbonatation des échantillons.

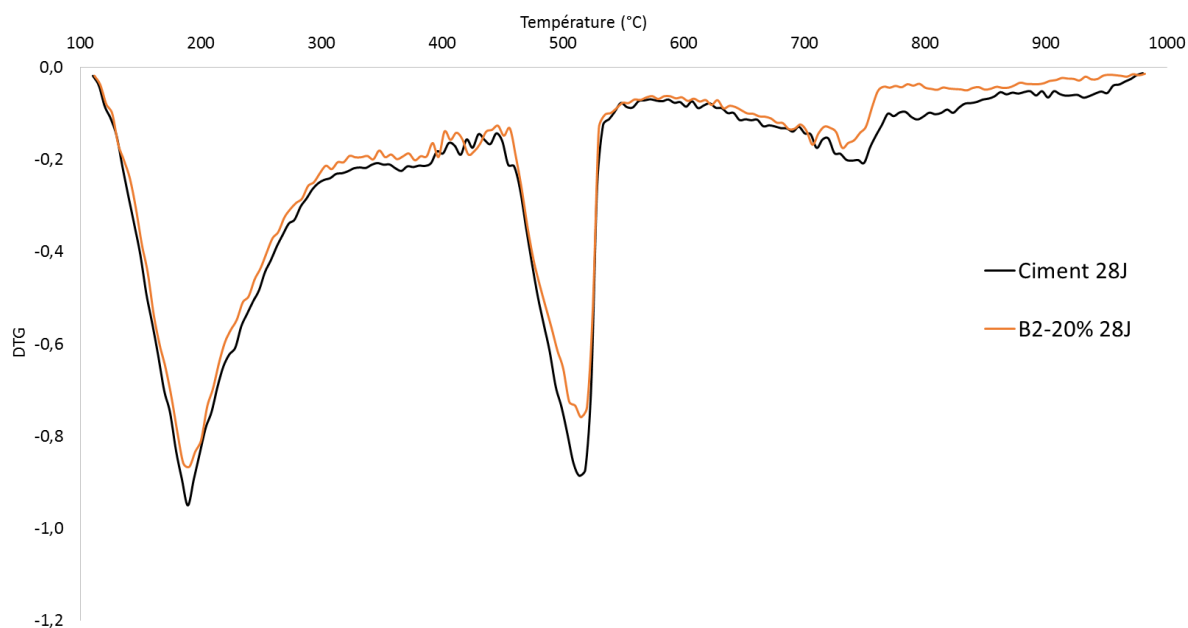


Figure III-8 Courbes différentielles (DTG) issues des échantillons B2-20% et contrôle à 28 jours.

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sur les échantillons avec les trois types de fines et à différentes échéances : 1, 7, 28, 90 et 180 jours. Ces analyses permettent de

¹ Les annexes 1 à 5 présentent les courbes différentielles des échantillons B1 ; B2 et B3 avec 20 % de substitution pour toutes les échéances (1, 7, 28, 90 et 180 jours).

quantifier la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), phase sur laquelle se focalise l'étude. Les teneurs obtenues en Portlandite sont le résultat du bilan entre la réaction d'hydratation du ciment qui génère la Portlandite (équations 1.7 à 1.9) et la réaction pouzzolanique qui la consomme (équations 1.10 à 1.12).

Une première quantification est réalisée sur la base de la Portlandite totale dans l'échantillon (Figure III.9). La quantité de Portlandite diminue avec l'augmentation du taux de substitution en fines de brique, quel que soit le type de fines. La Portlandite peut être considéré comme un indicateur de la proportion de l'ensemble des hydrates formés lors de la réaction d'hydratation malgré la réaction pouzzolanique qui en consomme mais en proportion modérée. Cette diminution de la quantité d'hydrates se corrèle bien avec la réduction des résistances mécaniques obtenues pour ces formulations (Figure III.14).

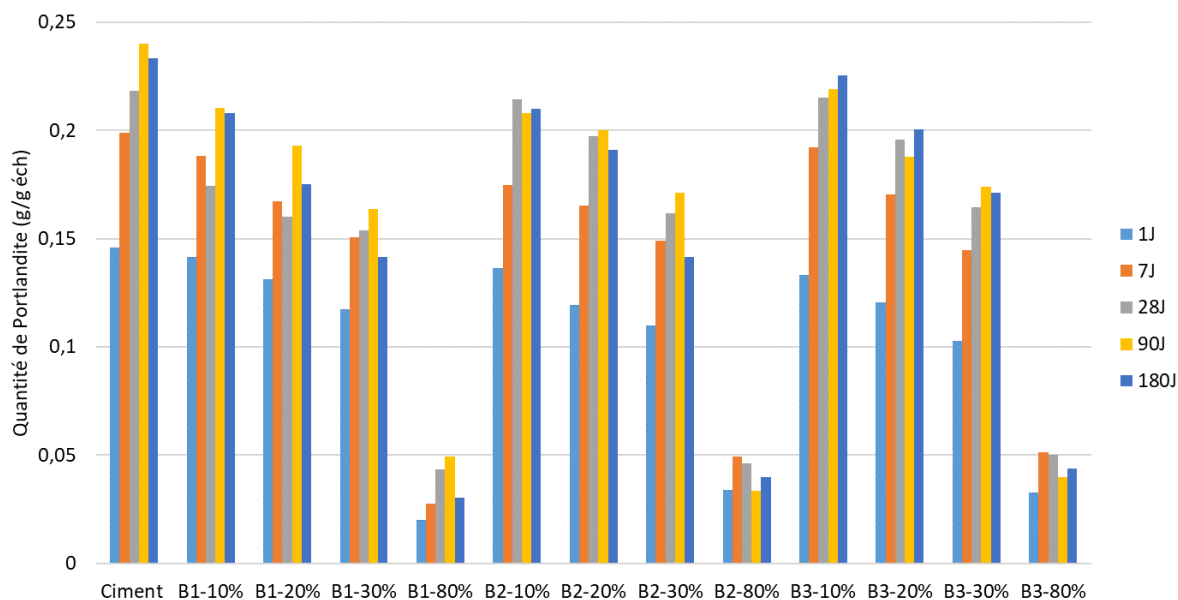


Figure III-9 Quantification de la Portlandite par rapport à la masse de fines sur les mélanges à différentes échéances.

Pour pouvoir observer l'impact des fines de brique sur les ciments composés, la quantification de la Portlandite est calculée en fonction de la quantité de ciment présent dans le mélange (Figure III.10).

Une première observation sur la globalité des mélanges réalisés permet de voir une quantité de Portlandite proche de celle obtenue avec le ciment contrôle, excepté pour l'échantillon B1-80%. Les fines de brique n'inhibent donc pas l'hydratation du ciment même lorsqu'elles sont majoritaires dans les mélanges.

Pour l'échantillon B1-80%, la quantité de Portlandite est étonnement faible à 1 et 7 jours. La faible maniabilité avec l'ajout de fines B1 serait peut-être à l'origine de ce résultat atypique.

Les réactions d'hydratation et pouzzolanique ne sont pas identifiables aux mêmes moments selon les trois types de fines. D'après certaines études, la mise en place de la réaction pouzzolanique est plus tardive ; elle est visible après la réaction d'hydratation avec la consommation de Portlandite [24,134]. Mais au vu des résultats assez proches obtenus, il n'est pas aisé d'étudier la compétition entre la réaction d'hydratation et la réaction pouzzolanique dans nos mélanges.

Il semblerait que pour les fines B1, à 1 jour, la quantité de Portlandite dans les mélanges soit équivalente voire supérieure, excepté B1-80%. Les mélanges avec les fines B1, de par leur finesse, accéléreraient la réaction d'hydratation avec un effet de nucléation plus important que pour les fines B2 et B3.

La mise en place de la réaction pouzzolanique serait plus rapide également, car à partir de 28 jours une diminution de la Portlandite dans les échantillons avec 10 et 20 % de fines est notée. Pour B1-30% et B1-80%, la réduction de Portlandite est plus marquée à 180 jours. Avec les fines B2 et B3 la réaction pouzzolanique n'apparaît clairement, par la consommation de Portlandite, que pour un taux de substitution élevé : sur les échantillons avec B2-30% à 180 jours et B2/B3-80 % à 90 jours.

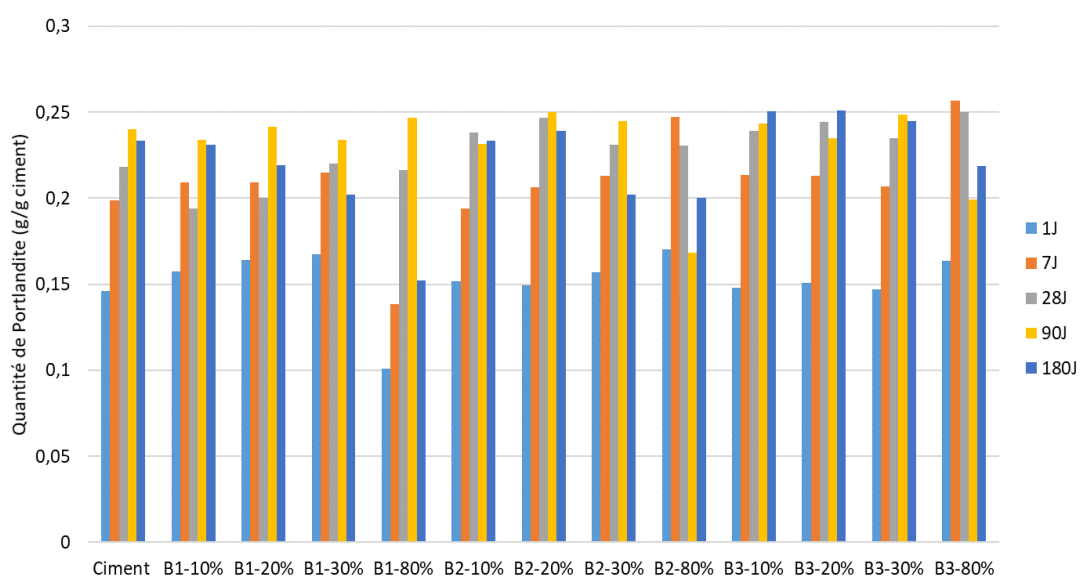


Figure III-10 Quantification de la Portlandite par rapport à la quantité de ciment dans les mélanges à différentes échéances.

III.1.2.2. Analyses porosimétriques

L'évolution de la porosité totale ainsi que la distribution de la taille des pores dans les mélanges au fil du temps sont étudiées à l'aide du MIP. Cette analyse permet de connaître l'impact de l'ajout de fines de brique sur la microstructure des liants composés créés.

Premièrement, l'analyse de la porosité totale révèle que, pour les fines B2 voire B1, avec le taux de substitution de 10 %, la porosité totale est équivalente à celle du ciment de contrôle (Figure III.11). Dans tous les autres cas, la porosité totale augmente avec le taux de substitution en fines de brique.

L'écart de porosité est plus marqué entre chaque incrément de 10 % avec les fines B3, plus grossières, qu'avec les fines B2 et B1.

De 1 à 90 jours, la porosité diminue progressivement pour les trois types de fines et avec toutes les substitutions. La précipitation des hydrates est à l'origine de cette réduction de porosité, provoquant un affinement de la microstructure plus important dans les formulations plus riches en ciment.

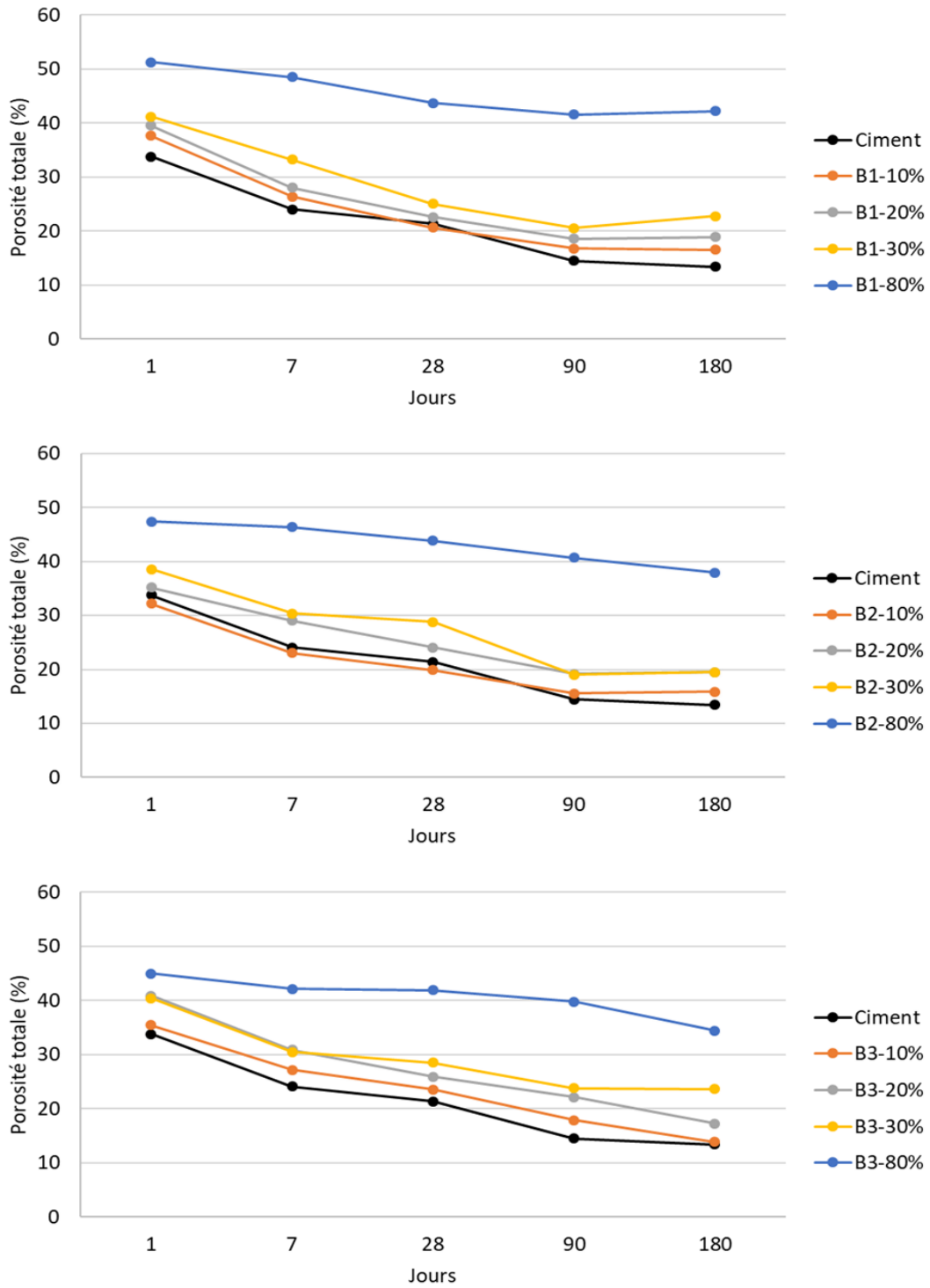


Figure III-11 Evolution de la porosité totale au cours du temps.

L'analyse de la distribution des tailles de pores pour les échantillons est présentée dans la Figure III.12. Cette figure permet de visualiser l'impact des fines de brique sur les mélanges hydrauliques à l'échelle microscopique (inférieure à 100 μm).

À 1 jour, la distribution poreuse pour tous les mélanges montre la présence de pores de 0,1 à 1 μm avec des proportions d'autant plus grandes quand le taux de substitution augmente ainsi que la taille des fines de B1 à B3. Dans les cas de B2-80% et B3-80% des pores plus grossiers de 1 à 10 μm sont présents en quantité importante puisqu'ils représentent au moins 50 %. La porosité équivalente au ciment pour les mélanges B1-10% et 20 % voire B2-10% pourrait être due à un effet de nucléation des fines de brique. Entre 7 et 28 jours, la fermeture de la porosité est visible dans tous les échantillons avec l'augmentation du nombre de pores inférieurs à 0,1 μm . Les mélanges avec les fines B3 rattrapent leur retard même s'il reste de nombreux pores supérieurs à 0,1 μm pour B2-80% et B3-80%.

À partir de 90 jours, un affinement de la distribution des pores est observé. Une microstructure plus fine est constatée toutefois avec les taux de substitution de fines plus faibles. Les mélanges avec B3 sont caractérisés par une distribution de la taille des pores plus étendue de 0,01 à 10 μm pour des taux de substitutions d'au moins 20 %. Les formulations avec les fines de type B2 présentent une microstructure plus affinée avec plus de 90 % de la porosité constituée de pores d'un diamètre inférieur à 0,1 μm pour tous les mélanges. Les formulations de type B1, malgré leur grande finesse, conservent quelques pores plus grossiers (jusqu'à 1 μm), probablement en raison de l'agglomération des particules.

Au cours du temps, une augmentation du pourcentage de pores plus fins est donc observée. Une majorité de la porosité est constituée de pores inférieurs à 1 μm voire 0,1 μm . Cet affinement de la microstructure est visible sur tous les échantillons, même avec des substitutions en fines de brique de 80 % mais en proportion moindre.

Cette fermeture de porosité est due à la formation des hydrates issus des réactions d'hydratation mais aussi pouzzolanique auxquelles contribuent les fines de brique [81].

D'après les études [84,103], l'affinement peut être plus important pour les échantillons contenant des fines de brique que pour des échantillons de ciment, quelles que soient leur granulométrie et leur quantité. Ici, les résultats montrent un affinement de la microstructure équivalent entre le ciment et les mélanges avec les fines B2.

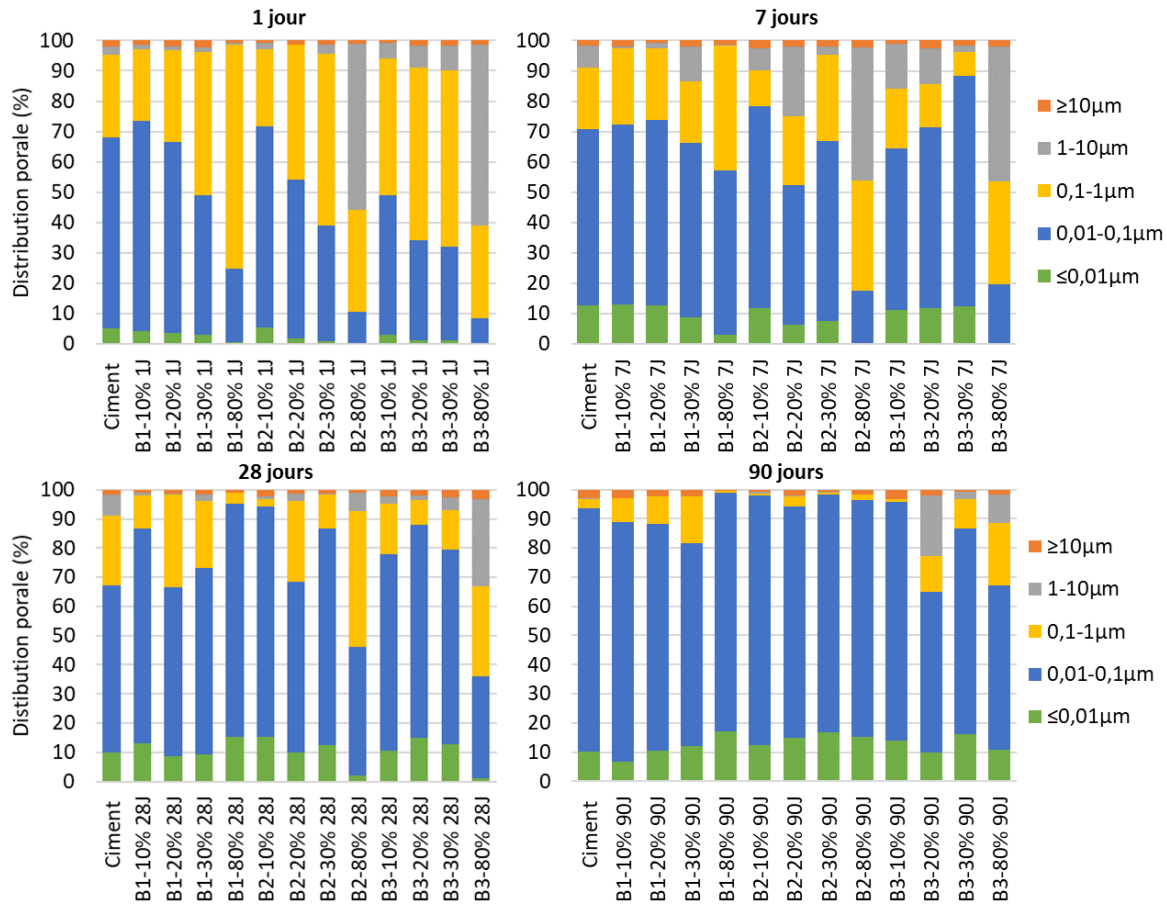


Figure III-12 Analyses MIP pour les mélanges B1, B2 et B3 à 1, 7, 28 et 90 jours.

III.1.2.3. Essais de résistances en compression

Les essais de résistance en compression permettent de caractériser la performance mécanique des différentes formulations en fonction de différentes échéances. Les premiers essais sont réalisés avec les fines B2.1 pour des taux de substitutions allant de 0 (ciment contrôle) à 90 % de fines de brique (Figure III.13).

Une différence de comportement est observée entre les échantillons ainsi qu'en fonction du temps. Les échantillons peuvent être divisés en trois catégories en fonction du taux de substitution :

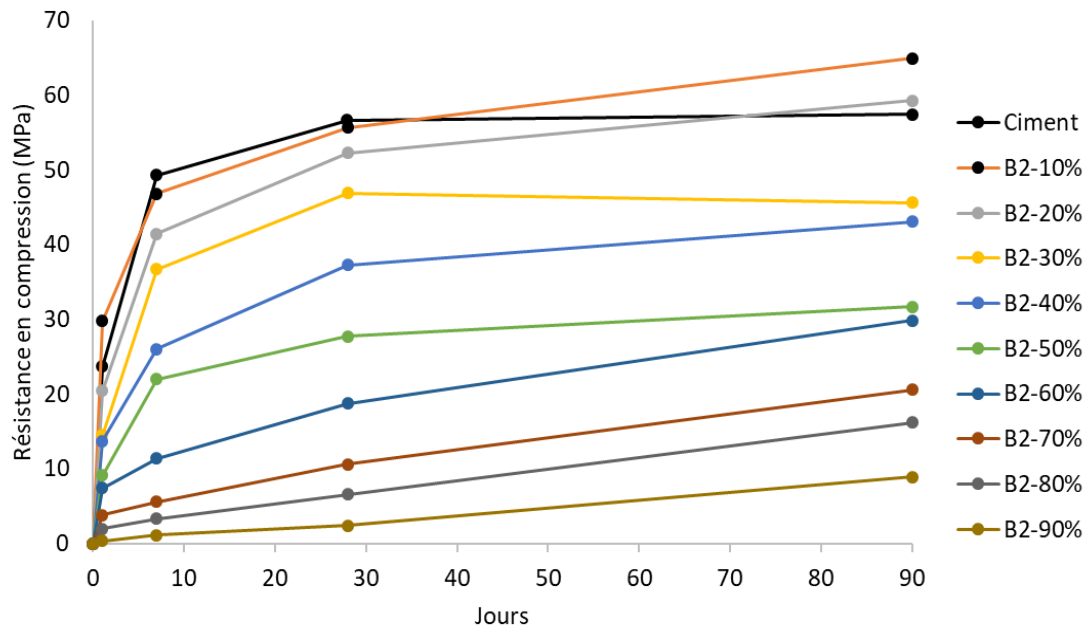


Figure III-13 Essais en compression sur les fines de type B2.1 avec des taux de substitutions de 0 à 90 %.

- **faibles taux de substitution** : échantillons avec 10 et 20 % de fines de brique. Pour ces échantillons, le comportement jusqu'à 28 jours est proche de celui du contrôle, avec une vitesse de réaction importante au jeune âge (inférieur à 7 jours) puis une montée plus progressive jusqu'à 28 jours. Pour un ciment Portland, l'asymptote de résistance en compression est atteinte à 28 jours. Le gain de résistance pour les échantillons avec les fines de brique est continu et n'atteint pas son maximum à 90 jours. La résistance pour le ciment est de 56 MPa à 90 jours et 65 MPa et 59 MPa, respectivement, pour les échantillons B2-10% et B2-20%. D'après certaines études [70,80,135], une substitution avec un taux de 10 % de fines de brique permet d'atteindre une résistance mécanique supérieure à celle du ciment, ce qui est en accord avec notre résultat.
- **taux moyens de substitution** : échantillons avec 30, 40 et 50 % de fines de brique. L'évolution du gain en résistance est le même que pour les faibles taux de substitution, mais la résistance est plus faible et diminue avec l'augmentation en fines de brique.
- **forts taux de substitution** : échantillons avec un taux supérieur à 50 % de fines de brique. Le comportement est différent avec une vitesse de réaction plus lente et des résistances atteintes plus limitées, d'autant plus que le taux de fines est important. Le gain en résistance est plus marqué après 28 jours. Ce gain de

résistance après 28 jours marque l'apparition de la réaction pouzzolanique des fines de brique avec l'apport de Portlandite produite par la réaction d'hydratation du ciment.

