

N° d'ordre : 3827

THÈSE

EN COTUTELLE

Entre

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Et

L'UNIVERSITÉ de YAOUNDÉ I

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

Par

CHEUMANI YONA Arnaud Maxime

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DU BOIS

Étude de la microstructure des composites bois/ciment

par relaxométrie RMN du proton

Soutenue le 17 Juillet 2009

Après avis de :

MM. **P. GÉRARDIN**, *Professeur, Université Henri Poincaré Nancy I*

Rapporteur

G.N. FOLEFOC, *Associate Professor, University of Buea*

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. **S. GRELIER**, *Professeur, Université Bordeaux I*

Président

P. GÉRARDIN, *Professeur, Université Henri Poincaré Nancy I*

Rapporteur

G.N. FOLEFOC, *Associate Professor, University of Buea*

Rapporteur

M.K. NDIKONTAR, *Docteur-HDR, Université de Yaoundé I*

Examineur

G. SÈBE, *Maître de conférences-HDR, Université Bordeaux I*

Examineur

C. GARDRAT, *Maître de conférences-HDR, Université Bordeaux I*

Examineur

À mon regretté cousin Georges

À tous mes proches

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre l'Université Bordeaux 1 (France) et l'Université de Yaoundé I (Cameroun) dans le cadre du programme de formation à la recherche de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF). Je remercie l'AUF pour son soutien financier et la gestion de ma mobilité entre ces deux sites universitaires.

Je remercie Philippe Gérardin, Professeur à l'Université Henri Poincaré- Nancy 1 (France), et Gabriel Ngosong Folefoc, Professeur associé à l'Université de Buea (Cameroun) d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Stéphane Grelier, Professeur à l'Université de Bordeaux 1 pour m'avoir accueilli dans le groupe lignocellulosique (ancien LCSV), pour sa gentillesse et pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma thèse.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Gilles Sèbe, Maître de Conférences (HDR) à l'Université Bordeaux 1 pour l'encadrement de cette thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour ses conseils, ses critiques et surtout pour sa rigueur scientifique qu'il a bien voulu partager.

Toute ma gratitude va également à l'endroit de Maurice Ndikontar, Docteur (HDR) à l'Université de Yaoundé I pour sa disponibilité et le suivi apporté à mes travaux depuis le stage de maîtrise.

Je tiens à remercier Christian Gardrat, Maître de Conférences (HDR) à l'Université Bordeaux 1 pour sa contribution scientifique et sa participation au jury de cette thèse.

Je remercie chaleureusement Bernard de Jéso, Professeur à l'Université Bordeaux 1 de m'avoir fait découvrir les merveilles de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et ses applications à la caractérisation des milieux poreux. J'en profite pour remercier Jean-Claude Lartigue et Michel Pétraud, Ingénieurs au CESAMO pour avoir toujours été disponibles pour mes questions de RMN.

Je tiens à remercier Patrick Castéra, Directeur de l'Unité des Sciences du Bois et des Biopolymères (USBB) à l'Université Bordeaux 1 d'avoir mis à ma disposition l'ensemble des moyens matériels et humains nécessaire à la réalisation de ce travail. Qu'il trouve également ici toute ma gratitude pour ses conseils et ses connaissances en mécanique des matériaux. J'exprime par ailleurs toute ma reconnaissance aux autres membres de l'USBB en particulier Alain Castellan, Professeur Emérite, Véronique Coma, Maître de Conférences

(HDR), Frédéric Pichavant, Patricia Grandinot, Aziz Nourmamode, Jean Michel Lasnier, Bernard Solbes, Mélanie Bousquet, Eric Virol, Jean Marc Sibaud, Gérard Dimier, Michèle Dupire, Philippe Taris et Michel Ricarrere, tous du plateau technique, et Dominique Gouzert, secrétaire à l'USBB.