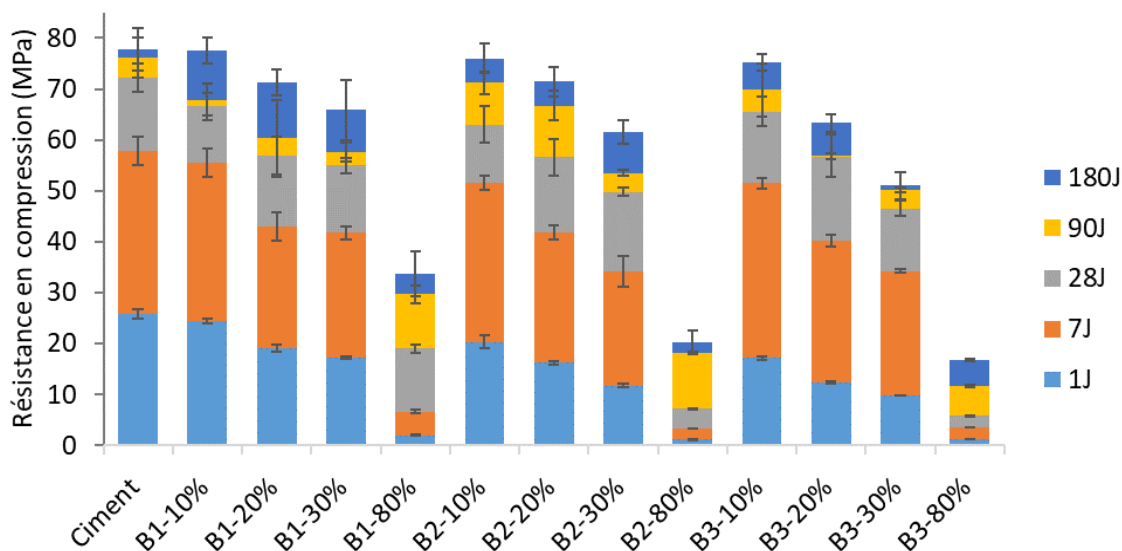


Figure III-14 Essais de résistance en compression sur les formulations avec les trois types de fines : B1, B2 et B3.

La résistance à la compression des pâtes pour les différents taux de substitution sur les trois types de fines de brique est présentée sur la Figure III.14 (pour les fines de type B2, ce sont les fines B2.2 qui sont utilisées). Une évolution similaire est observée pour les trois tailles de particules. La résistance à la compression des pâtes de ciment diminue avec l'augmentation de la proportion de fines de brique pour tous les mélanges contenant des fines B1, B2 et B3.

De 1 à 7 jours, une résistance plus importante est observée sur les échantillons contenant des fines de type B1 par rapport aux autres types de fines. La réaction d'hydratation est plus rapide avec les fines B1 entraînant des performances mécaniques supérieures au jeune âge.

À 28 jours, les mélanges avec les fines B2 et B3 rattrapent leur retard par rapport aux fines B1.

Pour les faibles taux de substitution à 90 jours (10 et 20 %), les mélanges avec B2 semblent plus efficaces que les mélanges avec B1 et B3.

À 180 jours, la résistance est équivalente au contrôle pour les échantillons avec un taux de substitution de 10 %, quel que soit le type de fines.

Dans les mélanges avec 80 % de fines de brique, la montée en résistance est importante à 90 jours, notamment pour les fines B1. Cette montée en résistance plus tardive peut être liée à l'activité pouzzolanique des fines de brique entraînant la précipitation de phases hydratées et ainsi l'augmentation en résistance.

Les performances obtenues sont équivalentes entre les types B1 et B2 jusqu'à 20 % de substitution. La granulométrie beaucoup plus fine des B1 n'engendre pas une résistance plus importante. Les mélanges avec les fines B3 offrent néanmoins des résistances plus faibles, liées à la taille plus grossière des particules.

Les résistances mécaniques sont fortement impactées au-delà du taux de substitution de 20 %, ce qui est en accord avec les résultats de Yang et al [136]. Il est à noter que les mélanges avec 80 % de fines de brique permettent d'obtenir des résistances supérieures à 10 MPa avec les fines de type B1, la résistance est même de 34 MPa.

Une différence de performance est notée entre les fines B2.1 et B2.2, notamment pour les faibles taux de substitution (10 et 20 %). Les résultats en compression pour les fines B2.1 sont supérieurs aux résultats obtenus avec les fines B2.2. Cette différence peut être expliquée par le taux d'ultra-fines plus important dans les fines B2.1 que dans les B2.2, avec 7,5 % de fines inférieures à 1 μm pour B2.1 et 3,7 % pour B2.2. Les ultra-fines dans les formulations B2.1 pourraient permettre d'obtenir de meilleures résistances.

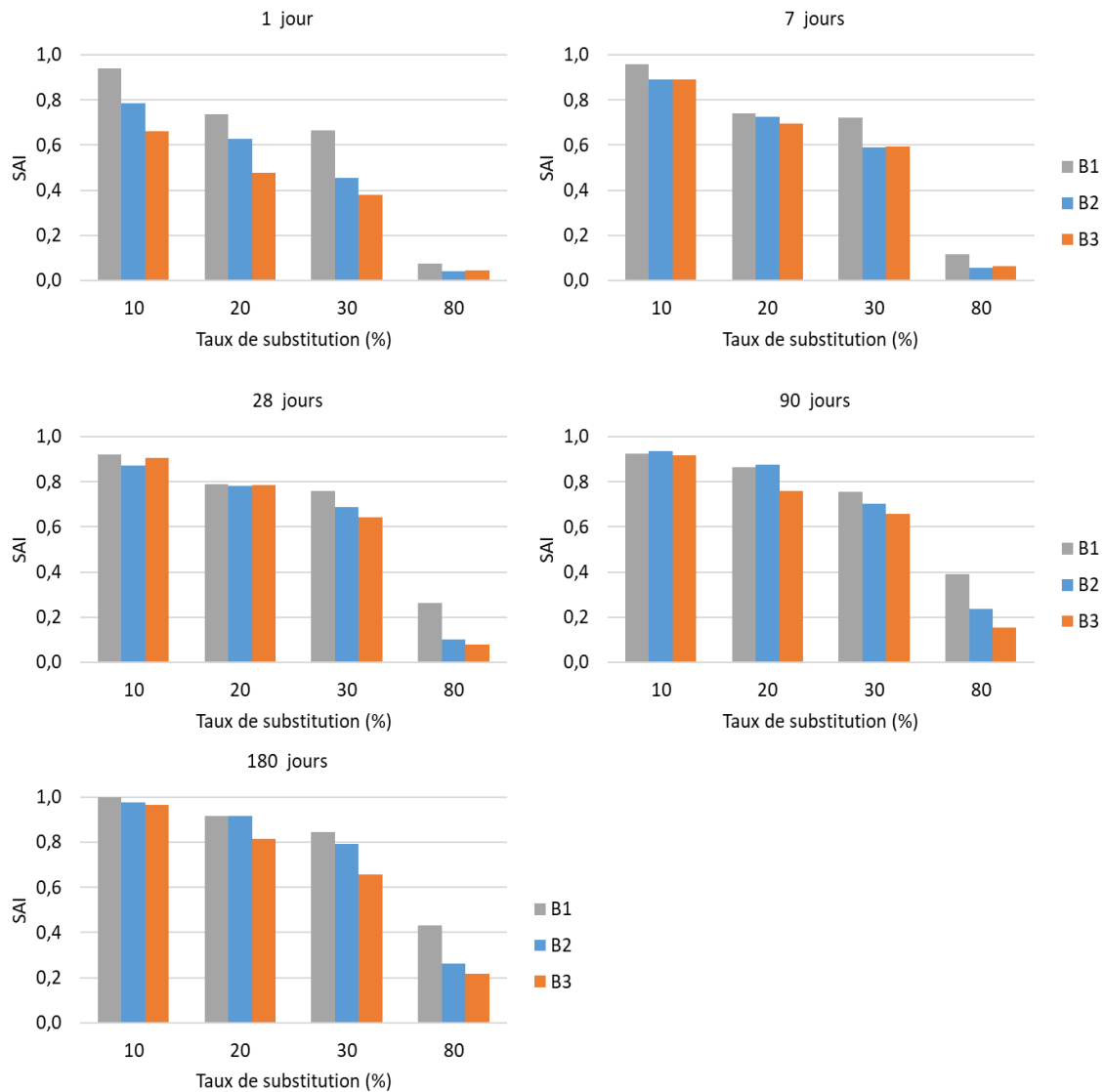


Figure III-15 Indice d'activité pour les trois types de fines de brique de référence en fonction du temps.

L'indice d'activité (SAI) est calculé à partir du rapport de la résistance à la compression de l'échantillon à celle au ciment témoin. Les résultats sont présentés sur la Figure III.15. Le SAI est analysé pour mettre en évidence l'impact de l'activité pouzzolanique des fines de brique [125,136]. Cet indice est calculé pour chaque échéance et chaque échantillon. Dès le premier jour, une différence entre fines dans la vitesse de réaction est visible. L'effet de nucléation des fines de brique B1 est plus important, il entraîne une montée en résistance plus rapide. L'écart s'amenuise pour les faibles taux de substitution à 28 jours, notamment pour les fines B2. Pour les mélanges avec 10 et 20 % de fines B1 ou B2, l'indice d'activité est équivalent à partir de 90 jours et le reste à 180 jours, pour atteindre un coefficient supérieur à 0,9.

Pour les taux supérieurs à 30 %, l'écart de résistance est conservé entre les trois types de fines. La performance mécanique diminue avec l'augmentation en taille des particules fines.

L'impact de la finesse est bien visible avec le taux de substitution de 80 %. Le SAI est nettement supérieur pour les fines de type B1. La surface spécifique plus importante entraîne dans un premier temps un effet de nucléation puis une accélération de l'augmentation en résistance due à la réaction pouzzolanique.

III.1.3. Bilan de l'addition des trois types de granulométrie de fines

À l'état frais, deux paramètres rhéologiques sont impactés : la maniabilité et l'ouvrabilité. La finesse des particules entraîne des comportements opposés. Pour les fines B1, la maniabilité diminue avec l'augmentation du taux de substitution alors que le comportement inverse est observé pour les fines B2 et B3. L'ouvrabilité augmente avec l'augmentation en fines de brique excepté pour les mélanges de fines B1 avec des taux inférieurs à 20 % qui voient leur temps de prise diminué par rapport au ciment.

Au niveau de l'hydratation et de la précipitation des phases, avec les mélanges de fines de brique de référence, une réorganisation des phases est visible. Les phases hydratées avec les fines de brique sont plus riches en aluminium : il y a certainement plus de C-A-S-H et d'AFm dans ces mélanges.

Pour la caractérisation à l'état durci, une corrélation entre les résultats d'ATG, de porosité et de résistance a pu être établie.

Au jeune âge, les fines de brique ont favorisé l'hydratation par l'effet de nucléation. Cet effet a été visible très tôt pour B1 avec une augmentation de la Portlandite générée dans la Figure III.10 et une bonne valeur de l'indice d'activité dans la Figure III.15.

Pour les fines B2 et B3, la génération de Portlandite a lieu un peu plus tard et s'accompagne d'un rattrapage visible avec l'indice d'activité (Figure III.15). À plus long terme, la réaction pouzzolanique se produit avec la consommation d'une partie de la Portlandite générée par l'hydratation du ciment. Ceci est particulièrement visible pour les mélanges avec les fines B2 et B3 à 80 %, avec des gains de résistance mécanique et d'indice d'activité (Figure III.14 et III.15). À 90 jours, les performances mécaniques obtenues jusqu'à une substitution de 20 % donnent des résultats proches de ceux de l'échantillon de ciment, en particulier pour les fines B2 mais pas pour B3. Au-delà de 20 % de

substitution, la diminution de la résistance est corrélée à l'augmentation en taille des particules fines (Figure III.15). Ces résultats de résistance sont assez bien corrélés avec ceux de la porosité : en effet, la porosité totale de tous les échantillons diminue avec le développement des produits d'hydratation, mais plus la taille des fines augmente, plus la porosité est importante (Figure III.11). Un affinement de la porosité est également observé au cours du temps en relation avec l'avancement de l'hydratation (Figure III.12). Le meilleur résultat est obtenu avec les fines de type B2. Les fines de type B3 sont plus grossières et la distribution des pores est plus étendue. Pour les fines B1, malgré leur finesse, une distribution légèrement plus large que B2 est notée, probablement en raison d'une possible agglomération compte tenu de sa finesse. En fin de compte, les meilleurs résultats à 180 jours sont obtenus pour les fines B1 et B2 jusqu'à 20 % de substitution.

III.2. Essais avec les briques anciennes

Les fines de brique ancienne sont étudiées afin de déterminer s'il est possible de valoriser des briques issues de chantier de démolition et ainsi d'élargir le panel de briques caractérisées.

À noter que les essais sur les briques anciennes sont réalisés avec le même type de ciment (CEM I 52.5 N) mais provenant d'un lot différent. Ce remplacement n'a pas entraîné de changement dans le comportement des mélanges mais une différence au niveau des performances mécaniques obtenues a été notée. La comparaison entre les mélanges avec les fines de brique ancienne et de référence B2 se fera donc seulement en tendance sur les paramètres étudiés et non en valeur absolue.

Les deux lots de briques anciennes (lots 1 et 3) sont préparés pour obtenir une granulométrie proche de celle des fines B2 et du ciment. Il y a toutefois quelques différences comme le montre la Figure II.10. La granulométrie des fines du lot 3 est très proche de celle des fines B2 mais celle du lot 1 s'en éloigne légèrement : elle est un peu plus grossière.

En termes de caractérisation, des différences sont à noter, notamment au niveau de la quantification de phase amorphe qui varie entre 13,6 % pour les fines du lot 1, 19 % pour le lot 3 et 16 % pour les fines de brique B2. Ceci se remarque également à l'essai Chapelle puisque la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ résiduel (mg/g) passe de 168 et 271 pour les fines des lots 1 et 3, à 394 pour les fines B2.

III.2.1. Caractérisation à l'état frais

III.2.1.1. Essais d'étalement

Les essais d'étalement sont effectués sur les deux lots BA1 et BA3 ; les résultats sont présentés dans la Figure III.16. Le comportement des mélanges avec les fines BA1 et BA3 est identique, quel que soit le taux de substitution. L'étalement augmente avec le taux croissant de fines de brique comme avec les fines B2.

Pour les faibles taux de substitution 10 et 20 %, avec les fines BA1 et BA3, les étalements sont proches de celui du ciment. Pour les autres mélanges, l'étalement augmente avec le taux de substitution en fines de brique passant de 175 mm pour les mélanges avec 30 % de fines à 230 mm pour les mélanges avec 80 % de fines.

Les mélanges avec les fines de brique ancienne augmentent la maniabilité du matériau à partir de 30 % de fines.

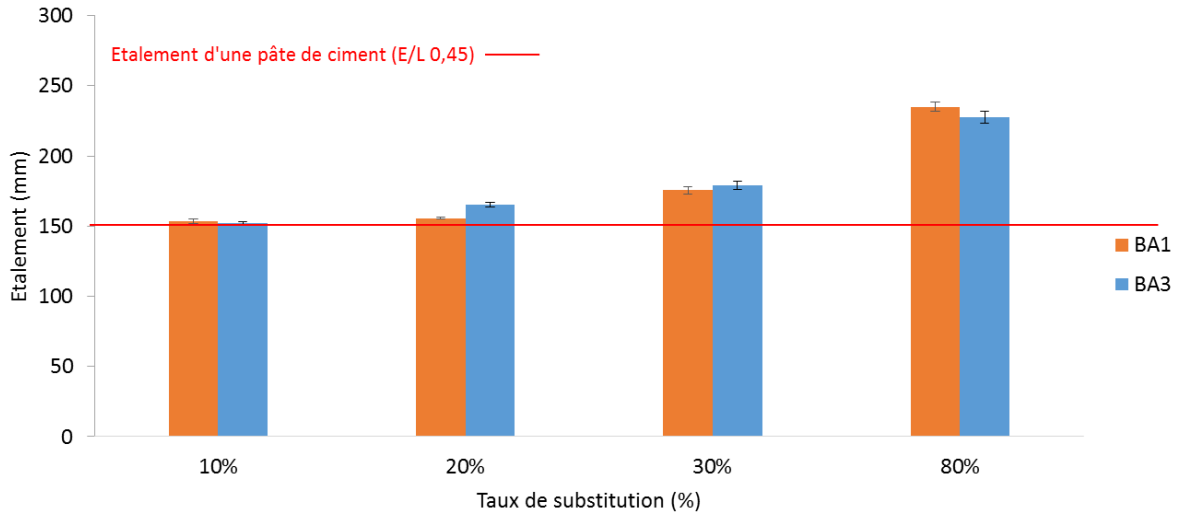


Figure III-16 Etalement pour les formulations BA1 et BA3.

III.2.1.2. Essais de temps de prise

Les résultats du temps d'ouvrabilité (temps de prise) des matériaux à base de fines de brique ancienne sont présentés dans la Figure III.17.

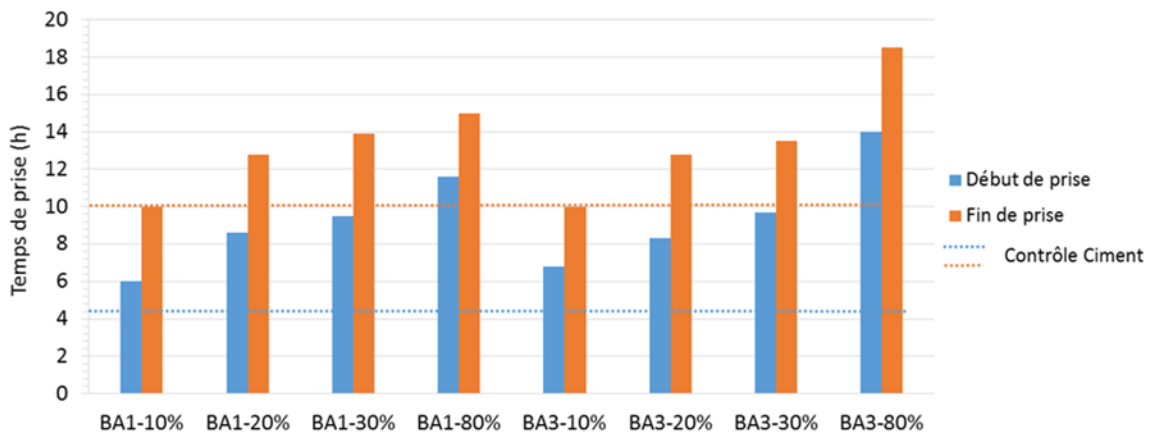


Figure III-17 Temps de prise pour les échantillons BA1 et BA3.

Le comportement des mélanges avec les fines de brique ancienne est semblable à celui des mélanges avec les fines B2. Le temps de prise augmente avec le taux croissant de fines

de brique. Le temps de prise est plus impacté avec les mélanges à 80 %. De plus, pour BA3-80%, le début et la fin de prise sont supérieurs au mélange BA1-80%.

III.2.2. Caractérisation à l'état durci

III.2.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques mettent en évidence les différentes phases formées lors de l'hydratation. Tout comme pour les échantillons avec les fines de brique de référence, 3 phases sont mises en évidence² : les C-S-H (105-300°C), la Portlandite (405-560°C) et les carbonates (650-850°C) comme le montre la Figure III.18.

La différence de quantité de carbonate entre les deux lots peut être expliquée par une carbonatation des échantillons.

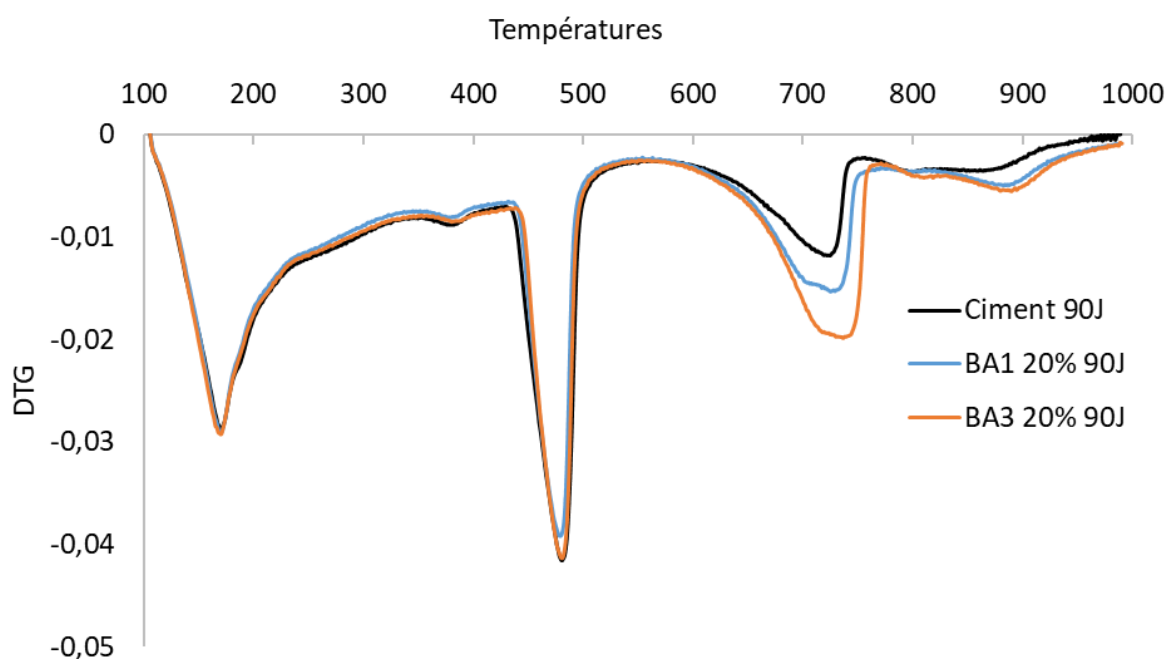


Figure III-18 Analyses thermogravimétriques (DTG) des formulations BA1 et BA3 20% à 90 jours.

Tout comme pour les formulations avec les fines de référence B2, l'analyse thermogravimétrique permet la quantification de la Portlandite. Sur la Figure III.19, la quantification de Portlandite est calculée par rapport à l'échantillon total. Le

² Les résultats d'analyses thermogravimétriques (DTG) des échantillons BA1 et BA3 sont présentés en annexes 6 à 9.

comportement des formulations avec les fines de brique ancienne est identique à celui retrouvé avec les fines de brique de référence B2. La quantité de Portlandite diminue avec l'augmentation en fines de brique. La Portlandite pouvant être considéré comme un indicateur de la proportion globale de l'ensemble des hydrates formés, ces résultats peuvent être corrélés avec les performances mécaniques obtenues qui diminuent avec l'augmentation en fines de brique (Figure III.23).

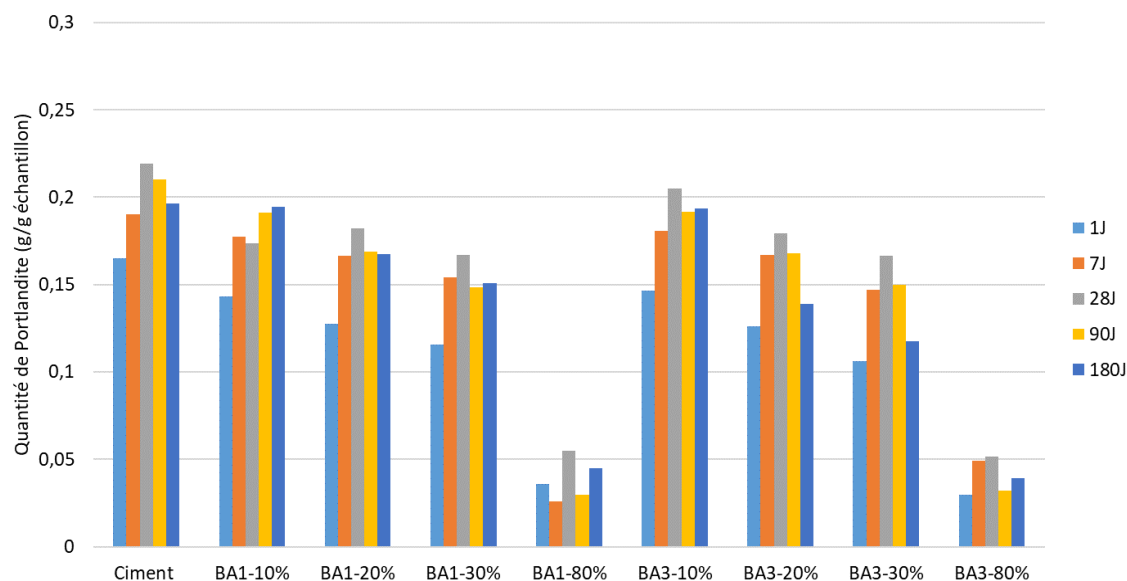


Figure III-19 Quantification de Portlandite par rapport à la masse de l'échantillon dans les mélanges à différentes échéances.

La substitution en fines de brique ancienne n'inhibe pas la réaction d'hydratation du ciment, quel que soit le taux de substitution (Figure III.20) : ceci rejoint les observations faites dans le cas des fines de référence. Pour les mélanges avec BA1 et BA3 à 1, 7 et 28 jours, la réaction d'hydratation est favorisée. Puis à 90 jours, et encore plus à 180 jours, les mélanges du lot 1 consomment moins de Portlandite : il semblerait que la réaction pouzzolanique soit moins importante dans ces mélanges qu'avec le lot 3. Ce résultat pourrait s'expliquer par la différence de granulométrie puisque le lot 1 est plus grossier, avec une surface spécifique moins importante ; ceci entraîne une activité pouzzolanique moindre, comme le montre la valeur plus faible de l'essai Chapelle. Cela pourrait être lié également à une part amorphe également plus faible.