Je tiens également à remercier Joseph Ngamveng Noah, Professeur à l'Université Yaoundé I de m'avoir accepté dans le Laboratoire de Physico-chimie du Bois qu'il dirige pendant ces années de thèse. Je remercie par ailleurs tous les enseignant-chercheurs du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I pour leurs multiples encouragements.

Je souhaite remercier Frédéric Bos , Chef du Département Génie Civil de l'UIT-Bordeaux 1 pour m'avoir permis d'utiliser le matériel du Laboratoire des matériaux pour l'élaboration des composites, Jomaa Whabi, Professeur à l'Université Bordeaux 1 (Laboratoire TREFLE) pour m'avoir initié à la technique de porosimétrie par intrusion du mercure (MIP) et Elisabeth Sellier, Ingénieur au CREMEM pour les images de microscopie électronique à balayage (MEB).

Je remercie Bollotte Begnine, Nicole Darramon et Hélène Cicré des Ciments Calcia de m'avoir gracieusement fourni des échantillons de ciments.

Je remercie les stagiaires Lara Boulesteix et Aude Plana pour leur contribution à l'avancement de mon programme de manipulation.

Je salue mes collègues doctorants Rodrigue Safou, Philippe Tingaut, Rachid Belalia, Marcel Medzegue, Emmanuel Cazeils, Nicolas Bordenave, Elise Portes, Mohamed Jebrane, Thibaud Surini, Dethan Thibaut, Ryki Betoko et Chantal Koffi. Merci pour les moments de convivialité que nous avons partagés au cours de ces années.

Je termine par ma famille et mes amis. Vous êtes tellement nombreux à m'avoir soutenu et encouragé depuis mes débuts à l'université (ah! l'université et ses galères). Mille mercis à tous.

Table des matières

Introduction Générale	13
Chapitre 1 : Revue bibliographique	15
1. Le ciment.....	15
1.1. Généralités.....	15
1.1.1. Le clinker.....	15
1.1.2. Le ciment Portland	16
1.2. Hydratation du ciment Portland	17
1.2.1. Évolution chimique	17
1.2.1.1. Principaux produits de l'hydratation.....	17
1.2.1.2. Cinétique de l'hydratation.....	20
1.2.2. Évolution mécanique : prise et durcissement.....	23
1.2.3. Modification chimique de la cinétique d'hydratation du ciment	24
1.2.3.1. Les accélérateurs	24
1.2.3.2. Les retardateurs	25
1.3. Propriétés de la pâte de ciment durcie.....	25
1.3.1. Microstructure	25
1.3.2. États de l'eau dans la pâte de ciment.....	27
1.3.3 Impact de la microstructure sur les propriétés physico-mécaniques.....	28
2. Le matériau bois	30
2.1. Classification des bois	30
2. 2. Observations macroscopiques	31
2. 3. Le plan ligneux.....	31
2. 4. Composition chimique du bois.....	32
2. 4.1. La cellulose	33
2.4.2. Les hémicelluloses	33
2.4.3. La lignine.....	34
2.4.4. Les substances extractibles et les matières minérales	35
2. 4.5. Composition chimique d' <i>Eucalyptus saligna</i> et d' <i>Azalia bipendensis</i>	36
2. 5. Structure de la paroi cellulaire	36
2. 6. Bois et humidité	37