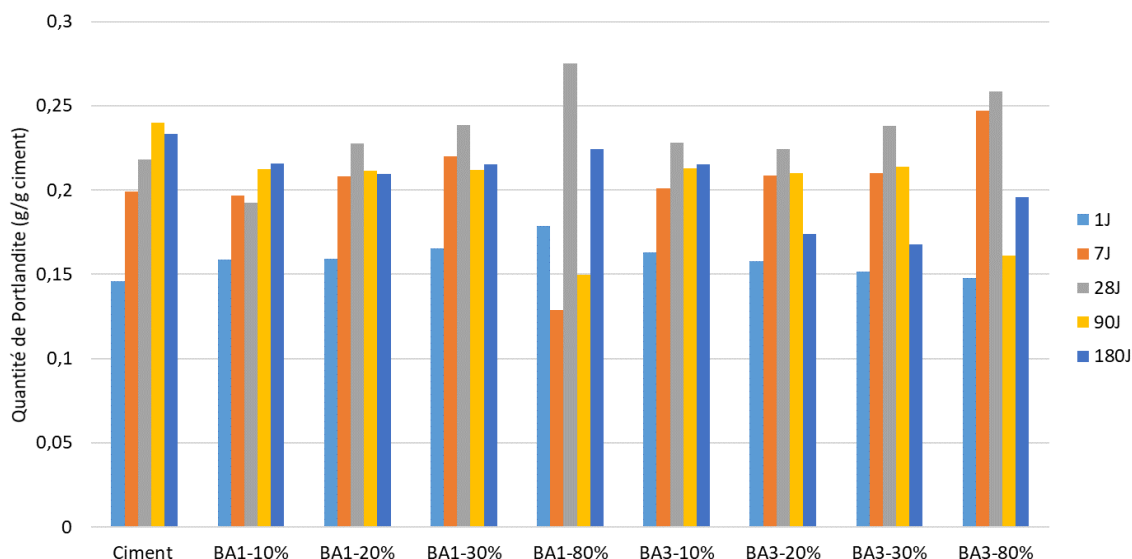


Figure III-20 Quantification de la Portlandite pour les formulations BA1 et BA3.

III.2.2.2. Analyses porosimétriques (MIP)

L'analyse porosimétrique s'effectue sur les mêmes mélanges que les analyses ATG, à deux échéances de 1 et 90 jours. Les résultats de porosité totale sont présentés dans la Figure III.21.

La porosité totale est semblable entre les mélanges BA1 et BA3 ; elle augmente avec le taux de substitution. A l'échéance de 90 jours, la porosité est plus faible qu'à 1 jour. Il y a une fermeture de la microstructure qui s'opère avec l'accroissement de la proportion des hydrates.

Pour les échantillons avec 80 % de fines de brique, la fermeture de la porosité est plus faible.

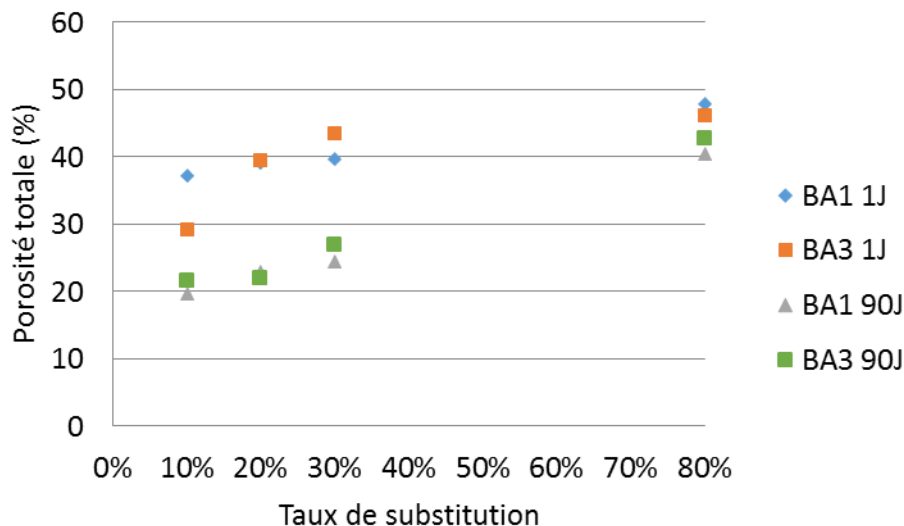


Figure III-21 Porosité totale des mélanges BA1 et BA3 à 1 et 90 jours.

La distribution des pores est aussi analysée dans la Figure III.22 sur les mêmes échantillons. À 1 jour, la distribution est en majorité constituée de pores inférieurs à 1 μm pour les mélanges BA1 et BA3 jusqu'à 30 % de substitution, alors que pour les échantillons avec 80 % de fines de brique, la taille des pores est inférieure à 10 μm .

La fermeture de la porosité est visible sur les échantillons à 90 jours puisque la taille des pores majoritaires est passée à moins de 0,1 μm . Cette fermeture de la porosité est plus importante pour les échantillons BA1 avec plus de 90 % des pores qui sont inférieurs à 0,1 μm , sauf BA1-80%. En effet, la distribution porale des échantillons avec 80 % de fines de brique (BA1 et BA3) est moins affinée car il reste une vingtaine de pourcent de pores avec une taille de 1 à 10 μm . La distribution porale pour les échantillons BA3 avec 10, 20 et 30 % de fines est plus étendue qu'avec les échantillons BA1. Les pores entre 1 et 0,1 μm constituent environ 10 % de la distribution.

La réaction d'hydratation et la réaction pouzzolanique entraînent la production du gel de C-S-H qui permet la fermeture de la porosité. L'affinement de la microstructure est visible sur les échantillons avec les fines de brique ancienne comme c'est le cas pour les fines B2, avec une légère différence pour les échantillons du lot 3 dont l'affinement de la microstructure est moins prononcé.

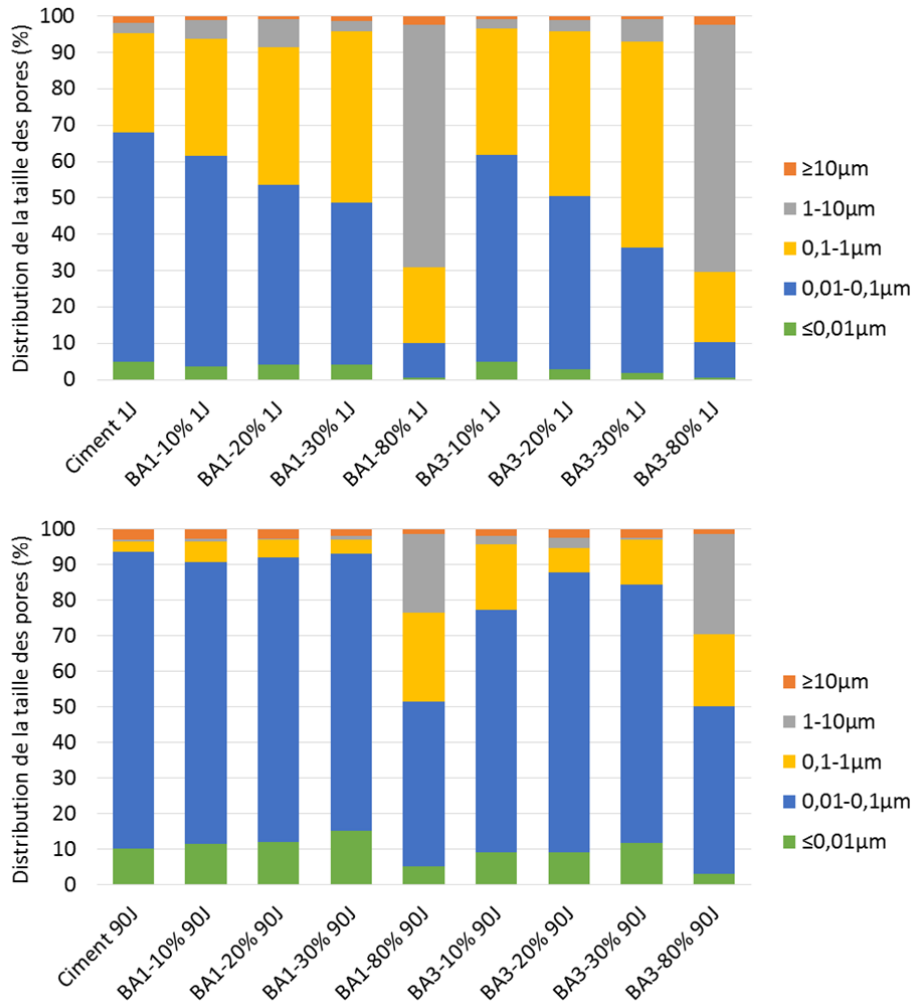


Figure III-22 Distribution porale à 1 et 90 jours des mélanges BA1 et BA3.

III.2.2.3. Résistance en compression

Le comportement des mélanges avec les fines de brique ancienne est semblable à celui avec les fines de brique B2 (Figure III.23). La résistance mécanique diminue avec l'augmentation en fines de brique.

Pour les mélanges avec les fines du lot 1, la résistance de l'échantillon avec 10 % de fines est équivalente à celle du ciment. La résistance mécanique est plus faible pour les mélanges avec les fines de brique du lot 3 qu'avec celles du lot 1. Pour les échantillons BA1-10% et BA3-10et 20% il n'y a pas d'augmentation en résistance après 90 jours comme pour le ciment. Pour ces faibles taux de substitution, il semblerait que la réaction pouzzolanique, si elle a lieu, soit terminée à 90 jours. La montée en résistance de ces échantillons serait terminée plus tôt que pour les échantillons avec les fines B2 ; cet écart

peut être corrélé avec une activité pouzzolanique plus faible dans les fines de brique ancienne.

Ces deux types de fines permettent néanmoins d'obtenir des liants hydrauliques composés avec de bonnes résistances, au-delà des 40 MPa pour les échantillons avec un taux de substitution jusqu'à 20 %.

Cette différence de résistance mécanique entre les lots 1 et 3 marque une contradiction. En effet, initialement, l'activité pouzzolanique des fines de brique ancienne du lot 3 est plus élevée que celles du lot 1 d'après l'essai Chapelle. De plus, le lot 3 a un taux d'amorphe plus important et une granulométrie plus fine. En revanche, il y a une bonne corrélation entre les résultats mécaniques et la distribution poreuse.

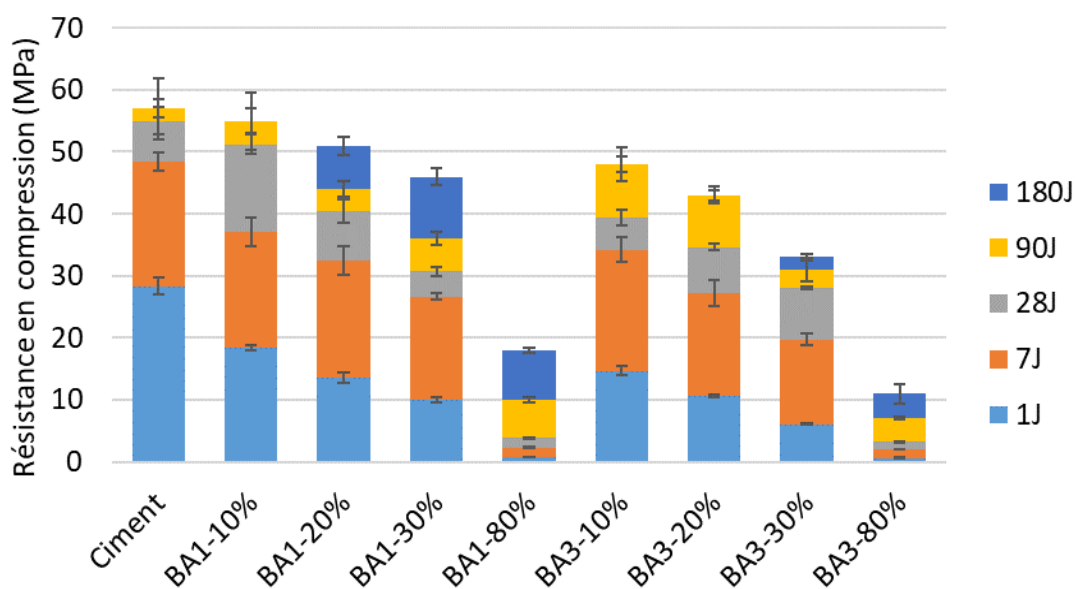


Figure III-23 Résistance en compression pour les formulations BA1 et BA3.

Une comparaison est effectuée entre les fines de brique ancienne et les fines de référence B2.2 au travers de l'indice d'activité (Figure III.24). Le comportement global des mélanges avec les fines de briques anciennes et avec les fines de brique de référence est identique. L'indice d'activité diminue avec l'augmentation en fines de brique et il augmente au cours du temps.

La montée en résistance est plus rapide pour les fines de brique de référence (B2). À 1 jour, ainsi qu'à 7 jours, l'indice d'activité est supérieur. Les fines de brique B2 étant plus fines, la réaction de nucléation pourrait expliquer ce comportement. L'échantillon BA-10% rattrape son retard à 28 jours et dépasse l'échantillon de référence. Pour les faibles

taux de 10, 20 et 30 % à 180 jours, l'indice d'activité des fines du lot 1 est légèrement supérieur à celui des fines B2.2. Pour les fines du lot 3, l'indice d'activité reste inférieur. Ce résultat est en contradiction avec la valeur de pouzzolanité de l'essai Chapelle.

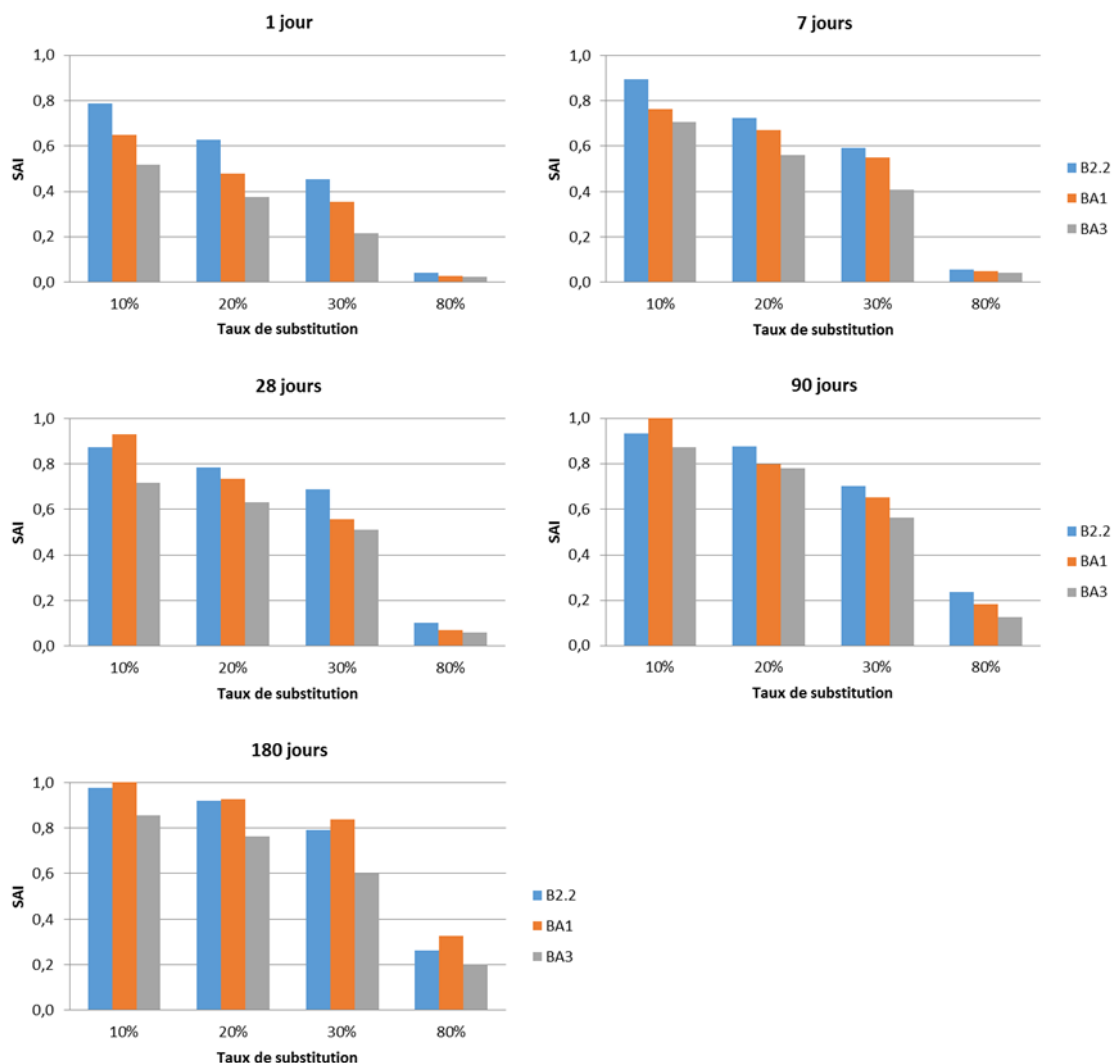


Figure III-24 Indice d'activité pour les essais avec les fines de briques ancienne comparés avec les fines de brique de référence B2.2.

III.2.3. Bilan de l'addition des fines de brique ancienne

Les deux lots de fines de brique ancienne ne réagissent pas tout à fait de la même manière. Contrairement à ce qui était attendu, le lot 1 donne des performances mécaniques légèrement supérieures en lien avec la fermeture de la porosité alors que son activité pouzzolanique via l'essai Chapelle est la plus faible, sa granulométrie est la plus élevée et son taux de phase amorphe est inférieur à celui du lot 3, il reste donc des mécanismes à

éclaircir pour comprendre les comportements observés. Toutefois, les performances mécaniques pour les deux lots de fines de brique ancienne avec des taux jusqu'à 20 % sont supérieures à 40 MPa.

Des comportements rhéologiques identiques (maniabilité et temps de prise) aux fines de brique de référence sont observés pour ces formulations : à l'état frais, le taux de 20 % de substitution donnent des résultats très satisfaisants puisque proches du ciment de référence.

III.3. Conclusions

Les fines de brique entraînent des changements de comportement du mélange hydraulique en fonction de la taille des particules ainsi que de la quantité de fines valorisées.

- La maniabilité du matériau est variable selon la granulométrie des fines utilisées comme substituant. Avec des particules très fines (type B1), l'augmentation de la surface spécifique implique une augmentation de la demande en eau et donc une maniabilité diminuée. Pour des fines avec une granulométrie semblable à la poudre de ciment ou plus grossières (types B2 et B3), la maniabilité augmente avec le taux de fines. Le mélange devient plus fluide.
- L'ouvrabilité est impactée à partir d'un taux de substitution supérieur à 20 %. Pour les mélanges avec un faible taux de substitution (10 et 20 %), le temps de prise reste équivalent à celui d'un ciment Portland pour les fines de type B1 et B2. Au-delà d'une certaine granulométrie (type B3), l'écart entre le ciment Portland et les formulations est plus important.
- L'ajout d'un matériau silico-alumineux avec un pourcentage de phase amorphe, 16 %, entraîne des changements dans la précipitation des hydrates. La génération de phases de type C-A-S-H et AFm va être favorisée avec la présence d'aluminates. La finesse des briques favorise la réaction d'hydratation du ciment et permet également d'alimenter la réaction pouzzolanique avec la présence de silicates. Les mélanges avec les fines de brique consomment la Portlandite, produite par la réaction d'hydratation du ciment pour produire des C-S-H_{pouzzolanique}. La diminution de ciment dans les formulations avec l'augmentation en fines de brique est compensée en partie par la production de ces C-S-H_{pouzzolaniques}.
- L'ajout de fines de brique conduit, comme pour le ciment contrôle, à un affinement de la microstructure produite par une meilleure nucléation, surtout avec les ultra-fines, pour la réaction d'hydratation dans un premier temps. Ensuite, les fines permettent une production du gel de C-S-H lors de la réaction pouzzolanique.
- Avec un taux de 10 voire 20 % de fines de brique, les résistances mécaniques sont proches de celles du ciment. La finesse des particules joue un rôle dans le développement des résistances mécaniques. Il n'y a pas de gain de résistance plus

important avec les particules plus fines (type B1) dû à l'agglomération dans le mélange, mais une perte est visible avec les fines plus grossières (type B3).

- Pour les deux types de fines B2.1 et B2.2, il est important de comprendre l'impact qu'a une faible quantité d'ultra-fines sur les résistances mécaniques. Des mélanges avec des fines dont la granulométrie est proche de celle du ciment peuvent voir leurs performances mécaniques s'améliorer avec quelques pourcents d'ultra-fines de brique, comme c'est le cas pour les formulations avec les fines B2.1.

Avec ces trois granulométries, le meilleur compromis est l'utilisation de fines avec une granulométrie la plus proche de celle du liant. La préparation de ce type de fines demande la mise en place d'un protocole moins coûteux en énergie qu'avec des particules plus fines (Tableau II.8). Pour des mélanges avec de faibles taux de substitution, jusqu'à 20 %, les performances obtenues sont semblables à celles d'un ciment Portland. Les mélanges avec des taux de substitution plus importants entraînent un niveau de résistance plus faible, cela peut convenir pour des applications spécifiques comme des coulis par exemple. L'élaboration d'un ciment composé à base de fines de brique selon une granulométrie proche de celle du liant est donc la meilleure option pour une valorisation optimale.

Les expérimentations sur les fines de brique ancienne permettent d'obtenir des performances proches de celles des mélanges avec les fines de brique de référence. Les fines de brique ancienne conviennent donc bien pour être valoriser dans la voie cimentaire via l'élaboration d'un ciment composé.

Toutefois, la corrélation entre les performances mécaniques et les paramètres comme le taux d'amorphe dans les briques ainsi que la mesure de pouzzolanité n'est pas bien établi. D'autres paramètres rentrent sans doute en ligne de compte.

IV. Valorisation dans la voie alcali-activée

Dans ce chapitre, les fines de brique vont être utilisées et valorisées dans des matériaux alcali-activés. Le matériau alcali-activé étudié utilise comme précurseurs le GGBFS et les fines de brique. Les fines de brique, de par leur finesse et leur forte teneur en aluminosilicates, pourraient interagir avec le GGBFS dans le milieu alcalin.

Les essais vont être réalisés par substitution massive du GGBFS par les fines de brique de type B2.2. Seul le type de fines B2 sera étudié car c'est celui qui offre la granulométrie la plus proche du GGBFS. Deux types de formulations seront réalisés, selon deux concentrations en solution activatrice à base de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium.

Les premières formulations (BL) sont réalisées avec une solution alcali-activatrice dont la concentration est calculée par rapport à la masse de GGBFS présent. Seul le GGBFS est considéré comme un précurseur dans ces mélanges.

Les secondes formulations (BLM) voient leur concentration de solution alcali-activatrice calculée par rapport à la masse totale de matériau. Le GGBFS et les fines de brique sont considérés tous deux comme des précurseurs de la réaction d'alcali-activation.

Les essais de caractérisation aux états frais et durci permettront de comprendre l'impact de la substitution en fines de brique associé à des concentrations de solution activatrices différentes sur un matériau alcali-activé.

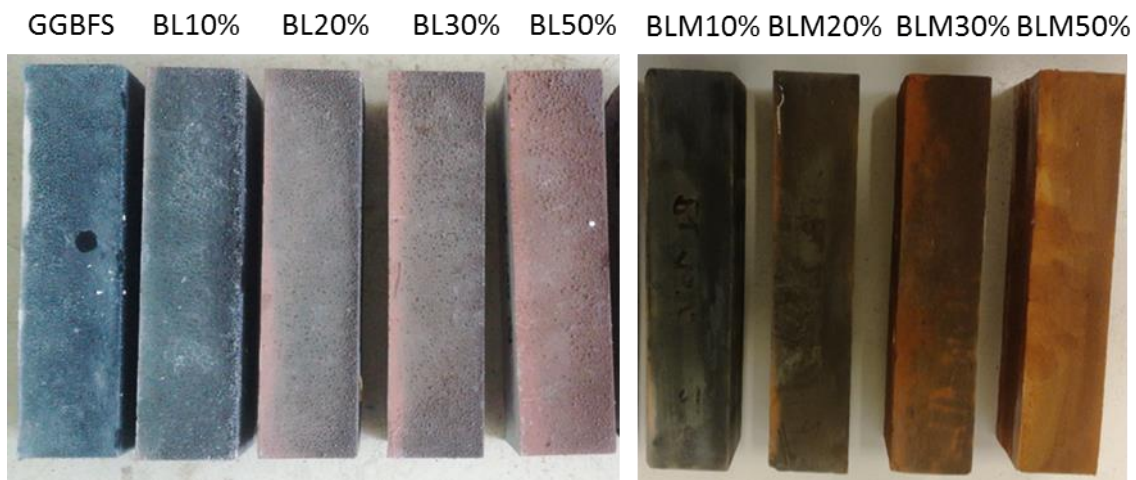


Figure IV-1 Eprouvettes des formulations BL et BLM.

IV.1. Mélanges alcali-activés à base de fines de brique de référence

IV.1.1. Comportement à l'état frais

La compréhension de la rhéologie du matériau alcali-activé à base de fines de brique est importante. Ces matériaux possédant des temps de prise courts et un temps de maniabilité faible, l'addition de fines de brique entraîne des changements rhéologiques importants qui sont décrits par la suite.

IV.1.1.1. Temps de prise

Le temps de prise dans les matériaux alcali-activés est un paramètre important à mesurer (Figure IV.2). Ces matériaux sont toutefois connus pour avoir un figeage rapide [137] ce qui peut perturber la mesure du temps de prise. Le matériau n'est pas complètement durci mais sa viscosité devient très élevée, ce qui entraîne une ouvrabilité faible. Sans sollicitation mécanique le matériau peut se figer rapidement. En revanche, avec une sollicitation mécanique, le figeage est limité.

Pour l'échantillon contrôle avec 100 % de GGBFS, le début de prise est d'1h et la fin de prise de 3h. Pour les formulations avec un taux de fines de brique jusqu'à 20 %, le temps de prise est très peu impacté. L'ouvrabilité des échantillons est plus impactée pour les formulations BL avec un taux de fines supérieur à 30 % : le temps de prise est allongé, voire doublé pour la formulation avec 50 % de fines.

Avec des taux de substitution de 30 % et au-delà, la concentration de solution alcali-activatrice plus importante pour les mélanges BLM entraîne un temps de prise plus rapide qu'avec les mélanges BL.

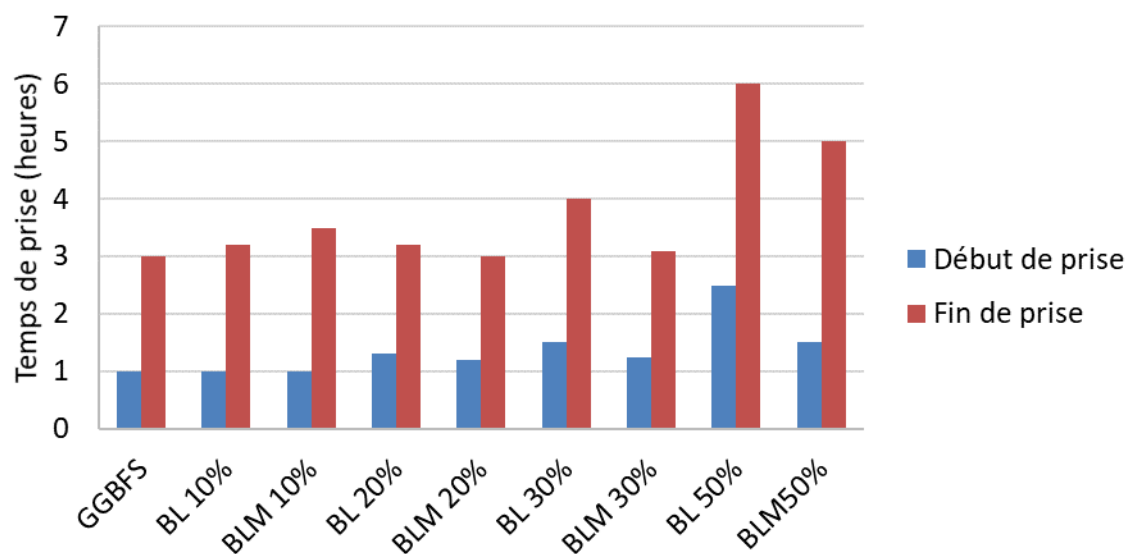


Figure IV-2 Temps de prise sur les matériaux alcali-activés.

IV.1.1.2. Étalement

Pour comprendre l'impact des fines de brique sur la maniabilité du matériau alcali-activé, les essais d'étalement sont réalisés sous certaines conditions. Dans un premier temps, les essais sont effectués selon la norme EN 1015-3 [120], après un temps de malaxage de 10 minutes.

Les premières analyses sont effectuées sur les mélanges BL et BLM avec des taux de substitutions croissants (Figure IV.3) : pour des faibles taux de substitution, jusqu'à 30 % pour les formulations BL et 20 % pour les formulations BLM, l'étalement est équivalent à celui du GGBFS (310 mm). Avec l'augmentation en fines de brique, la maniabilité reste globalement élevée malgré une légère diminution qui est plus marquée avec les formulations BLM. Le fait d'avoir une solution alcali-activatrice plus concentrée dans les formulations BLM entraîne une diminution de la maniabilité plus importante.

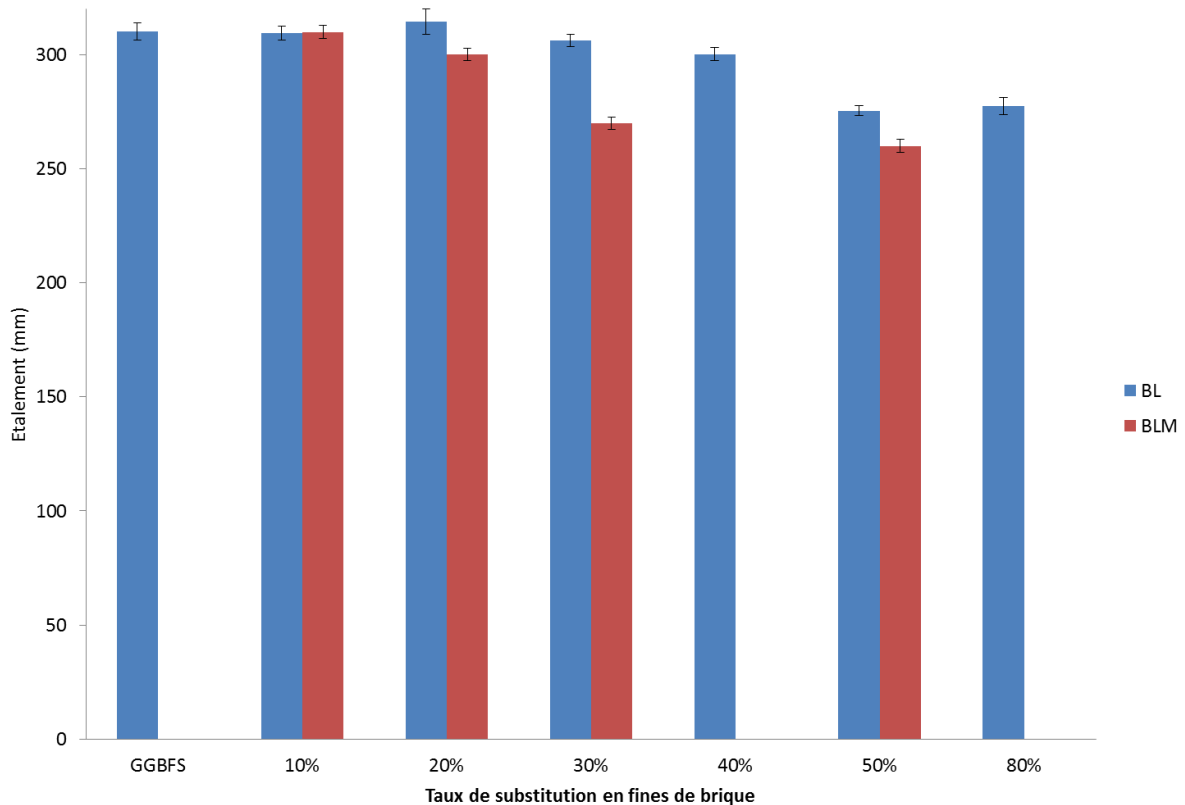


Figure IV-3 Etallement sur des mélanges BL et BLM en fonction du taux de fines de brique.

La maniabilité d'un matériau alcali-activé formulé avec du GGBFS et une solution activatrice de silicate et de soude est souvent assurée pendant un temps très court, maximum 1 heure [13]. Pour cela, des essais d'étalement dans le temps sont réalisés, pour comprendre l'impact des fines de brique sur le matériau alcali-activé après plusieurs heures (Figure IV.4).

Ces essais sont réalisés sur la base des essais d'étalement selon la norme EN 1015-3 [120]. Suite au premier essai d'étalement après 10 minutes de malaxage, le matériau est récupéré et remis dans le malaxeur. Le même mélange est utilisé et il est malaxé durant toute la période de l'essai. L'utilisation du malaxage continu est primordiale pour s'opposer à l'effet de figeage qui empêcherait l'étalement. Les essais d'étalement se succèdent dans le temps, jusqu'à ce que l'étalement soit nul (diamètre minimal du cône, 100 mm).

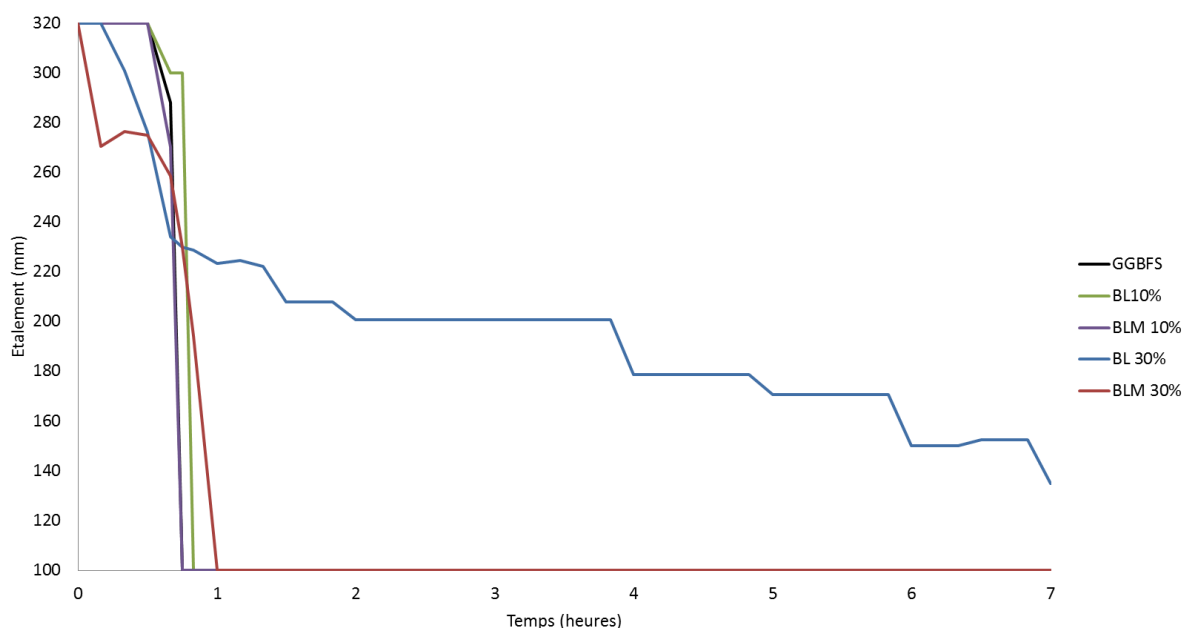


Figure IV-4 Etalement dans le temps sur les deux types de formulations BL et BLM.

Pour un matériau entièrement constitué de GGBFS, l'étalement diminue dès 40 minutes et devient nul à 45 minutes. Avec les formulations BL et BLM, le comportement est semblable au GGBFS pour les échantillons avec 10 % de fines. Pour l'échantillon BLM 30%, l'étalement au cours de la première heure présente une diminution plus rapide qu'avec le GGBFS : un palier apparaît avec un étalement relativement élevé d'environ 270 mm. En revanche, l'étalement ne devient nul qu'après 1 heure au lieu de 45 minutes. L'ajout de fines de brique dans ces matériaux alcali-activés avec une forte teneur en silicates a un impact très faible sur la maniabilité du matériau.

Avec l'échantillon BL 30%, l'étalement n'est pas encore nul même après 7 heures. Le malaxage continu de la formulation BL 30% montre une différence de comportement du matériau qui présente ainsi une maniabilité bien plus grande en présence de 30 % de fines de brique. À noter, le temps de prise (ou plutôt de figeage) pour le matériau BL 30% est de 1h30 pour le début de prise et 4h pour la fin de prise, mais avec un malaxage continu, ce temps de prise peut être augmenté. Le phénomène de figeage joue sur la maniabilité et l'ouvrabilité du matériau.

IV.1.1.3. Calorimétrie

La calorimétrie isotherme permet de suivre le mécanisme d'alcali-activation sur les 6 premiers jours ; les résultats sont présentés dans la Figure IV.5.

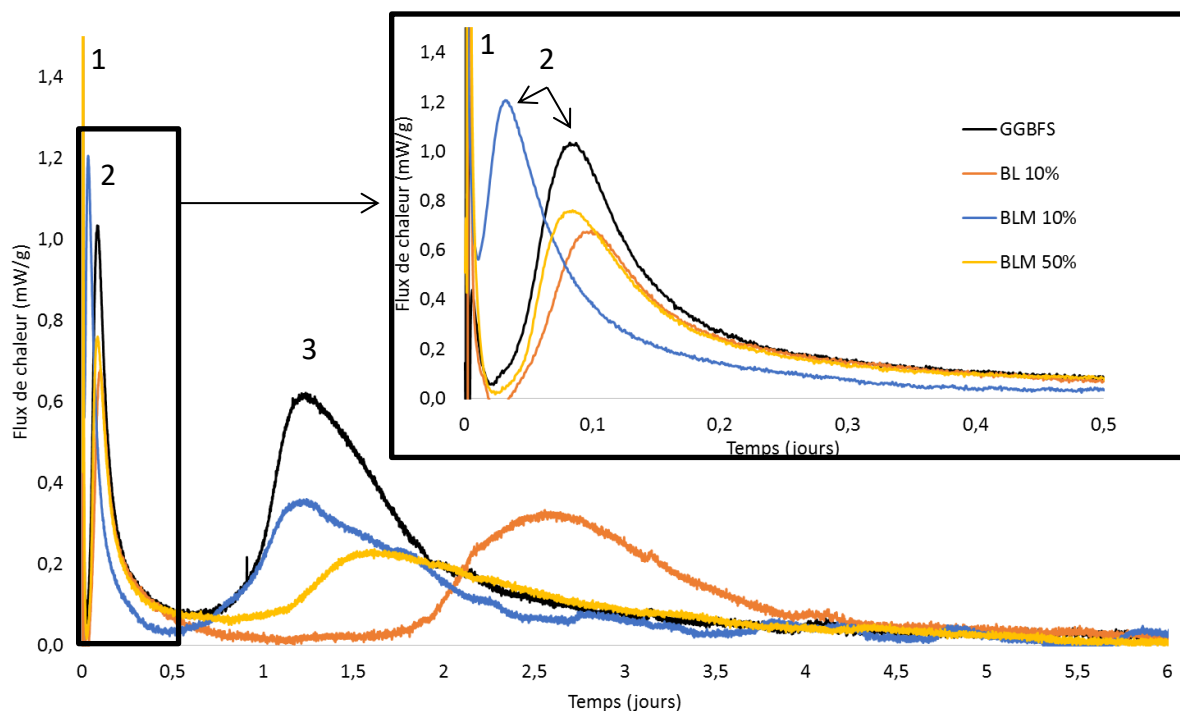


Figure IV-5 Flux de chaleur dégagée sur les 6 premiers jours sur les 4 mélanges.

L'alcali-activation du GGBFS se décrit en trois phases. Dans les premières minutes de l'expérimentation, un premier pic apparaît avec un dégagement de chaleur très important suivi d'un second pic entre 1 et 2 heures. S'en suit une période d'induction de quelques heures puis l'apparition d'un troisième pic qui atteint son maximum à environ 24 heures. Pour le GGBFS, le pic 1 correspond à la dissolution partielle du GGBFS lors de la mise en contact avec la solution de soude et de silicates de sodium. Le deuxième pic correspond à la précipitation des C-A-S-H ainsi que de l'hydrotalcite qui sont les produits de la réaction entre la solution activatrice et le GGBFS. Une période d'induction de plusieurs heures suit alors avant de voir apparaître le troisième pic qui correspond à la précipitation des hydrates secondaires, permise par la diminution des alcalins et ainsi l'augmentation de la concentration du silicium dans le milieu. L'étude de Brooks et al., 2000 [128], montre que les C-A-S-H formés sont plus riches en silicium.

L'étude calorimétrique des mélanges alcali-activés est décrite dans la Figure IV.5. Les mélanges BL et BLM sont comparés à celui du contrôle GGBFS (soit 100 % de GGBFS). D'une manière générale, les trois phases de dissolution et précipitation se retrouvent dans les formulations à base de fines de brique, les 3 pics identifiés avec le GGBFS sont visibles avec les mélanges BL et BLM.

Pour le mélange BL 10%, la période d'induction est plus importante : de 1 jour pour le GGBFS à 2 jours pour BL 10%. L'incorporation de fines de brique et une concentration de solution alcali-activatrice inférieure (basée la quantité de GGBFS dans l'échantillon) entraînent une réduction du flux de chaleur du pic 2 et un ralentissement dans la cinétique d'alcali-activation de la seconde phase (pic 3).

Pour le mélange BLM 10%, le deuxième pic apparaît plus rapidement que pour le GGBFS ; par la suite, le pic apparaît au même moment que pour le GGBFS mais avec un flux de chaleur moindre. La solution activatrice étant plus concentrée vis-à-vis du taux de GGBFS, cela accélérerait la première phase d'alcali-activation (pic 2). Pour le mélange BLM 50%, la cinétique d'alcali-activation est semblable à celle du contrôle GGBFS pour le pic 2, mais la période d'induction est plus grande. De plus, l'ajout de fines de brique à un taux de 50 % entraîne une diminution avant le pic 3 du flux de chaleur.

Avec un taux de substitution égale (10 %), la solution activatrice plus concentrée entraîne une cinétique d'alcali-activation plus rapide et un flux de chaleur plus important surtout pour le pic 2 d'où une génération plus importante de produit de réaction.

Avec une solution activatrice identique, l'augmentation du taux de substitution (passage de 10 à 50 % en fines de brique) retarde la cinétique d'alcali-activation et réduit le flux de chaleur d'où une moindre génération de produit de réaction.

IV.1.2. Comportement à l'état durci

Des mélanges spécifiques sont sélectionnés pour être analysés. Notamment pour les analyses thermogravimétriques et porosimétriques, les échantillons avec des taux de substitution de 10 et 50 % pour comprendre l'influence des fines de brique et à deux échéances différentes - 7 jours et 90 jours - pour obtenir les performances optimales. Les essais de résistances mécaniques sont réalisés sur le panel complet d'échantillons au cours du temps.

IV.1.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques permettent de distinguer les produits formés lors de l'alcali-activation. Pour un matériau alcali-activé avec comme précurseur du GGBFS, 3 pics se forment lors de l'analyse³. Une première perte de masse entre 105-250 °C est due à la déshydratation des C-A-S-H ; la deuxième perte de masse, qui se situe entre 300 et 400 °C, coïncide avec la déshydroxylation de l'hydrotalcite, $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$. Et enfin, la dernière perte de masse entre 500 et 600 °C correspond à la décarbonatation de l'hydrotalcite et/ou de carbonates néoformés [130,139].

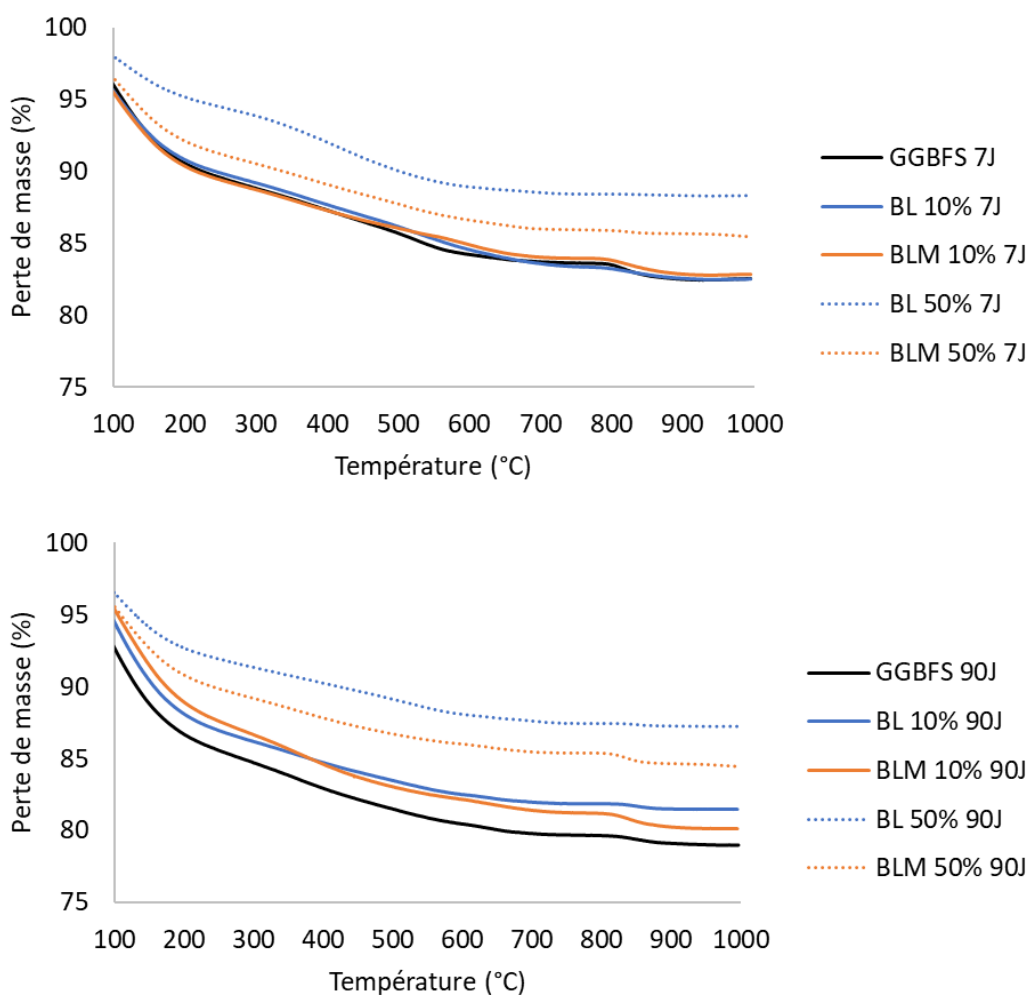


Figure IV-6 Analyses thermogravimétriques des échantillons à 7 et 90 jours.

³ Les courbes thermogravimétriques (perte de masse et dérivée associée) des échantillons de l'étude sont présentées en Annexes 10 à 19.

Une sélection des formulations est établie pour les analyses : échantillons avec 10 % et 50 % de substitution à 7 et 90 jours, sur les deux types de formulations BL et BLM. Les courbes thermogravimétriques correspondant à la perte de masse (en %) de ces analyses sont présentées dans la Figure IV.6.

À 7 jours, les courbes thermogravimétriques des échantillons avec BL et BLM 10 % sont identiques à celle du GGBFS. Une diminution de perte de masse est notée avec les échantillons BL et BLM 50 %, la perte de masse est plus faible pour l'échantillon BL 50%. La précipitation des phases est plus faible avec les échantillons substitués à 50 %. La précipitation des phases est plus importante dans la formulation avec une concentration calculée par rapport à la masse totale des matériaux (BLM 50%).

À 90 jours, un écart dans la perte de masse est observé entre les échantillons. Une perte de masse plus importante est notée pour l'échantillon GGBFS ; les deux échantillons avec 10 % de fines de brique suivent et, ensuite, les échantillons avec 50 % de fines de brique, BLM puis BL.

La perte de masse est proche entre les échantillons avec 10 % de fines de brique, avec un léger décrochement au niveau du pic des carbonates. Une moindre perte de masse des échantillons avec 50 % de fines de brique est notée.

Tableau IV-1 Perte de masse (%) des échantillons BL/BLM-10/50% à 7 et 90 jours.

Echantillons	C-A-S-H (%)		Hydrotalcite (%)		Carbonates (%)		Totale % perte de masse (sans carbonates)	
	7 jours	90 jours	7 jours	90 jours	7 jours	90 jours	7 jours	90 jours
GGBFS	4,9	6,4	3,9	4,2	1,5	1,1	8,7	10,6
BL 10%	4,4	5,7	3,7	3,5	1,6	1	8,1	9,1
BLM 10%	4,7	6,1	3,4	4,6	1,1	0,9	8	10,6
BL 50%	2,8	3,5	4,5	2,8	1,1	1	7,3	6,3
BLM 50%	4,1	4,4	3,5	3,1	1,1	0,7	7,6	7,6

Un calcul du pourcentage de perte de masse suivant les trois hydrates formés (C-A-S-H, hydrotalcite et carbonates) est effectué dans le Tableau IV.1.

Les carbonates ne sont pas pris en compte dans le calcul de la perte de masse totale, car il est difficile de définir leurs sources : hydrotalcite, calcite ou carbonatation de l'échantillon.

La quantité de C-A-S-H précipitée augmente au cours du temps pour toutes les formulations. Elle est légèrement inférieure à celle du GGBFS pour les échantillons avec 10 % de fines de brique. Elle diminue avec les échantillons contenant 50 % de fines de brique et notamment dans l'échantillon BL 50% qui est l'échantillon où la concentration d'activateurs est basée sur la quantité de GGBFS.

Pour la précipitation de l'hydrotalcite, une augmentation est identifiée pour les échantillons GGBFS et BLM 10 %, alors qu'avec les autres échantillons, il y a une légère diminution. Pour les mélanges avec 10 % de fines de brique, la précipitation des phases hydratées (C-A-S-H et hydrotalcite cumulés) est identique au contrôle à 90 jours pour BLM 10% et inférieur à BL 10%. Un impact plus négatif est noté avec les échantillons contenant 50 % de fines de brique et plus spécialement avec l'échantillon où la solution alcali-activatrice est basée seulement sur le GGBFS.