2.7. Modification chimique du bois	39
3. Les composites bois/ciment (CBC).....	40
3.1. Compatibilité entre le bois et le ciment.....	40
3.1.1 Méthodes d'évaluation de la compatibilité bois/ciment.....	40
3.1.2. Etat de l'art des travaux de recherche sur la compatibilité bois/ciment.....	42
3.2. Variations dimensionnelles	43
4. Relaxation RMN et application à la caractérisation des milieux poreux	44
4.1 Les concepts de la RMN	44
4.1.1. Magnétisation nucléaire	44
4.1.2. Aimantation nucléaire macroscopique	44
4.1.3. Mouvement de l'aimantation macroscopique : Équations de Bloch.....	46
4.1.4 Mécanismes de relaxation	47
4.1.5 Mesure du temps de relaxation spin-spin T_2	48
4.2. Application de la relaxation RMN à la caractérisation de matériaux poreux	50
4.3. Traitement mathématique du signal et distribution de la taille des pores	51
Chapitre 2 : Application de la relaxométrie RMN du proton à l'étude de l'hydratation des CBC.....	53
1. Étude préliminaire	54
1. 1. Étude de l'hydratation du ciment seul.....	54
1.1.1. Suivi de l'hydratation du ciment par relaxométrie.....	54
1.1.2. Comparaison entre le suivi RMN et le suivi calorimétrique	56
1.1.3. Influence du rapport e/c	58
1.2. Étude relaxométrique de l'impact du milieu cimentaire sur les fibres de bois	61
1.2.1. Distribution de l'eau dans le bois	61
1.2.2. Impact de la matrice sur les fibres de bois	63
2. Suivi de l'hydratation des composites bois/ciment par relaxométrie RMN.....	67
2.1. Impact de la matière lignocellulosique sur l'hydratation du ciment	67
2.1.1. Rapport $e/c=0,50$	67
2.1.2. Influence du rapport e/c	70
2.2. Impact des extractibles du bois sur l'hydratation du ciment.....	73
2.2.1. Comparaison entre <i>Eucalyptus saligna</i> et <i>Afzélia bipendensis</i>	73
2.2.1.1. Étude relaxométrique	73

2.2.1.2. Étude calorimétrique	75
2.2.1.3. Analyse chimique des extractibles	76
2.2.2. Confirmation de l'influence des extractibles sur la prise du ciment	84
Conclusion	85

Chapitre 3 : Impact de la modification chimique du système bois/ciment sur les processus d'hydratation..... 87

1. Estérification de la matière lignocellulosique	88
1.1. Caractérisation de la sciure modifiée	89
1.1.1. Évaluation du nombre de fonctions greffées	89
1.1.2. Caractérisation infrarouge	89
1.1.3. Évaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des bois acétylé et succinylé 91	
1.1.3.1. Courbes de sorption de l'eau vapeur au cours du temps	91
1.1.3.2. Évaluation de la mouillabilité des bois modifiés (angle de contact).....	92
1.1.3.3. Étude relaxométrique de la mobilité de l'eau dans les différents bois modifiés	93
1.2. Impact de l'estérification sur l'hydratation des composites bois/ciment	95
1.2.1. Étude relaxométrique	95
1.2.2. Étude calorimétrique	98
1.2.2.1. Hydratation du ciment dans les composites préparés à partir de bois estérifié	98
1.2.2.2. Impact de l'hydrolyse des fonctions esters greffées sur l'hydratation	100
2. Incorporation d'adjuvants chimiques dans la matrice ciment	102
2.1. Modification de la matrice ciment par un accélérateur de prise : le chlorure de calcium (CaCl ₂)	103
2.1.1 Étude relaxométrique	103
2.1.1.1. Système ciment/CaCl ₂	103
2.1.1.2. Système ciment/bois/CaCl ₂	104
2.1.2 Étude calorimétrique	106
2.1.3 Analyse microscopique (MEB) et IRTF	106
2.2 Modification de la matrice ciment par un agent hydrophobisant : l'octyltriéthoxysilane [OTES : C ₈ H ₁₇ -Si(OEt) ₃]	107
2.2.1 Réactivité des alcoxysilanes en milieu aqueux : le procédé sol-gel.....	107