Les fines de brique réagissent donc avec la solution alcali-activatrice pour former des hydrates ; elles compensent la diminution de la quantité de GGBFS, principalement pour les matériaux alcali-activés ayant une solution alcali-activatrice calculée sur l'ensemble du matériau (GGBFS + fines de brique).

IV.1.2.2. Analyses porosimétriques (MIP)

La porosité est un paramètre essentiel pour comprendre le comportement des mélanges et l'impact des fines de brique sur la microstructure.

Dans un premier temps, une analyse de la porosité totale est réalisée (Tableau IV.2).

Au jeune âge, excepté pour la formulation BLM 10% dont la porosité est proche du GGBFS, la porosité des formulations à base de fines de brique est plus importante que celle du GGBFS; elle est d'autant plus importante dans la formulation BL 50 %. La réaction plus tardive et moins importante dans cet échantillon provoque une plus faible fermeture de la porosité au jeune âge.

Pour une échéance plus longue à 90 jours, la réaction d'alcali-activation s'est poursuivie et la porosité s'est refermée avec la précipitation des phases hydratées. Pour les échantillons BL 10% et BLM 50%, la porosité totale est proche de celle du GGBFS. En

revanche, pour l'échantillon BLM 10%, la porosité totale est inférieure à celle du GGBFS, la fermeture de la porosité est meilleure dans cette formulation. La porosité est nettement supérieure dans l'échantillon BL 50% et la fermeture des pores est beaucoup plus faible dans ce mélange. La porosité totale est impactée par l'ajout de fines de brique ainsi que la variation de concentration de la solution alcali-activatrice.

Tableau IV-2 Porosité totale pour les échantillons à 7 et 90 jours.

Echantillons	GGBFS	BL 10%	BL 50%	BLM 10%	BLM 50%
7 jours	17,5	20,9	32	16,6	21
90 jours	9,3	10,5	28,9	5,7	9,4

La taille et la distribution des pores à 7 et 90 jours sont présentées dans la Figure IV.7. Entre 7 et 90 jours, la porosité se referme, il y a un affinement de la microstructure grâce à la formation des hydrates au cours du temps. Plus de 80 % de la distribution porale est inférieure à 0,1 μm à 90 jours.

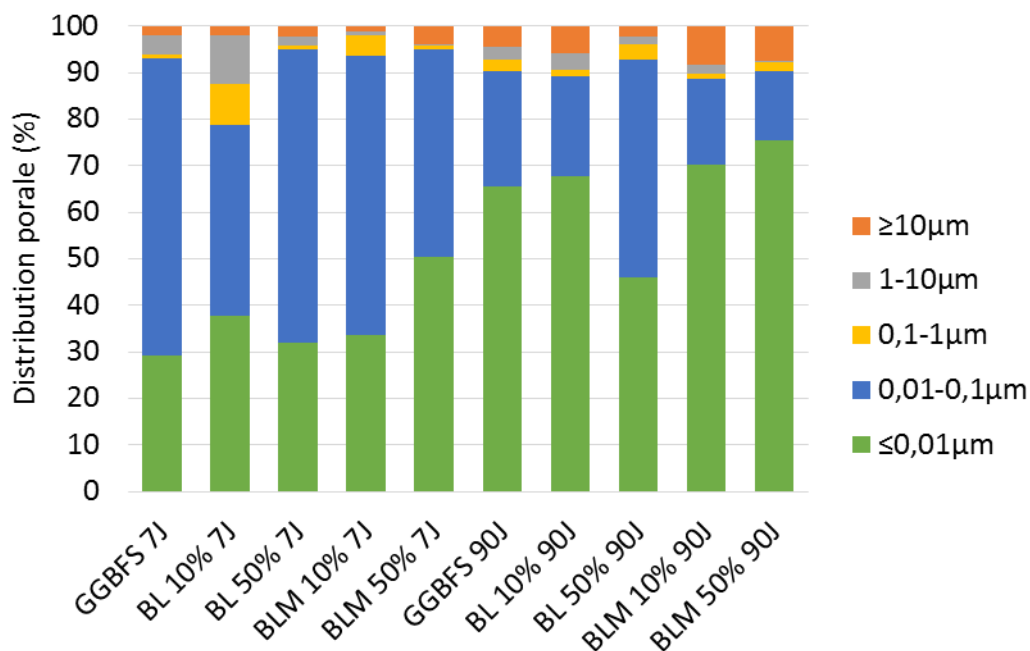


Figure IV-7 Distribution porale des échantillons à 7 et 90 jours.

Dans les matériaux alcali-activés, l'utilisation de silicate comme activateur est connue pour réduire la taille des pores, l'augmentation en silicate entraînerait une meilleure précipitation des phases hydratées [140]. La concentration en activateurs est supérieure dans les mélanges BLM, quel que soit le taux de substitution en fines de brique. Pour cela, la microstructure des mélanges BLM est plus fine et fermée que celle des mélanges BL. Cette différence de microstructure entraîne également des changements sur la résistance mécanique des matériaux.

IV.1.2.3. Résistance en compression

Une haute performance mécanique est un des points forts des matériaux alcali-activés [49]. Une étude de l'impact des fines de brique dans les mélanges est réalisée sur base de la résistance en compression (Figure IV.8). Les essais sont réalisés à différentes échéances de temps : 1, 7, 28, 90 et 180 jours. Le fait d'étudier ce paramètre sur une longue période est important car après un gain important en résistance en compression dès 7 jours la montée en résistance des matériaux alcali-activés se poursuit à plus long terme que celle d'un ciment Portland.

Le comportement n'est pas le même pour les formulations BL et BLM. Pour les formulations BL, la résistance mécanique est très faible voire nulle le premier jour. Pour les échéances plus lointaines, une montée en résistance est visible avec une diminution des résistances suivant l'augmentation en fines de brique. À 180 jours, la résistance du GGBFS est de 90 MPa tandis que, pour les mélanges type BL, la résistance passe de 80 MPa (BL 10%) à 60 MPa (BL 50%). La perte de résistance n'est pas proportionnelle au taux de fines de brique cela montre que les fines de brique sont réactives dans le milieu alcali-activé. Mais la concentration de la solution activatrice ne permet pas de palier à la baisse du taux de GGBFS dans les formulations.

Pour les formulations BLM, dès le premier jour, des gains de résistances mécaniques sur les mélanges sont observées. La montée en résistance est plus rapide dans ces mélanges qu'avec les mélanges BL. Par la suite, les résistances mécaniques à 90 puis à 180 jours sont équivalentes à celle du GGBFS (90MPa), quel que soit le taux de fines. Le maintien de la concentration alcali-activatrice basée sur la somme GGBFS et fines de brique permet de palier à la diminution de GGBFS et d'activer correctement les matériaux.

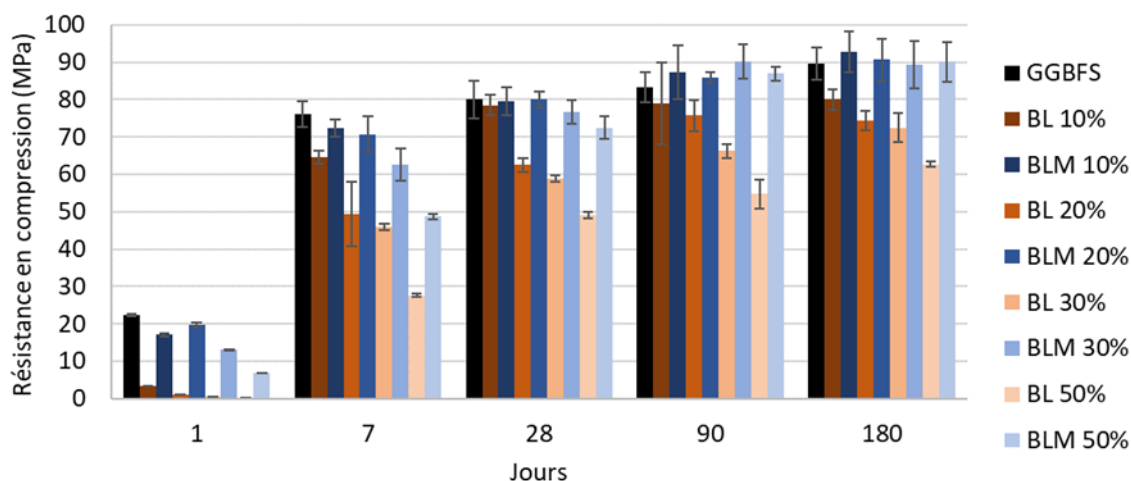


Figure IV-8 Résistance en compression en fonction du temps pour les mélanges BL et BLM.

Dans les mélanges BLM, la concentration de solution alcali-activatrice augmente vis-à-vis du GGBFS avec l'augmentation du taux de substitution en fines de brique. Les résultats obtenus pourraient être liés à l'augmentation de cette concentration qui permettrait de mieux activer le GGBFS présent dans les mélanges.

En se référant aux études bibliographiques réalisées sur des matériaux alcali-activés à base de GGBFS, les paramètres influençant l'alcali-activation sont essentiellement liés à la concentration de la solution activatrice (Cf. I.1.2.3.2). La concentration est fixée avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 1 et 1,5 et un % Na_2O de 2 à 8 % [58,70], dépasser ces valeurs optimales pourrait entraîner une légère diminution des performances mécaniques mais aussi impacter la durabilité du matériau, avec l'apparition d'efflorescence et une augmentation de la carbonatation [70].

Pour savoir si les performances obtenues proviennent de l'activation des fines de brique ou bien d'une augmentation de l'activation du GGBFS, une formulation avec du GGBFS et une solution alcali-activatrice plus concentrée est réalisée. L'échantillon formulé est basé sur un matériau 100 % GGBFS avec un % Na_2O de 10 % et un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,6. Pour rappel, le contrôle de l'étude a un % Na_2O de 5 % et un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,5. Les performances mécaniques obtenues à 90 jours sont de 70 MPa pour le GGBFS plus concentré, alors que la résistance mécanique de notre contrôle à 90 jours est de 80 MPa. La résistance mécanique de la formulation avec une concentration plus importante est plus faible que celle du contrôle. Il semblerait que la concentration choisie pour l'étude

permet d'activer entièrement le GGBFS, au-delà de cette concentration des pertes de performances sont visibles.

Le fait que les performances mécaniques des échantillons contenant des fines de brique soient équivalentes à celle du GGBFS dans les formulations BLM permet de confirmer l'hypothèse que les fines de brique réagissent avec la solution alcali-activatrice. Elles peuvent donc être considérées comme une addition minérale activable.

IV.2. Conclusions

Deux paramètres ont été étudiés : l'ajout des fines de brique et la variation de la concentration de solution alcali-activatrice.

Le comportement des deux types de mélanges BL et BLM est différent. Pour les formulations BL, l'ouvrabilité est impactée à partir de 30 % de substitution. Alors que pour les mélanges BLM, le temps de prise est impacté à partir de 50 % de substitution et c'est la fin de prise qui est essentiellement impactée. L'ajout de fines de brique dans les matériaux alcali-activés à des taux supérieurs à 30 % permet d'allonger le temps d'ouvrabilité.

Les essais d'étalement indiquent que la maniabilité évolue peu lors d'un faible ajout de fines de brique (inférieur à 30 %). En revanche, les essais d'étalement avec un malaxage continu montrent un changement de comportement avec les mélanges BL et la maniabilité augmente avec la substitution de 30 % de fines de brique. Le phénomène de figeage peut être retardé avec un protocole de malaxage continu ainsi qu'en abaissant la concentration de la solution activatrice et en augmentant le taux de fines de brique. Le temps de maniabilité, qui est un handicap des matériaux alcali-activés, peut donc être allongé dans ce cas.

La cinétique d'alcali-activation des mélanges évolue selon les mélanges. Pour la formulation BL 10%, la précipitation des C-A-S-H secondaires est retardée de plus d'un jour. Avec les mélanges BLM, à 10 % de fines de brique, la cinétique d'hydratation est semblable voire plus rapide que celle du GGBFS. Avec l'ajout de fines de brique à un taux de 50 %, la période d'induction est légèrement supérieure. La cinétique d'hydratation est retardée par l'ajout de fines de brique, mais elle peut être compensée en augmentant la concentration de la solution activatrice.

La cinétique d'alcali-activation et la génération d'hydrates sont accrues lorsque la solution activatrice est plus concentrée pour un taux de substitution en fines de brique identique. À l'inverse, la cinétique d'alcali-activation et la génération d'hydrates diminuent avec l'augmentation du taux de substitution en fines de brique pour une concentration en solution activatrice constante.

Les analyses thermogravimétriques montrent que les hydrates formés dans les matériaux alcali-activés à base de GGBFS sont identiques à ceux formés lors de la substitution en fines de brique : C-A-S-H, hydrotalcite et carbonates. La perte de masse totale à 90 jours

des échantillons avec 10 % de fines est identique au GGBFS pour la solution activatrice à concentration élevée mais diminue lorsque la solution activatrice à une concentration plus faible. Il y a moins d'hydrates formés avec les échantillons contenant 50 % de fines de brique, surtout pour l'échantillon BL 50% qui est le moins concentré en solution activatrice.

Lors de la précipitation des phases, la porosité diminue dans le temps et la distribution de la taille des pores se concentre sur des pores de diamètre inférieur à 0,1 μm après 90 jours. La distribution porale est équivalente entre le contrôle et les échantillons avec 10 % de fines ainsi que l'échantillon BLM 50%. La part des pores plus fins est moindre pour l'échantillon BL 50%. L'affinement de la microstructure est peu impacté par l'ajout de fines de brique lorsque les mélanges sont formulés avec des concentrations de solution activatrice élevées.

Au niveau des performances mécaniques, un comportement différent entre les deux mélanges est noté. Pour les formulations BL, la résistance en compression est très faible au jeune âge mais s'améliore à long terme tout en restant en deçà de celle pour le GGBFS seul. Les résistances en compression dépassent les 60 MPa à 180 jours, quel que soit le taux de fines de brique et surtout la perte de résistance est non proportionnelle au taux de substitution montrant ainsi un rôle bénéfique des fines de brique. Pour les mélanges BLM, la montée en résistance est plus rapide et les performances sont équivalentes au GGBFS, même avec 50 % de fines de brique, dès 28 jours. Cela démontre que les fines de brique peuvent être considérées comme une addition minérale activable.

Les deux types de mélanges (BL et BLM) présentent donc des atouts différents. Les formulations basées sur l'activation des fines de brique avec une concentration d'activateurs calculée sur la masse totale de matériau présentent les meilleures performances. Ce type de mélange permet une valorisation et une activation optimale des fines de brique.

Pour les formulations avec une concentration plus faible, les performances mécaniques à jeune âge sont très faibles mais s'améliorent ensuite et peuvent être partiellement compensées au-delà de 90 jours. Cette perte de résistance se fait au bénéfice d'une augmentation de la maniabilité du matériau. Le temps de mise en place de ces formulations est plus long, sous réserve qu'un protocole de malaxage continu soit mis en pratique. Dans ces formulations, la valorisation de fines de brique est également envisageable tout en permettant une diminution de la solution activatrice employée.

Dans tous les cas, l'élaboration d'un liant alcali-activé à base de GGBFS et valorisant une grande part de fines de brique (jusqu'à 50%) est viable. L'emploi des fines de brique permet un gain économique et écologique notable puisque la valeur des fines de brique est moindre même en incluant le coût de broyage des granulats de brique et permet la valorisation d'un déchet plutôt qu'une mise en décharge.

Conclusion générale

Les objectifs de cette étude étaient de comprendre l'impact de l'utilisation de fines de brique en substitution du clinker dans des liants hydrauliques et d'évaluer la possibilité de valoriser ce matériau encore considéré aujourd'hui comme un déchet. Deux voies de valorisation ont été investiguées : les liants cimentaires et les matériaux alcali-activés. Les études ont été faites sur pâte et non sur mortier ou béton afin de s'affranchir du squelette granulaire.

La première voie de valorisation des fines de brique passe par l'élaboration de ciment composé en substituant une partie du clinker par les fines de brique. Deux types de fines de brique ont été utilisés : des fines produites à partir de briques neuves appelées brique de référence d'une part et des briques anciennes d'autre part.

A l'état frais, l'ajout des fines de brique impacte peu le temps de prise et la maniabilité lorsque les taux de substitution sont modérés (20 %). Au-delà, il y a un impact sur ces deux paramètres : le temps de prise tend à augmenter quelle que soit la granulométrie. En revanche, la maniabilité augmente dans le cas de fines avec un $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ et $190 \mu\text{m}$ alors qu'elle diminue pour les fines avec un $d_{50} = 3,2 \mu\text{m}$.

A l'état durci, les fines de brique ultra-fines ($d_{50} = 3,2 \mu\text{m}$) semblent améliorer la réaction d'hydratation au jeune âge par un effet de nucléation qui est moins marqué pour les granulométries de fines plus grossières. En revanche, la réaction pouzzolanique à laquelle contribuent les fines de briques, de par leur nature silico-alumineuse et la fraction amorphe qu'elles contiennent, tendent à améliorer les performances mécaniques sur le long terme. Il semble également qu'en termes d'hydrates générés, il y ait plus de C-A-S-H et d'AFm. Les performances mécaniques sont équivalentes au ciment contrôle jusqu'à 20 % de substitution pour les ultra-fines ($d_{50} = 3,2 \mu\text{m}$) et les fines « équivalent ciment » ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$) mais ne le sont pas pour les fines plus grossières ($d_{50} = 190 \mu\text{m}$). Pour des taux de substitution supérieurs à 20 % les performances mécaniques diminuent et ce d'autant plus quand la granulométrie des fines est plus grossière.

L'analyse du cycle de vie, réalisée pour les trois fines de brique, a permis de comparer les performances obtenues aux coûts énergétiques de fabrication. Le coût engendré pour la fabrication d'ultra-fines est trop important vis-à-vis du gain en résistance. Le meilleur

rapport entre les performances mécaniques et le coût énergétique est obtenu pour les fines de granulométrie équivalente au ciment sur des formulations avec des taux jusqu'à 20 %.

Les essais réalisés avec des fines de brique ancienne ayant une granulométrie $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ permettent de confirmer les résultats obtenus sur les fines de brique de référence.

Ces résultats sur les fines de brique de référence mais aussi de briques anciennes sont encourageants pour envisager une valorisation sur un flux de brique recyclées qu'il faudra broyer à une granulométrie équivalente au ciment. Pour des taux de substitution en fines de briques jusqu'à 20 %, les performances mécaniques sont préservées. Et pour des taux de substitutions supérieures, les performances mécaniques diminuent mais pourraient être compatibles avec des usages spécifiques tels que l'élaboration de coulis ou de mortiers. L'emploi de fines de brique permettrait par conséquent de réduire la part de clinker dans le ciment composé élaboré et donc de contribuer à la réduction de l'impact CO_2 et la préservation des ressources naturelles nécessaires à la constitution du cru.

Dans la seconde voie de valorisation, un matériau alcali-activé à base de laitier de haut-fourneau (GGBFS) et de fines de brique de référence avec une granulométrie équivalente au GGBFS a été étudié. Le but était d'observer les effets des fines de brique sur la réaction alcali-activation.

Pour les premières formulations, les fines de briques étaient considérées comme une addition et non comme un précurseur activable : la concentration de la solution activatrice a donc été calculée par rapport à la masse de GGBFS. Les essais de temps de prise d'une part et d'étalement d'autre part démontrent l'impact bénéfique de l'addition des fines de brique sur l'ouvrabilité et la maniabilité du matériau alcali-activé. En effet, pour 50 % de fines de brique, le temps de prise est doublé mais surtout, à partir de 30 % de fines de briques, le matériau alcali-activé reste maniable plusieurs heures sous réserve toutefois qu'il y ait un malaxage continu pour éviter le figeage. L'augmentation en fines de brique réduit la génération des hydrates tels que les C-A-S-H et l'hydrotalcite, ce qui entraîne la diminution des performances mécaniques notamment au jeune âge. Des résistances en compression supérieures à 60 MPa obtenues à 180 jours pour tous les mélanges allant jusqu'à 50 % de fines de brique au lieu de 90 MPa pour le mélange de

contrôle à 100 % GGBFS indiquent que le niveau de performances mécaniques de ces matériaux alcali-activés reste élevé. De plus, cette diminution de résistance en compression n'est pas proportionnelle à l'augmentation du taux de substitution des fines de brique, montrant ainsi que ces fines de brique sont bénéfiques et qu'elles contribuent aux performances mécaniques.

Les secondes formulations sont réalisées avec une concentration calculée par rapport à la masse totale de précurseurs (GGBFS et fines de brique). Les performances rhéologiques sont identiques, la maniabilité et l'ouvrabilité sont à peine améliorées. En revanche, l'augmentation des fines de brique impacte modérément la génération des hydrates permettant d'atteindre des performances mécaniques équivalentes à celle du GGBFS même avec une substitution de 50 % de fines de brique. Les fines de brique, grâce à leur composition silico-alumineuse, contribuent donc fortement dans ce cas à la réaction d'alcali-activation et permettent ainsi de préserver des performances mécaniques élevées.

La comparaison entre les deux séries de formulations montre que d'une part, à taux de substitution en fines de brique égal, l'augmentation de la concentration de la solution activatrice entraîne une cinétique d'alcali-activation plus rapide et une génération de produits de réaction plus importante et donc des performances mécaniques plus élevées. D'autre part, à concentration de solution activatrice identique, deux cas de figure apparaissent : pour la solution activatrice basée seulement sur la teneur en GGBFS, donc moins concentrée par rapport au mélange total, l'augmentation du taux de substitution en fines de brique retarde la cinétique d'alcali-activation et génère moins de produits de réaction d'où une réduction des performances mécaniques. En revanche, pour la solution activatrice basée sur la teneur en GGBFS et fines de brique, donc avec une concentration restant élevée, l'augmentation du taux de substitution en fines de brique retarde plus modérément la cinétique d'alcali-activation et impacte dans une moindre mesure la quantité de produits de réaction permettant de préserver des performances mécaniques élevées à long terme (au-delà de 28 jours) même avec des taux de substitution élevés (50 %). A court terme (1 jour), les performances mécaniques sont également préservées mais pour des taux de substitution plus modérés (jusqu'à 30 %).

Les résultats montrent donc que la voie de valorisation des fines de briques dans des matériaux alcali-activés à base de laitier de haut-fourneau (GGBFS) est tout à fait pertinente au vu des performances mécaniques atteintes. De plus, l'incorporation de ces

fines de brique permettrait d'économiser un précurseur tel que le laitier de haut fourneau dont la disponibilité à l'avenir va se tendre fortement et de diminuer le coût du liant alcali-activé vu que la valeur de fines de brique est moindre que celle du GGBFS. Un autre avantage possible est la réduction de la concentration de la solution alcali-activatrice tout en obtenant des performances mécaniques compatibles au besoin du génie civil mais seulement à long terme (au-delà de 28 jours) donc pour des applications spécifiques nécessitant peu de performances mécaniques au jeune âge (1 jour).

Perspectives

Plusieurs perspectives de travail sont envisageables suite aux résultats obtenus dans ces travaux de thèse :

1. Travailler à maniabilité constante, avec les fines de type B2 et B3 pour la voie cimentaire. La diminution en eau pourrait permettre une augmentation de la résistance avec des taux de fines plus élevés. De même, la rhéologie peut aussi être améliorée avec l'utilisation d'adjuvants pouvant réduire l'eau de gâchage et ainsi améliorer les performances mécaniques.
2. Substituer le sable. Les bonnes performances obtenues avec de faibles taux de substitution dans les ciments permettent d'envisager un travail avec des formulations de mortier et béton pouvant allier les fines de brique comme substituant du liant mais aussi du sable de brique en remplacement du sable naturel. La création d'un mortier ou béton avec des briques recyclées sous forme de fines et de sable pourrait être envisagée.
3. Valoriser des flux mixtes brique-béton. Il s'agit d'étendre l'étude à des matériaux réels sortant de centres de tri qui présentent un caractère plus mélangé entre le béton et la brique ainsi que d'autres impuretés. Toutefois, les flux brique-béton peuvent être améliorés en termes de qualité. En effet, un des partenaires du projet Valdem (CTP) continue à travailler sur une technique de séparation par jig à eau, permettant de séparer les matériaux selon leur densité. Il serait donc intéressant d'étudier l'impact de ces matériaux ainsi améliorés et présentant moins d'impuretés.
4. Elargir l'étude des matériaux alcali-activés avec d'autres précurseurs que le laitier de haut fourneau et/ou d'autres solutions activatrices moins contraignantes que les silicates de sodium.
5. Etudier la durabilité des matériaux élaborés à partir de ciments composés ou de liants alcali-activés à base de fines de brique.
6. Etudier la rhéologie des matériaux alcali-activés permettrait une meilleure compréhension du phénomène de figeage qui se produit dans les débuts de la réaction d'alcali-activation.

Références

- [1] DIRECTIVE 2008/98/CE, Du Parlement Européen et du Conseil du 19 novembre 2008, relative aux déchets et abrogeant certaines directives.
- [2] Déchets dangereux, *ADEME*, 2018. Available : <https://www.ademe.fr/expertises/dechets/quoi-parle-t/types-dechets/dossier/dechets-dangereux/categories-dechets-dangereux>
- [3] Les déchets non dangereux non inertes, *ADEME*, 2018. Available : <https://www.ademe.fr/expertises/dechets/quoi-parle-t/types-dechets/dossier/dechets-non-dangereux/dechets-non-dangereux-non-inertes>.
- [4] Les déchets inertes, *ADEME*, 2018. Available : <https://www.ademe.fr/expertises/dechets/quoi-parle-t/types-dechets/dechets-inertes>.
- [5] Construction and Demolition Waste management in France., 2015. Available : http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/deliverables/CDW_France_Factsheet_Final.pdf.
- [6] Construction and Demolition Waste management in Belgium., 2015. Available : http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/deliverables/CDW_Belgium_Factsheet_Final.pdf.
- [7] Briques, blocs et accessoires en terre cuite apparente – Introduction, 2005. *Techniques de l'Ingénieur*, TBA1650 v1.
- [8] M. Dabaieh, J. Heinonen, D. El-Mahdy, and D. M. Hassan, "A comparative study of life cycle carbon emissions and embodied energy between sun-dried bricks and fired clay bricks," *J. Clean. Prod.*, vol. 275, p. 122998, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122998.
- [9] La construction en terre, un art de bâtir universel et actuel – Introduction., 2005. *Techniques de l'Ingénieur*, TBA1500.
- [10] FFTB. *Fédération Française des Tuiles et des Briques* : <http://www.fftb.org>
- [11] M. Charai, H. Sghiouri, A. Mezrhab, M. Karkri, and K. El Hammouti, "Comparative study of a clay before and after fired brick-making process," *Mater. Today Proc.*, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.250.
- [12] F. El Fgaier, "Conception, production et qualification des briques en terre cuite et en terre crue," Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lille, 2013, p123.
- [13] M. Kornmann, (2009). "Matériaux de terre cuite - Matières de base et fabrication," *Techniques de l'ingénieur*, C905.V2
- [14] L. Heidari and M. Jalili Ghazizade, "Recycling of spent industrial soil in manufacturing process of clay brick," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 145, pp. 133–140, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.psep.2020.08.004.
- [15] L. Horckmans, P. Nielsen, P. Dierckx, and A. Ducastel, "Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 140, pp. 297–304, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.09.025.
- [16] B. B. Velde and A. Meunier, "The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks," Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

- [17] J. M. Moreno-Maroto and J. Alonso-Azcárate, "What is clay? A new definition of 'clay' based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems," *Appl. Clay Sci.*, vol. 161, pp. 57–63, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.04.011.
- [18] H. Murray "Applied Clay Mineralogy," Vol 2, 1st Edition, 2006.
- [19] G. W. Brindley and G. Brown, Eds., "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification," Colchester and London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1980, p. gswbk;9780903056373/1.
- [20] F. Zunino and K. Scrivener, "Increasing the kaolinite content of raw clays using particle classification techniques for use as supplementary cementitious materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 244, p. 118335, May 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118335.
- [21] R. Kaminskas, R. Kubiliute, and B. Prialgauskaite, "Smectite clay waste as an additive for Portland cement," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 113, p. 103710, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103710.
- [22] P. M. Nigay, "Etude des transformations microstructurales de mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques," Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015, p193.
- [23] V. A. Drits, "An Improved Model for Structural Transformations of Heat-Treated Aluminous Dioctahedral 2:1 Layer Silicates," *Clays Clay Miner.*, vol. 43, no. 6, pp. 718–731, 1995, doi: 10.1346/CCMN.1995.0430608.
- [24] E. Navrátilová and P. Rovnaníková, "Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 120, pp. 530–539, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062.
- [25] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, pp. 319–327, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002.
- [26] G. Baronio and L. Binda, "Study of the pozzolanicity of some bricks and clays," *Constr. Build. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 41–46, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0950-0618(96)00032-3.
- [27] A. Gameiro, A. Santos Silva, R. Veiga, and A. Velosa, "Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing," *Thermochim. Acta*, vol. 535, pp. 36–41, May 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.02.013.
- [28] E. Uğurlu and H. Böke, "The use of brick–lime plasters and their relevance to climatic conditions of historic bath buildings," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 2442–2450, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.10.005.
- [29] ASTM C 618, "Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete," 2018.
- [30] M. Bediako and E. Atiemo, "Influence of Higher Volumes of Clay Pozzolana Replacement Levels on Some Technical Properties of Cement Pastes and Mortars," *J. Sci. Res. Rep.*, vol. 3, no. 23, pp. 3018–3030, Jan. 2014, doi: 10.9734/JSRR/2014/9046.
- [31] M. Cyr, "Les fines minérales dans les matrices cimentaires," Thèse HdR, Université de Toulouse, 2019, p158.

- [32] M. Bediako, "Pozzolanic potentials and hydration behavior of ground waste clay brick obtained from clamp-firing technology," *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 8, pp. 1–7, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.cscm.2017.11.003.
- [33] AFNOR 197-1, Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 2012.
- [34] F. Pacheco-Torgal, D. Moura, Y. Ding, and S. Jalali, "Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 9, pp. 3732–3745, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.017.
- [35] V. Baroghel-Bouny, "Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances," Thèse de doctorat, Université des Ponts et Chaussées, 2010, p554.
- [36] V. Meyer, A. Pisch, K. Penttilä, and P. Koukkari, "Computation of steady state thermochemistry in rotary kilns: Application to the cement clinker manufacturing process," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 115, pp. 335–347, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.08.007.
- [37] H. M. Ludwig and W. Zhang, "Research review of cement clinker chemistry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 24–37, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.018.
- [38] W. Pauchet, "Les ciments : Techniques du bâtiment : l'enveloppe du bâtiment" *Techniques de l'Ingénieur*, 2019, TBA1010 V2.
- [39] N. Savadogo, "Élaboration et caractérisation d'un écociment à base de poudre de mâchefer de charbon" Thèse de doctorat, INSA de Rennes, 2017, p188.
- [40] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, and A. Kunhi Mohamed, "Advances in understanding cement hydration mechanisms," *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, p. 105823, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105823.
- [41] A. Bordy, "Influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de matériaux cimentaires à base d'une fine recyclée" Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2016, p156.
- [42] P. Suraneni and J. Weiss, "Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 83, pp. 273–278, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.009.
- [43] C. O. Nwankwo, G. O. Bamigboye, I. E. E. Davies, and T. A. Michaels, "High volume Portland cement replacement: A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 260, p. 120445, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120445.
- [44] D. K. Panesar and R. Zhang, "Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 251, p. 118866, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118866.
- [45] S. Stephant, "Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015, p220.

- [46] A. A. Aliabdo, A.-E. M. Abd-Elmoaty, and H. H. Hassan, "Utilization of crushed clay brick in concrete industry," *Alex. Eng. J.*, vol. 53, no. 1, pp. 151–168, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.aej.2013.12.003.
- [47] J. Davidovits and C. James, "Why the pharaohs built the pyramids with fake stones," Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, 2009.
- [48] M. W. Barsoum, A. Ganguly, and G. Hug, "Microstructural Evidence of Reconstituted Limestone Blocks in the Great Pyramids of Egypt," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3788–3796, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01308.x.
- [49] P. Krivenko, "Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials," *J. Ceram. Sci. Technol.*, no. 03, 2017, doi: 10.4416/JCST2017-00042.
- [50] J. L. Provis, "Alkali-activated materials," *Cem. Concr. Res.*, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [51] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1305–1314, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015.
- [52] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1315–1322, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019.
- [53] J. L. Provis, "Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?," *Mater. Struct.*, vol. 47, no. 1–2, pp. 11–25, Jan. 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0211-5.
- [54] J. Davidovits, "Geopolymers: inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [55] J. Davidovits, "Chimie des géopolymères. Introduction," p. 20, *Techniques de l'ingénieur*, 2014, N3300 V1
- [56] J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, and P. Duxson, "Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement," *Miner. Eng.*, vol. 29, pp. 89–104, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.mineng.2011.09.009.
- [57] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1, pp. 47–58, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [58] S. D. Wang, K. L. Scrivener, and P. L. Pratt, "Factors affecting the strength of alkali-activated slag" *Cem. Concr. Res.*, vol 24, p. 11, 1994.
- [59] J. Davidovits, "Ciments géopolymères," p. 21, *Techniques de l'ingénieur*, 2014, N3301 V1.
- [60] A. C. E. Idrissi, "Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection: structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques," Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2016, p181.

- [61] J. L. Provis and S. A. Bernal, "Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, no. 1, pp. 299–327, Jul. 2014, doi: 10.1146/annurev-matsci-070813-113515.
- [62] R. Karam, "Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau," Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2019, p205.
- [63] N. R. Rakhimova and R. Z. Rakhimov, "Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste," *Mater. Des.*, vol. 85, pp. 324–331, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.182.
- [64] F. Puertas, I. García-Díaz, M. Palacios, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, and M. Orduña, "Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 3, pp. 175–186, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011.
- [65] B. S. Gebregziabihier, R. J. Thomas, and S. Peethamparan, "Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders," *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, pp. 783–793, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.098.
- [66] B. S. Gebregziabihier, R. Thomas, and S. Peethamparan, "Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 91–102, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.001.
- [67] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 301–310, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.016.
- [68] S. A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, A. L. Pedraza, J. L. Provis, E. D. Rodriguez, and S. Delvasto, "Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.08.017.
- [69] A. Allahverdi, E. Najafi Kani, K. M. A. Hossain, and M. Lachemi, "Methods to control efflorescence in alkali-activated cement-based materials," in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 2015, pp. 463–483.
- [70] F. Puertas, I. García-Díaz, A. Barba, M.F. Gazulla, M. Palacios, M.P. Gómez, S. Martínez-Ramírez, "Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 798–805, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003.
- [71] F. Bektas, K. Wang, and H. Ceylan, "Effects of crushed clay brick aggregate on mortar durability," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 1909–1914, May 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.09.006.
- [72] M. T. Uddin, A. H. Mahmood, Md. R. I. Kamal, S. M. Yashin, and Z. U. A. Zihan, "Effects of maximum size of brick aggregate on properties of concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 134, pp. 713–726, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.164.
- [73] P. B. Cachim, "Mechanical properties of brick aggregate concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 1292–1297, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.07.023.
- [74] F. Debieb and S. Kenai, "The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 886–893, May 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2006.12.013.

- [75] J. M. Khatib, "Properties of concrete incorporating fine recycled aggregate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 4, pp. 763–769, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.06.017.
- [76] M. Adamson, A. Razmjoo, and A. Poursaee, "Durability of concrete incorporating crushed brick as coarse aggregate," *Constr. Build. Mater.*, vol. 94, pp. 426–432, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.056.
- [77] D. M. Sadek, "Physico-mechanical properties of solid cement bricks containing recycled aggregates," *J. Adv. Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 253–260, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jare.2011.08.001.
- [78] A. V. Alves, T. F. Vieira, J. de Brito, and J. R. Correia, "Mechanical properties of structural concrete with fine recycled ceramic aggregates," *Constr. Build. Mater.*, vol. 64, no. Supplement C, pp. 103–113, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.037.
- [79] V. Letelier, E. Tarela, and G. Moriconi, "Mechanical Properties of Concretes with Recycled Aggregates and Waste Brick Powder as Cement Replacement," *Procedia Eng.*, vol. 171, pp. 627–632, 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.01.396.
- [80] C. L. Wong, K. H. Mo, S. P. Yap, U. J. Alengaram, and T.-C. Ling, "Potential use of brick waste as alternate concrete-making materials: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 195, pp. 226–239, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.193.
- [81] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, "Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste," *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, pp. 98–106, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031.
- [82] A. Allahverdi and E. N. Kani, "Use of construction and demolition waste (CDW) for alkali-activated or geopolymer cements," in *Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste*, 2013, pp. 439–475.
- [83] M. Nili and A. M. Salehi, "Assessing the effectiveness of pozzolans in massive high-strength concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2108–2116, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.049.
- [84] J. M. Ortega, V. Letelier, C. Solas, G. Moriconi, M. Á. Climent, and I. Sánchez, "Long-term effects of waste brick powder addition in the microstructure and service properties of mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 182, pp. 691–702, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.161.
- [85] C. Coletti, G. Cultrone, L. Maritan, and C. Mazzoli, "Combined multi-analytical approach for study of pore system in bricks: How much porosity is there?," *Mater. Charact.*, vol. 121, pp. 82–92, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.09.024.
- [86] M. Zakaria and J. G. Cabrera, "Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash-clay aggregates," *Waste Manag.*, vol. 16, no. 1, pp. 151–158, Jan. 1996, doi: 10.1016/S0956-053X(96)00038-4.
- [87] L. Zong, Z. Fei, and S. Zhang, "Permeability of recycled aggregate concrete containing fly ash and clay brick waste," *J. Clean. Prod.*, vol. 70, pp. 175–182, May 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.02.040.
- [88] C. S. Poon and D. Chan, "Paving blocks made with recycled concrete aggregate and crushed clay brick," *Constr. Build. Mater.*, vol. 20, no. 8, pp. 569–577, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.01.044.

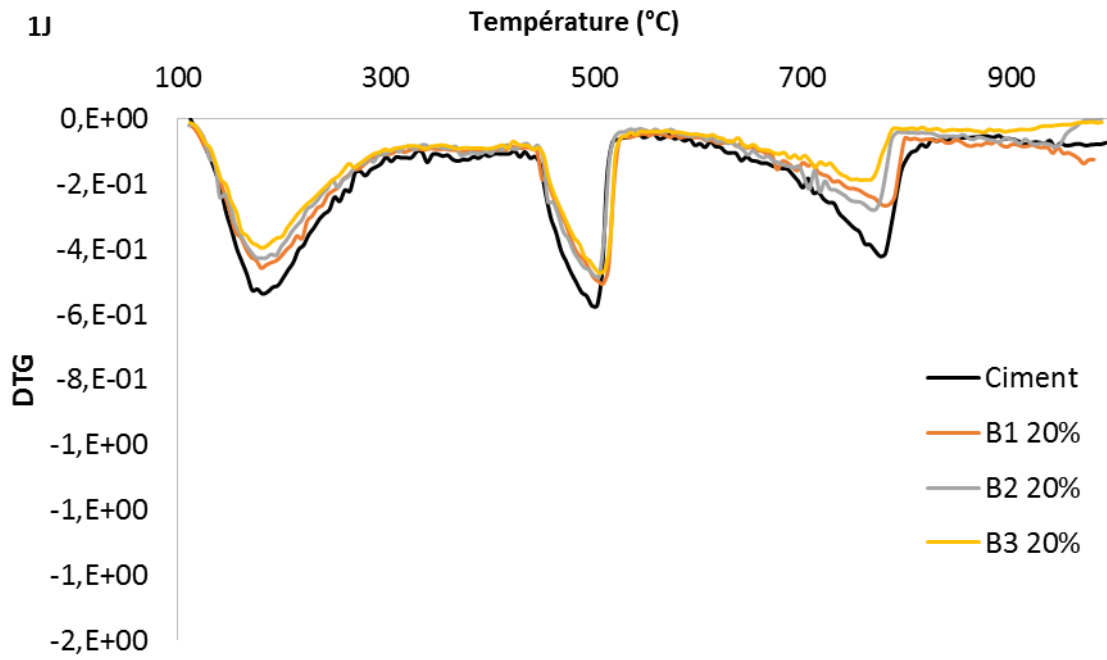
- [89] P. Belin, G. Habert, M. Thiery, and N. Roussel, "Cement paste content and water absorption of recycled concrete coarse aggregates," *Mater. Struct.*, vol. 47, no. 9, pp. 1451–1465, Sep. 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0128-z.
- [90] L. O. Nelfia, "Incorporation de fines issues de granulats recyclés dans la fabrication de nouveaux liants hydrauliques," Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2015, p253.
- [91] AFNOR 12620, Granulats pour béton, Juin 2008.
- [92] M. Chen, J. Lin, S. Wu, and C. Liu, "Utilization of recycled brick powder as alternative filler in asphalt mixture," *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 1532–1536, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.08.005.
- [93] S. Wild, A. Gailius, H. Hansen, L. Pederson, and J. Szwabowski, "Pozzolanic properties of a variety of European clay bricks," *Build. Res. Inf.*, vol. 25, no. 3, pp. 170–175, May 1997, doi: 10.1080/096132197370435.
- [94] F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, "Reusing ceramic wastes in concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 832–838, May 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.023.
- [95] M. O'Farrell, B. B. Sabir, and S. Wild, "Strength and chemical resistance of mortars containing brick manufacturing clays subjected to different treatments," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 28, no. 9, pp. 790–799, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.05.014.
- [96] R. D. Toledo Filho, J. P. Gonçalves, B. B. Americano, and E. M. R. Fairbairn, "Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 9, pp. 1357–1365, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.06.005.
- [97] E. Vejmelková, M. Keppert, P. Rovnaníková, M. Ondráček, Z. Keršner, and R. Černý, "Properties of high performance concrete containing fine-ground ceramics as supplementary cementitious material," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 1, pp. 55–61, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.09.018.
- [98] M. S. Kirgiz, "Strength gain mechanisms of blended-cements containing marble powder and brick powder," *KSCE J. Civ. Eng.*, vol. 19, no. 1, pp. 165–172, Jan. 2015, doi: 10.1007/s12205-014-0557-4.
- [99] A. Naceri and M. C. Hamina, "Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 8, pp. 2378–2384, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.03.026.
- [100] L. A. Pereira-de-Oliveira, J. P. Castro-Gomes, and P. M. S. Santos, "The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components," *Constr. Build. Mater.*, vol. 31, pp. 197–203, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
- [101] Z. Ge, Y. Wang, R. Sun, X. Wu, and Y. Guan, "Influence of ground waste clay brick on properties of fresh and hardened concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 98, pp. 128–136, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.100.
- [102] A. Viani, K. Sotiriadis, A. Len, P. Šašek, and R. Ševčík, "Assessment of firing conditions in old fired-clay bricks: The contribution of X-ray powder diffraction with the Rietveld method and small angle neutron scattering," *Mater. Charact.*, vol. 116, pp. 33–43, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.04.003.

- [103] Y. Zhao, J. Gao, C. Liu, X. Chen, and Z. Xu, "The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement," *J. Clean. Prod.*, vol. 242, p. 118521, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118521.
- [104] S. Wild, J. M. Khatib, and M. o'Farrell, "Sulphate resistance of mortar, containing ground brick clay calcined at different temperatures," *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 5, pp. 697–709, 1997.
- [105] A. A. Aliabdo, A.-E. M. Abd-Elmoaty, and H. H. Hassan, "Utilization of crushed clay brick in concrete industry," *Alex. Eng. J.*, vol. 53, no. 1, pp. 151–168, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.aej.2013.12.003.
- [106] J. Davidovits, "Properties of geopolymer cements," *Geo. Inst*, p. 19, 1994.
- [107] A. Allahverdi and E. N. Kani, "Construction wastes as raw materials for geopolymer binders," *Int J Civ. Eng.*, vol. 7, no. 3, pp. 154–160, 2009.
- [108] K. Komnitsas, D. Zaharaki, A. Vlachou, G. Bartzas, and M. Galetakis, "Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers," *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 2, pp. 368–376, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.appt.2014.11.012.
- [109] P. Rovnaník, B. Řezník, and P. Rovnaníková, "Blended Alkali-activated Fly Ash / Brick Powder Materials," *Procedia Eng.*, vol. 151, pp. 108–113, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.07.397.
- [110] L. Li, J.-X. Lu, B. Zhang, and C.-S. Poon, "Rheology behavior of one-part alkali activated slag/glass powder (AASG) pastes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 258, p. 120381, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120381.
- [111] R. A. Robayo-Salazar, J. M. Mejía-Arcila, and R. Mejía de Gutiérrez, "Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials," *J. Clean. Prod.*, vol. 166, pp. 242–252, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.07.243.
- [112] K. A. Komnitsas, "Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities," *Procedia Eng.*, vol. 21, pp. 1023–1032, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.11.2108.
- [113] J. Peyne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, and S. Rossignol, "Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 13, pp. 9860–9871, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.169.
- [114] P. Rossi, L. Gavois, G. Raoul, "Laitiers de haut-fourneau - Origine, production et caractéristiques," *Techniques de l'Ingénieur*, 2014, C5379 V2.
- [115] AFNOR 1097-7 - Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 7 : détermination de la masse volumique absolue du filler - Méthode au pycnomètre, Juin 2008.
- [116] M. E. Bouarroudj, S. Remond, A. Grellier, D. Bulteel, F. Michel, Z. Zhao, L. Courard, "Determination of the porosity of powder: modeling and experimentation.", *submitted to Material and structure*, 2020.

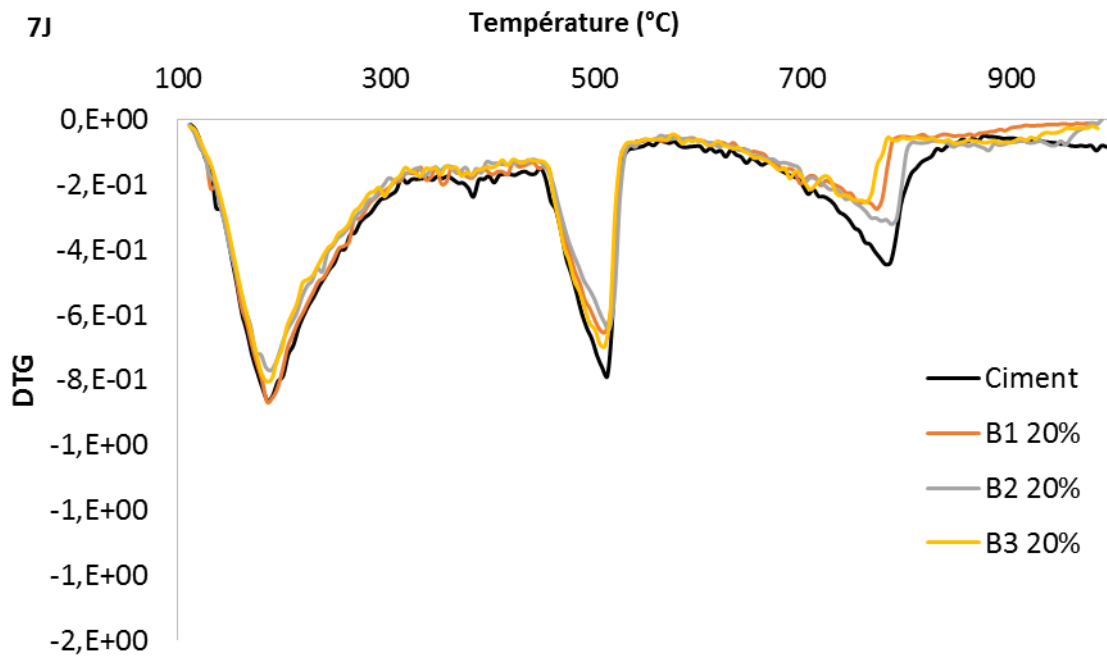
- [117] AFNOR ISO 18757 - Céramiques techniques - Détermination de la surface spécifique (aire massique) des poudres céramiques par adsorption de gaz à l'aide de la méthode BET, Juin 2006.
- [118] L. Courard and F. Michel, "Particle size distribution of limestone fillers: granulometry and morphometry analysis." *Journal of Particulate Science and Technology*, 32(4), 2014, 334-340, 2014 (<http://hdl.handle.net/2268/160464>).
- [119] AFNOR P18-513 - Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité - Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons, Août 2012.
- [120] AFNOR 1015-3 - Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie - Partie 3 : détermination de la consistance du mortier frais (avec une table à secousses), Octobre 2008.
- [121] AFNOR 196-3 - Méthodes d'essai des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité, Septembre 2017.
- [122] AFNOR 196-1 - Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances - Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances, Septembre 2016.
- [123] M. E. Bouarroudj, "Utilisation de matériaux naturels modèles pour la formulation de mortier contenant des sables et des fines de granulats recyclés," Thèse de doctorat, IMT Lille Douai, 2019, p168.
- [124] Z. Ge, Z. Gao, R. Sun, and L. Zheng, "Mix design of concrete with recycled clay-brick-powder using the orthogonal design method," *Constr. Build. Mater.*, vol. 31, pp. 289–293, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.01.002.
- [125] M. Amar, M. Benzerzour, N.-E. Abriak, and Y. Mamindy-Pajany, "Study of the pozzolanic activity of a dredged sediment from Dunkirk harbour," *Powder Technol.*, vol. 320, pp. 748–764, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.055.
- [126] G. Wernet, C. Bauer, B. Steubing, J. Reinhard, E. Moreno-Ruiz, and B. Weidema, 2016. "The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology." *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(9), pp.1218–1230.
- [127] J. B. Guinée, M. Gorrée, R. Heijungs, G. Huppes, R. Kleijn, A. Koning de, L. F. C. M. Oers van, A. Wegener Sleeswijk, S. Suh, H. A. Udo de Haes, H. Bruijn de, R. Duin van and M. A. J. Huijbregts, 2002. "Handbook on life cycle assessment: operational guide to the ISO standards." Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. The Netherlands.
- [128] J. J. Brooks, M. A. Megat Johari, and M. Mazloom, "Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 22, no. 4, pp. 293–301, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0958-9465(00)00025-1.
- [129] A. Bogner, J. Link, M. Baum, M. Mahlbacher, T. Gil-Diaz, J. Lützenkirchen, T. Sowoidnich, F. Heberling, T. Schäfer, H.-M. Ludwig, F. Dehn, H.S. Müller, M. Haist, "Early hydration and microstructure formation of Portland cement paste studied by oscillation rheology, isothermal calorimetry, 1H NMR relaxometry, conductance and SAXS," *Cem. Concr. Res.*, vol. 130, p. 105977, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.105977.
- [130] H. F. W. Taylor, "Cement chemistry," *Thomas Telford*, 2nd edition, 1997.
- [131] A. Gmira, "Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment," Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003, p218.