2.2.2 Étude relaxométrique	108
2.2.2.1. Système OTES/solution alcaline.....	108
2.2.2.1. Système ciment / OTES	110
2.2.2.1. Système ciment/bois/OTES.....	112
2.2.3 Étude calorimétrique	116
2.2.3.1. Système ciment/OTES	116
2.2.3.2. Système ciment/bois/OTES.....	116
2.2.4 Analyse microscopique (MEB).....	116
Conclusion.....	118
Chapitre 4 : Propriétés macroscopiques des CBC	119
1. Étude des interactions entre les CBC et l'eau	119
1.1. Composites préparés à partir de bois non modifié et sans adjuvant.....	119
1.1.1. Conditionnement en atmosphère humide.....	119
1.1.2. Immersion dans l'eau	123
1.2. Composites préparés à partir de bois estérifié.....	126
1.2.1. Conditionnement en atmosphère humide	126
1.2.2. Immersion dans l'eau	128
1.3 Composites préparés en présence d'adjuvants	130
1.3.1. Conditionnement en atmosphère humide.....	130
1.3.2 Immersion dans l'eau	132
2. Propriétés mécaniques des CBC	134
2.1 Composites préparés à partir de bois non modifié et sans adjuvant.....	134
2.2 Composites préparés à partir du bois estérifié	136
2.3. Composites préparés en présence des adjuvants	137
Conclusion.....	138
Conclusion générale.....	140
Chapitre 5 : Partie expérimentale.....	144
1. Produits chimiques et solvants	144
1.1. Produits chimiques	144
1.2. Solvants	144

2. Les matières premières.....	144
2.1. Le ciment.....	144
2.2. Le bois.....	144
2.2.1. Conditionnement du bois.....	144
2.2.2. Méthodes d'extraction.....	145
3. Techniques d'analyse générales.....	145
3.1. Relaxométrie RMN.....	145
3.1.1. Appareillage.....	145
3.1.2. Mesure de temps de relaxation spin-spin T_2	146
3.1.3. Traitement mathématique.....	147
3.2. Calorimétrie.....	147
3.3. Spectroscopie Infrarouge.....	147
3.5. Conditionnement en atmosphère humide.....	148
3.6. Tests mécaniques : compression uniaxiale.....	148
3.6.1. Préparation des échantillons.....	148
3.6.2. Les tests de compression uniaxiale.....	149
4. Procédures expérimentales relatives au Chapitre 2.....	150
4.1. Étude de l'hydratation du ciment seul par relaxométrie.....	150
4.2. Étude des interactions eau/bois.....	150
4.3. Impact de la solution alcaline cimentaire sur le bois.....	150
4.4. Étude de l'hydratation des CBC par relaxométrie.....	151
4.5. Caractérisation des extraits.....	151
4.5.1. Dosage des phénols totaux.....	151
4.5.2. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).....	152
4.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	152
5. Procédures expérimentales relatives au Chapitre 3.....	153
5.1. Estérification de la matière lignocellulosique.....	153
5.1.1. Estérification du bois.....	153
5.1.2. Forme acide et forme anionique du bois succinylé.....	153
5.1.3. Conditionnement en atmosphère humide.....	154
5.1.4. Goniométrie : mesure de l'angle de contact.....	154
5.1.5. Distribution de temps de relaxation T_2 de l'eau dans les bois modifiés.....	154
5.1.6. Étude de l'hydratation par relaxométrie.....	155

5.1.7. Caractérisation du ciment hydraté par Infrarouge.....	155
5.2. Incorporation d'adjuvants chimiques dans la matrice ciment.....	155
5.2.1. Modification de la matrice ciment par un accélérateur de prise : le chlorure de calcium (CaCl ₂).	155
5.2.2. Modification de la matrice ciment par un agent hydrophobisant : l'octyltriéthoxysilane [OTES : C ₈ H ₁₇ -Si(OEt) ₃]	155
5.2.2.1 Réactivité des alcoxysilanes en milieu aqueux : le procédé sol-gel.....	155
5.2.2.2. Étude relaxométrique et calorimétrique de l'hydratation.....	155
5.6. Procédures expérimentales relatives au Chapitre 4.....	156
5.6.1. Conditionnement en atmosphère humide	156
5.6.3. Immersion dans l'eau	156
5.6.1. Masse volumique sèche.....	156
Bibliographie.....	155