- [132] A. Loukili, A. Khelidj, and P. Richard, "Hydration kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 577–584, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00022-8.
- [133] F. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," *J. Wiley&Sons*, Ed. 1998.
- [134] T. Vieira, A. Alves, J. de Brito, J. R. Correia, and R. V. Silva, "Durability-related performance of concrete containing fine recycled aggregates from crushed bricks and sanitary ware," *Mater. Des.*, vol. 90, no. Supplement C, pp. 767–776, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.11.023.
- [135] D. Maia de Souza, M. Lafontaine, F. Charron-Doucet, B. Chappert, K. Kicak, F. Duarte, L. Lima, "Comparative life cycle assessment of ceramic brick, concrete brick and cast-in-place reinforced concrete exterior walls," *J. Clean. Prod.*, vol. 137, pp. 70–82, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.07.069.
- [136] D. Yang, M. Liu, and Z. Ma, "Properties of the foam concrete containing waste brick powder derived from construction and demolition waste," *J. Build. Eng.*, vol. 32, p. 101509, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101509.
- [137] M. B. Karakoç, İ. Türkmen, M. M. Maraş, F. Kantarci, R. Demirboğa, and M. Uğur Toprak, "Mechanical properties and setting time of ferrochrome slag based geopolymer paste and mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 72, pp. 283–292, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.021.
- [138] J. L. Provis, "Alkali-activation of calcined clays – past, present and future," *RILEM Bookseries*, vol. 16, pp. 372–376, 2018, doi: 10.1007/978-94-024-1207-9_60.
- [139] M. Földvári, "Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice," Budapest: Geological Inst. of Hungary, 2011.
- [140] C. L. Hwang, M. D. Yehualaw, D.-H. Vo, T.-P. Huynh, and A. Largo, "Performance evaluation of alkali activated mortar containing high volume of waste brick powder blended with ground granulated blast furnace slag cured at ambient temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 223, pp. 657–667, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.062.

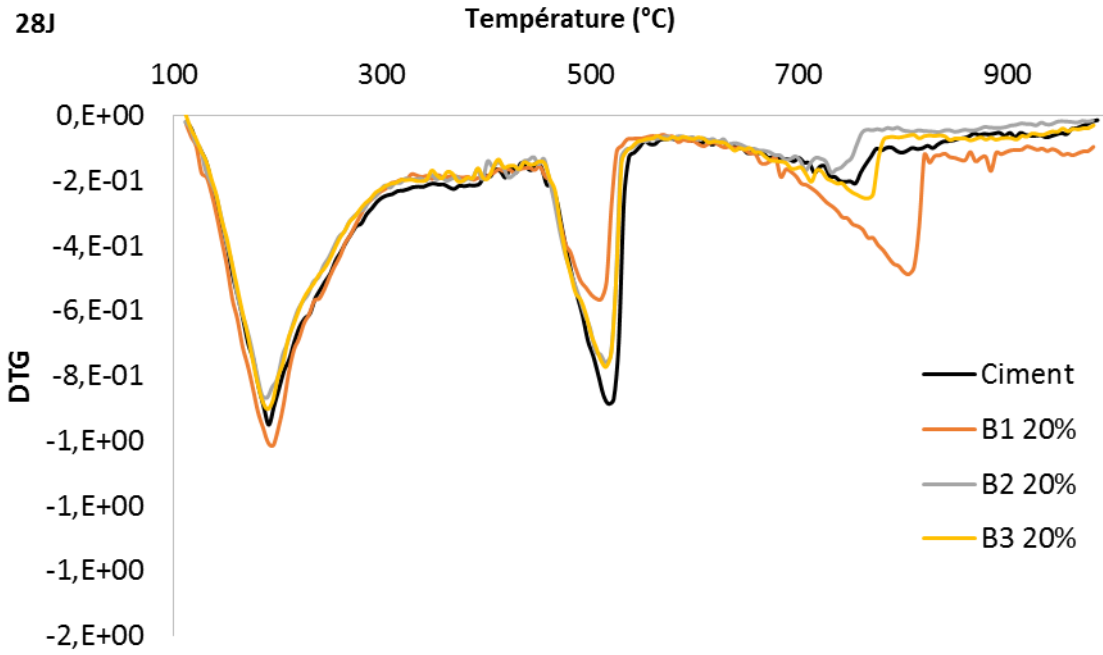
Annexes



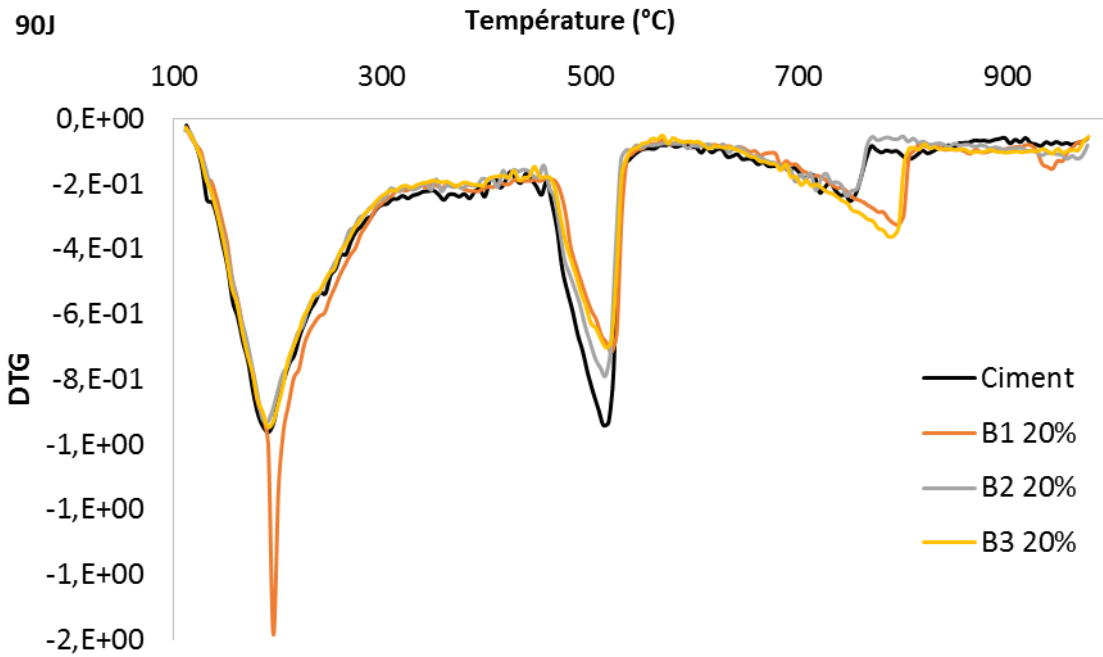
Annexe 1 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, B1-B2-B3 20% à 1 jour.



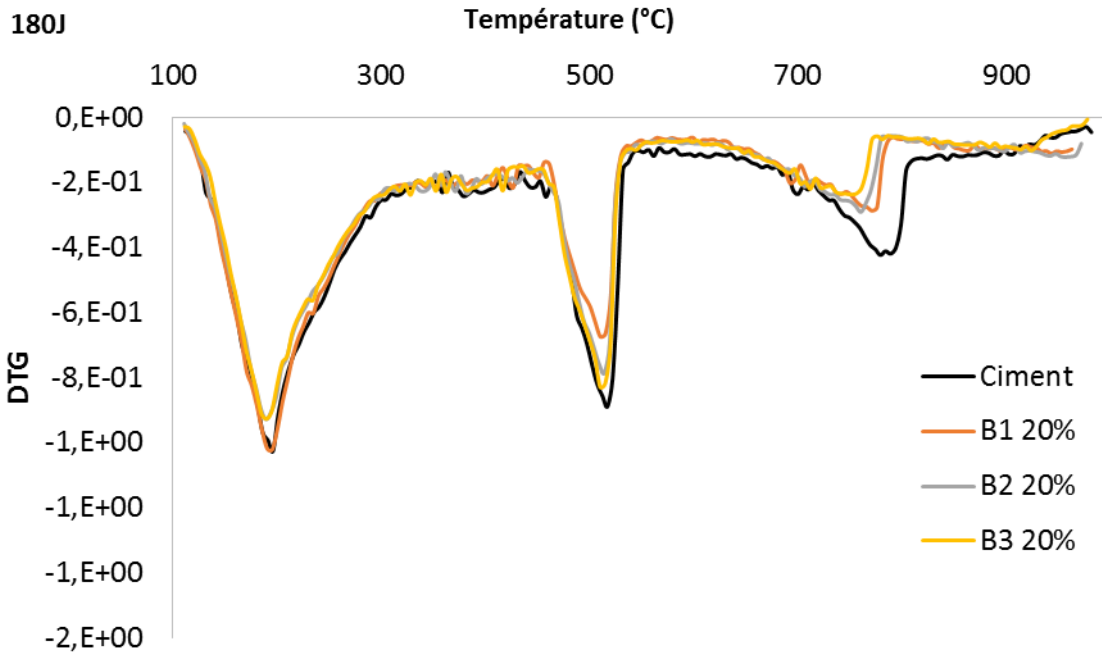
Annexe 2 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, B1-B2-B3 20% à 7 jours.



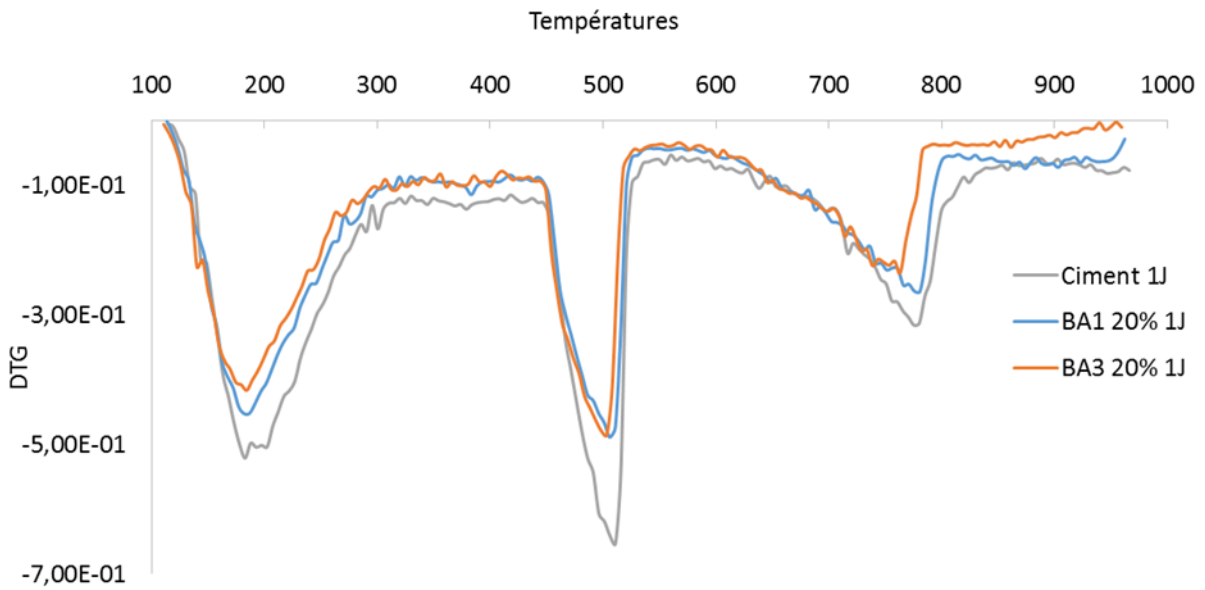
Annexe 3 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, B1-B2-B3 20% à 28 jours.



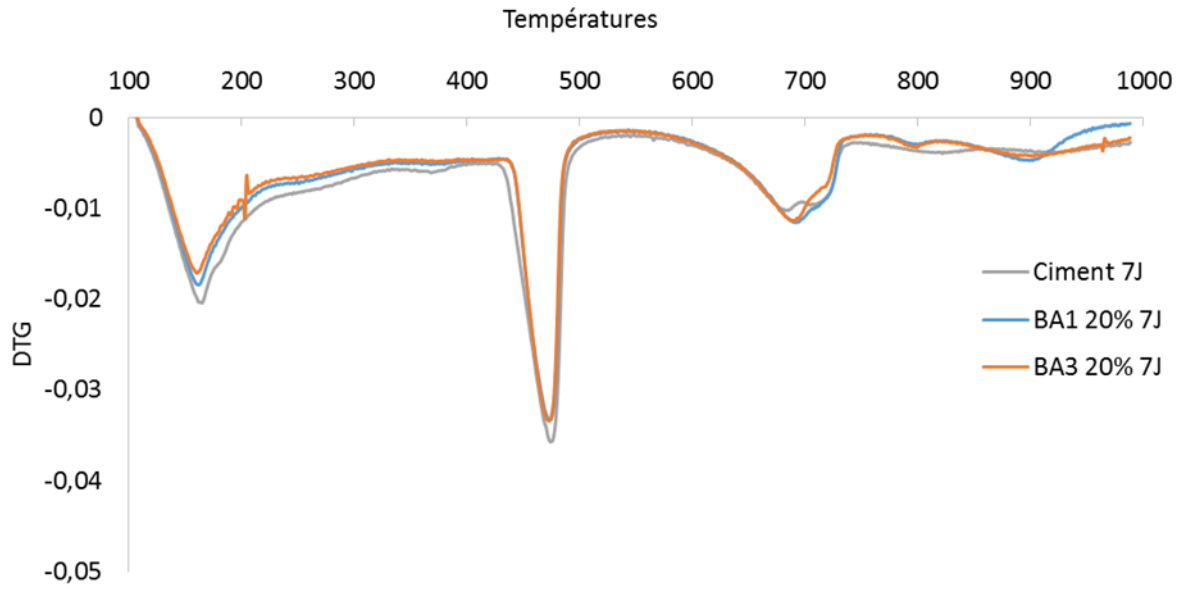
Annexe 4 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, B1-B2-B3 20% à 90 jours.



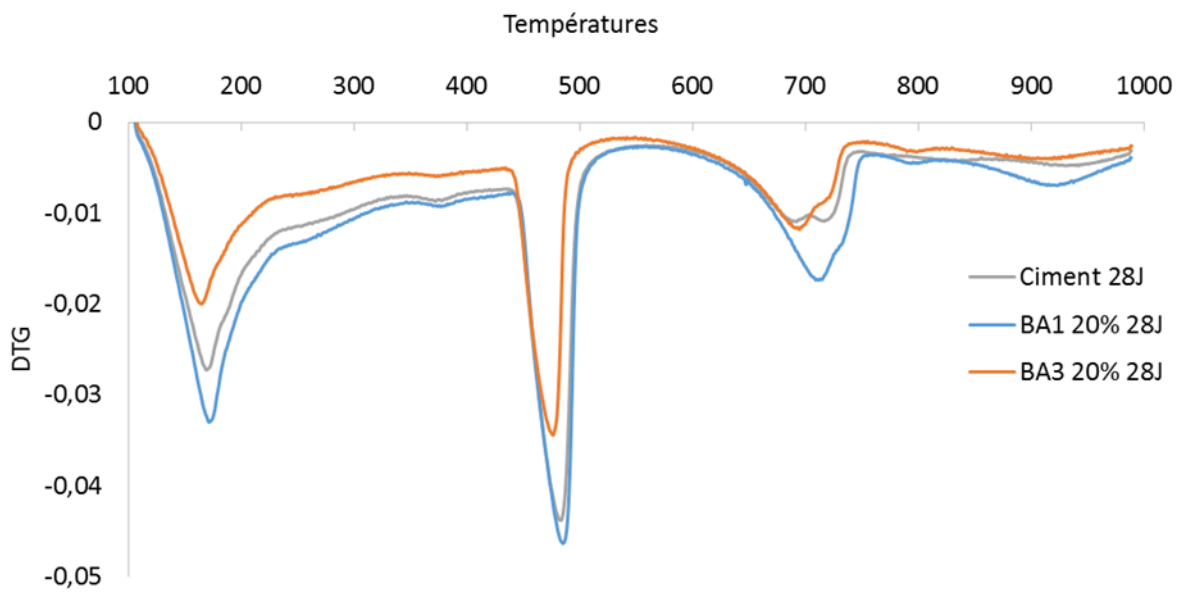
Annexe 5 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, B1-B2-B3 20% à 180 jours.



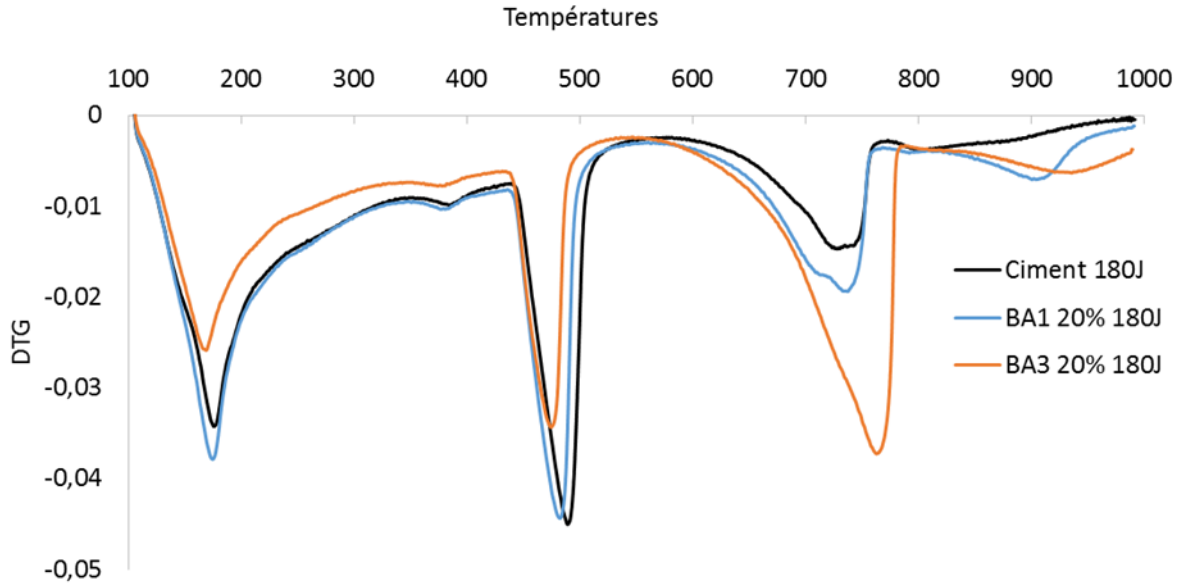
Annexe 6 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, BA1 20% BA3 20% à 1 jour.



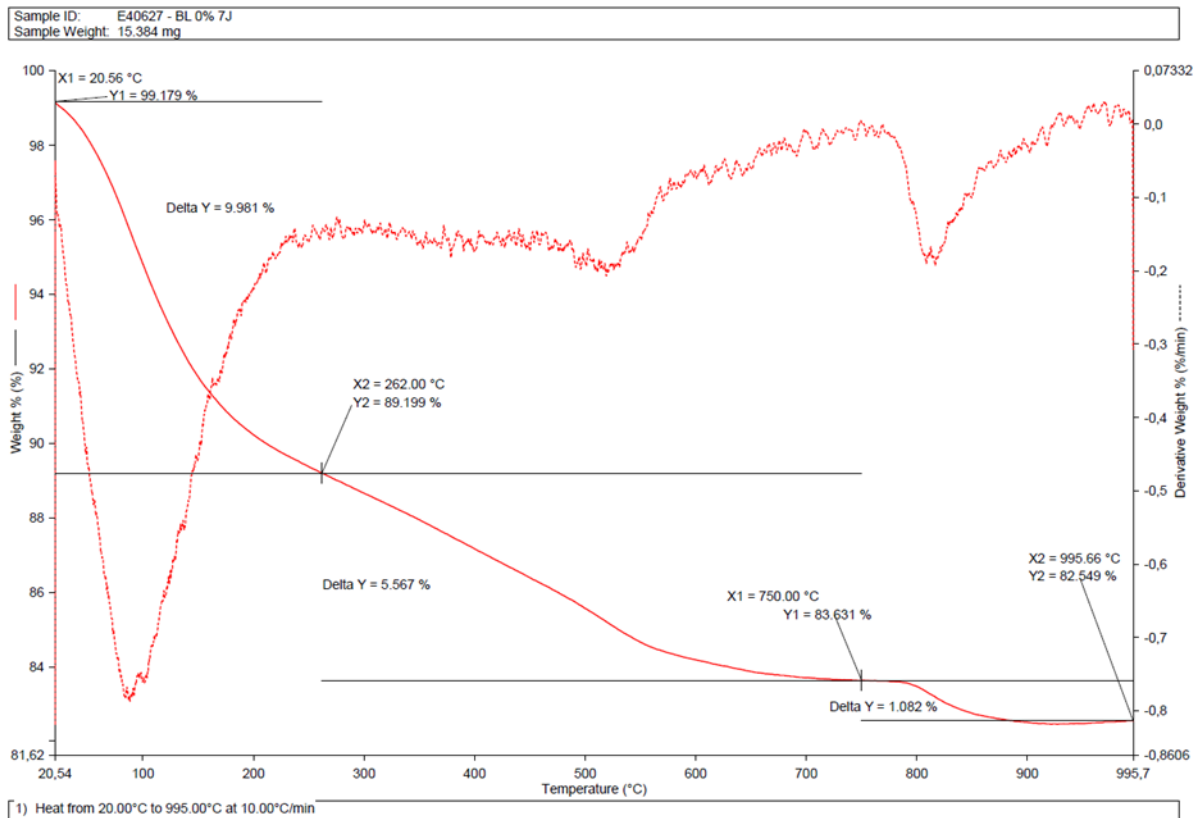
Annexe 7 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, BA1 20% et BA3 20% à 7 jours.



Annexe 8 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, BA1 20% et BA3 20% à 28 jours.

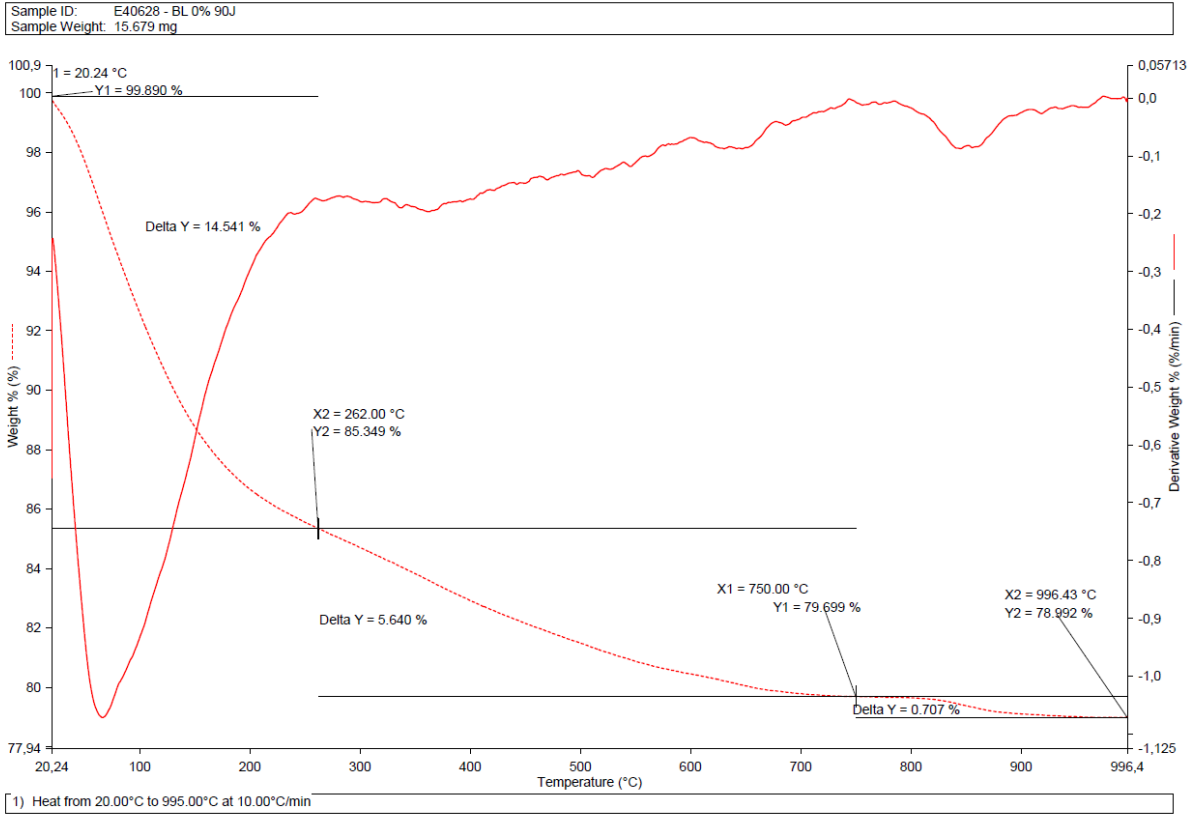


Annexe 9 Courbes thermogravimétriques (DTG) des échantillons Ciment, BA1 20% et BA3 20% à 180 jours.

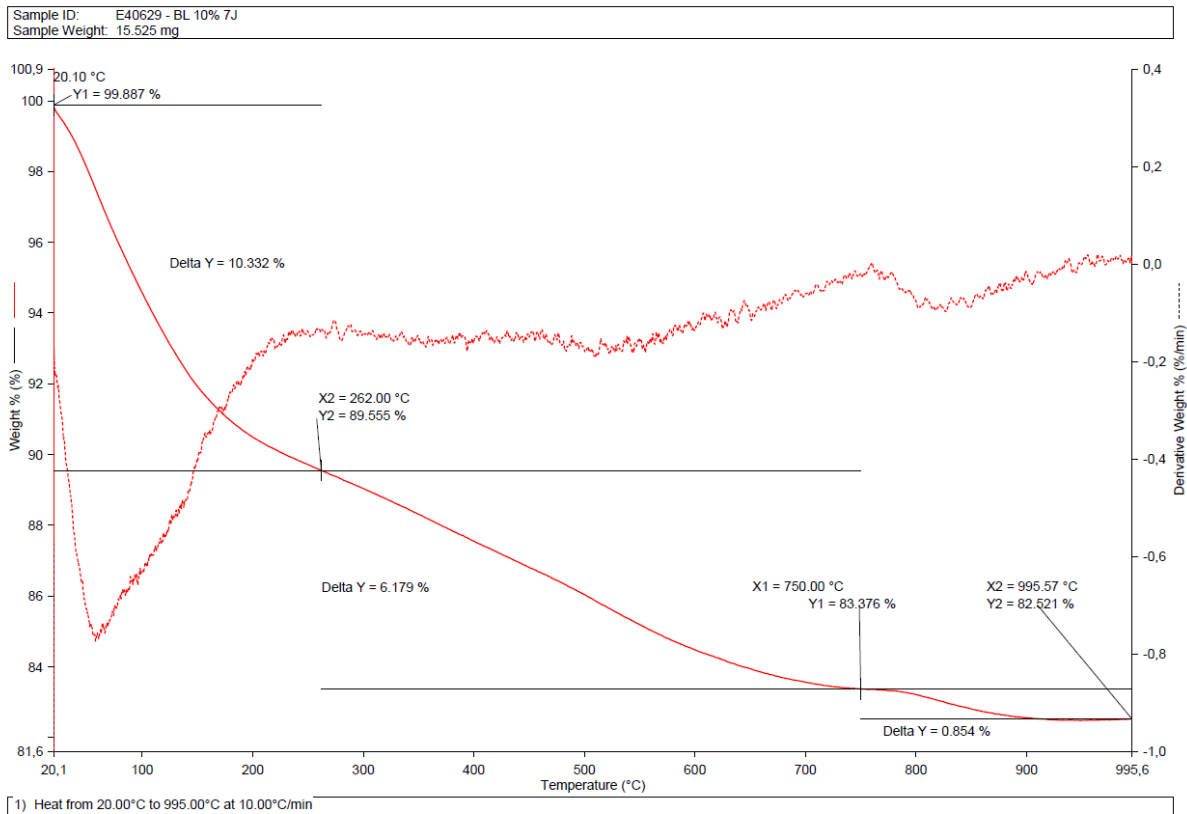


Annexe 10 Courbes thermogravimétriques, échantillon BL 0% 7J.

Annexes

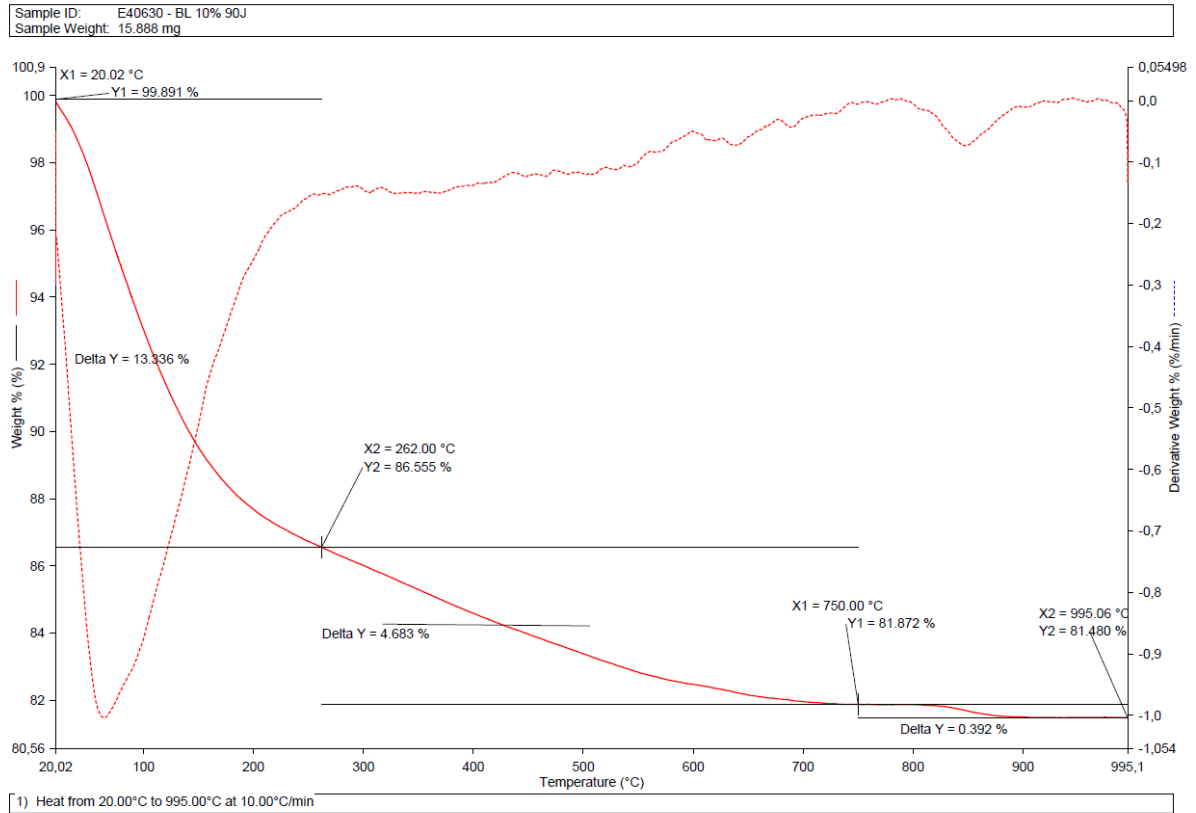


Annexe 11 Courbes thermogravimétriques, échantillon BL 0% 90J.

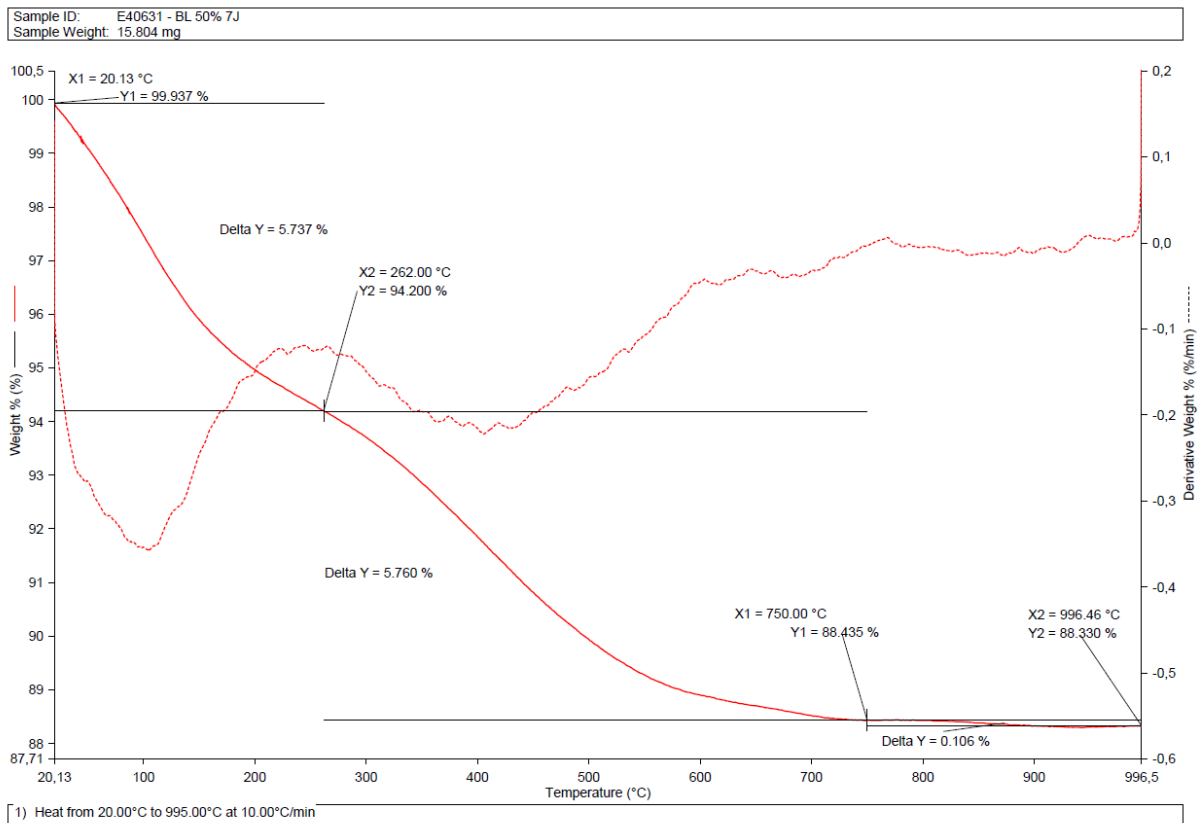


Annexe 12 Courbes thermogravimétriques, échantillon BL 10% 7J.

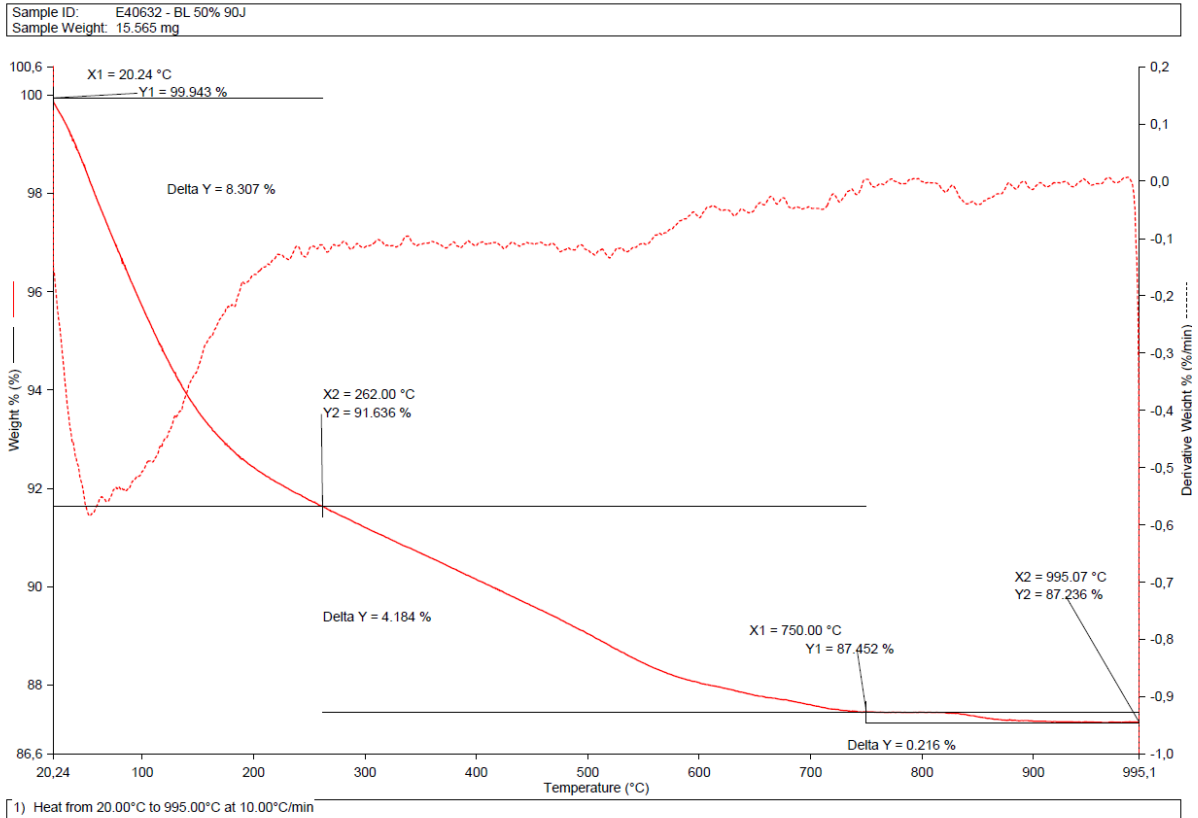
Annexes



Annexe 13 Courbes thermogravimétriques, échantillon BL 10% 90J.



Annexe 14 Courbes thermogravimétriques, échantillon BL 50% 7J.

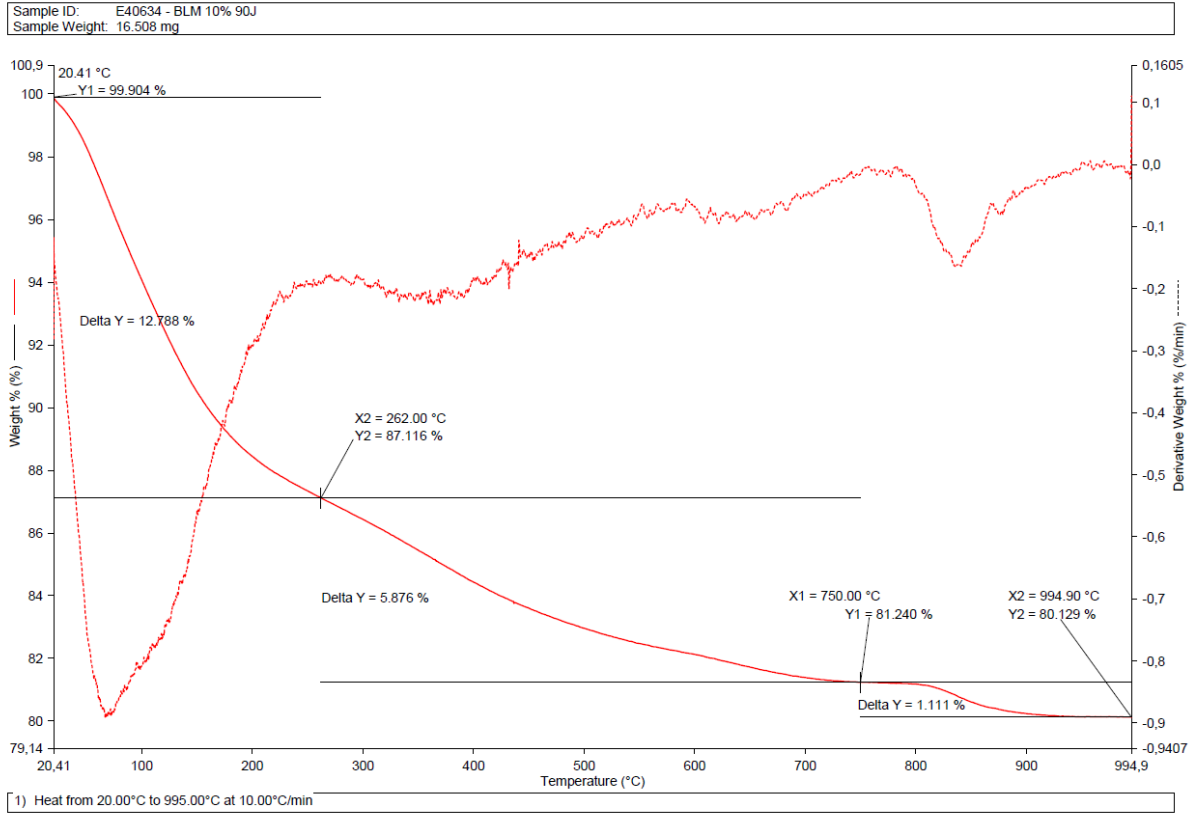


Annexe 15 Courbes thermogravimétriques, échantillon BL 50% 90J.

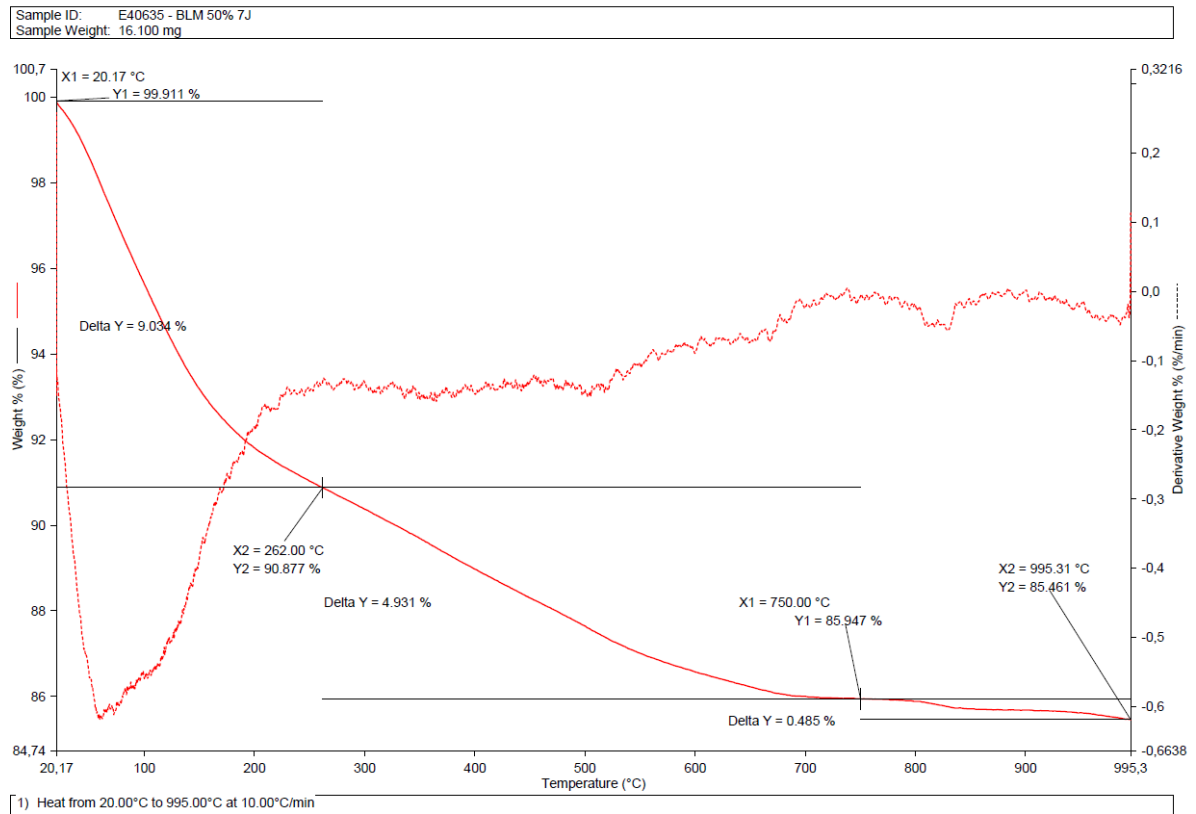


Annexe 16 Courbes thermogravimétriques, échantillon BLM 10% 7J.

Annexes

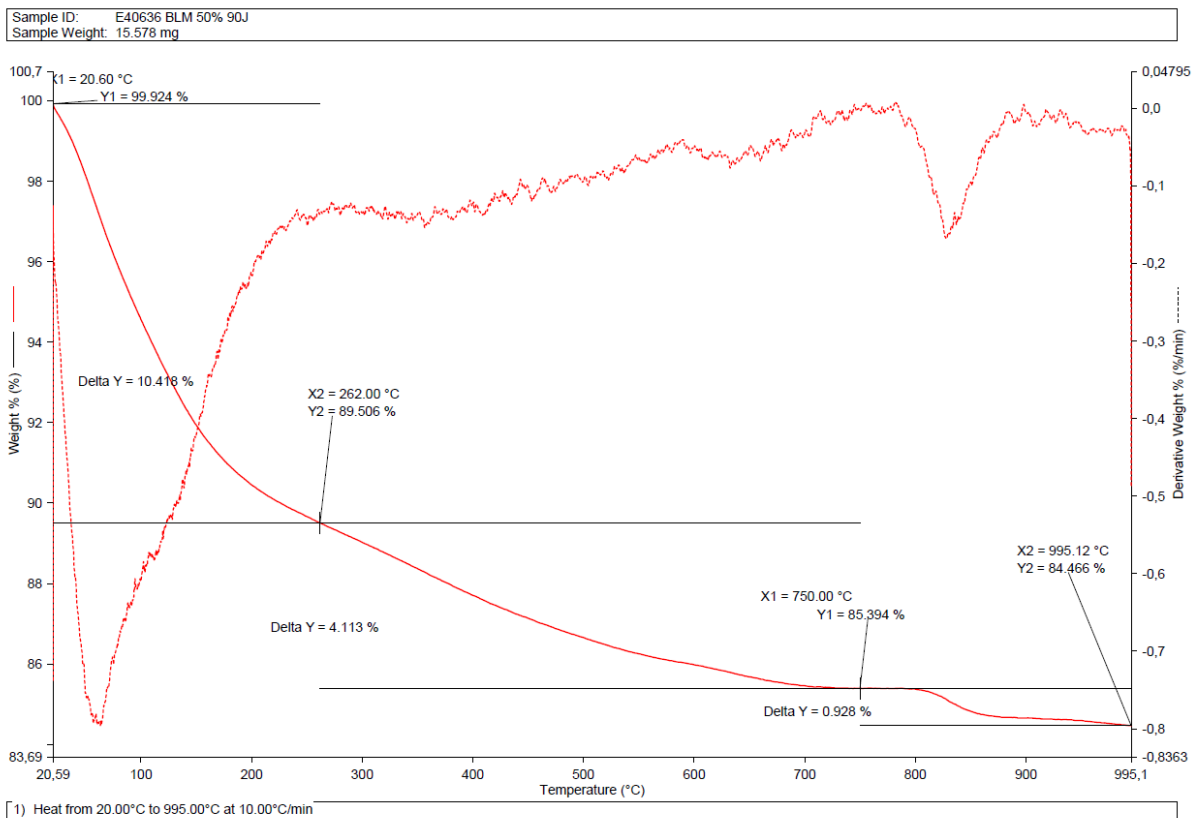


Annexe 17 Courbes thermogravimétriques, échantillon BLM 10% 90J.



Annexe 18 Courbes thermogravimétriques, échantillon BLM 50% 7J.

Annexes



Annexe 19 Courbes thermogravimétriques, échantillon BLM 50% 90J.

Résumé

L'industrie de la construction produit aujourd'hui une quantité énorme de déchets, plus particulièrement lors de la déconstruction et la démolition de bâtiments. La brique, objet de notre étude, représente une part importante de ces déchets inertes dans certaines régions comme le Nord de la France et la Belgique. Le recyclage des briques est déjà réalisé sous forme de granulats utilisés notamment dans les remblais routiers. Mais cela constitue ce que l'on appelle une opération de « downcycling ». La voie investiguée est une valorisation à plus forte valeur ajoutée via l'élaboration de liants hydrauliques mixtes à base de fines de brique, pour lesquelles il n'existe pas de recyclage à l'heure actuelle.

La première voie de valorisation est l'élaboration d'un ciment composé Portland à base de fines de brique de référence avec trois granulométries ($D_{50} = 3 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ et $180 \mu\text{m}$) d'une part et de fines issues de chantier de démolition ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$) d'autre part. La deuxième voie de valorisation est l'utilisation de matériaux alcali-activés, avec substitution de laitier de haut-fourneau (GGBFS) par des fines de brique de granulométrie $D_{50} = 20 \mu\text{m}$.

L'objectif de l'étude est de comprendre l'impact de l'incorporation de fines de brique dans ces deux liants, sur base d'une caractérisation chimique, physique et mécanique des liants formulés au cours du temps. La valorisation dans un ciment est concluante avec des taux de substitution jusqu'à 20 %. Les performances du matériau ainsi formulé sont équivalentes à celles du ciment contrôle. Pour les matériaux alcali-activés, il est démontré que les fines de brique peuvent être un précurseur équivalent au GGBFS et permettent d'atteindre des performances mécaniques équivalentes au contrôle jusqu'à 50 % de substitution. Sous certaines conditions de concentration en solution alcali-activatrice, l'apport de 30 % de fines de brique peut améliorer grandement le temps d'ouvrabilité. Ceci entraîne certes une diminution des performances mécaniques mais elles restent toutefois conformes aux besoins de la construction.

Abstract

The construction industry today produces an enormous amount of waste, especially during the deconstruction and demolition of buildings. Terracota brick, which is the subject of our study, represents a significant part of this inert waste in some regions. The recycling of bricks is already carried out in the form of aggregates used for example in road embankments. But this constitutes what is called a "downcycling" operation. The investigated way is a valorization with higher added value via the elaboration of mixed hydraulic binders based on brick fines which are not presently recycled.

The first way of valorization is the substitution of Portland cement composite based with reference brick fines with three granulometries ($D_{50} = 3 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ and $180 \mu\text{m}$) on one hand and fines brick from demolition sites ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$) on the other hand. The second valorization way is their use in alkali-activated materials, by means of substitution of blast furnace slag (GGBFS) by brick fines with a grain size $D_{50} = 20 \mu\text{m}$.

The objective of the study is to understand the impact of the incorporation of brick fines in these two binders. The approach is a chemical, physical and mechanical characterization over time of the new binders. Valorization in cement is conclusive when substitution rates up to 20%: the performance of the material is equivalent to that of the control cement. For alkali-activated materials, it is shown that brick fines can be a precursor equivalent to GGBFS and thus lead to mechanical performances equivalent to control even up to 50% substitution rate in brick fines. Under certain conditions of alkali-activated solution concentration, the addition of 30% brick fines can greatly improve workability time. This actually leads to a decrease in mechanical performances, but it is still in accordance with the construction needs.