Introduction générale

Les composites bois/ciment (CBC) sont des matériaux peu coûteux et respectueux de l'environnement, qui peuvent être produits à l'aide d'une technologie relativement simple. Ils sont essentiellement utilisés dans le bâtiment pour des applications non structurales, en tant que revêtements intérieur et extérieur, cloisons légères, tuiles, chapes, barrières anti-bruit et anti-incendie... (Moslemi, 1999). Ils possèdent des propriétés intéressantes notamment : légèreté, performances acoustiques et thermiques, résistance au feu, résistance aux termites et champignons.... De nombreux produits existent déjà sur le marché, mais les connaissances dans ce domaine restent encore limitées et des études doivent être menées afin de mieux comprendre certains mécanismes et améliorer les propriétés de ces matériaux.

Plusieurs problèmes, liés à la nature même de la matière lignocellulosique et à la forte alcalinité du milieu cimentaire, ont notamment été identifiés :

- les processus d'hydratation, lors de la prise du ciment, sont parfois inhibés par la libération de certaines molécules extractibles, ou autres substances issues de la dégradation alcaline du bois (sucres, acides gras, tanins, polyphénols...);
- les propriétés mécaniques des CBC sont souvent altérées sur le long terme, suite à la dégradation alcaline de la matière lignocellulosique et à sa minéralisation au cours du temps ;
- le caractère hygroscopique du ciment et des polymères lignocellulosiques sont responsables de variations dimensionnelles du composite qui non seulement affectent les propriétés à l'interface bois/ciment, mais également limitent le champ d'application des CBC.

Dans ce contexte, une étude fondamentale des phénomènes mis en jeu dans ce type de matériau a été envisagée, via une approche originale, non destructive et non invasive.

Dans une première partie, l'impact du bois sur le processus d'hydratation du ciment a été étudié, grâce à la relaxométrie RMN bas champ du proton. Cette technique utilise un champ magnétique largement inférieur à celui employé en RMN haute résolution (0,47 T soit une fréquence de résonance du ^1H de 20 MHz), l'information étant extraite du signal variant dans le domaine temps avant transformée de Fourier. Elle permet de corrélérer les temps de relaxation longitudinal T_1 (spin-réseau) ou transversal T_2 (spin-spin) des différents protons d'un matériau (localisés en phase solide ou bien liquide) à des paramètres comme la teneur en

eau, la distribution de l'eau à l'intérieur du matériau ou bien la structure des pores (Strange *et al.*, 2002 ; Aligizaki, 2006). Appliquée aux composites bois/ciment, cette technique va nous permettre de suivre au cours du temps, et de manière non destructive, l'évolution de la teneur en eau évaporable et l'évolution de microstructure du matériau, lors de l'hydratation du ciment. Elle nous donnera également des informations sur les transports d'eau à l'intérieur du matériau.

Dans une deuxième partie, l'étude relaxométrique de l'impact de la modification chimique des systèmes bois/ciment sur la phase d'hydratation a été réalisée. La modification chimique du bois a d'abord été envisagée, dans le but de moduler la balance hydrophile/hydrophobe de la matière lignocellulosique. Dans une autre approche, des adjuvants accélérateurs ou hydrophobisants ont été incorporés dans le ciment pour modifier le temps de prise ou réduire l'hydrophilie.

Dans une troisième partie, les propriétés physico-chimiques des CBC durcis, et plus particulièrement leur comportement vis-à-vis de l'eau et leurs propriétés mécaniques en compression, ont été étudiées. L'impact des traitements précédents sur ces propriétés a notamment été évalué

L'étude RMN dans cette thèse, a été complétée par des analyses calorimétriques, spectroscopiques (IRTF), microscopiques (MEB), chromatographiques (HPLC et GC-MS) et goniométriques. Les composites ont été caractérisés mécaniquement par l'essai de compression uniaxiale.

Ce mémoire est subdivisé en cinq chapitres :

- Le chapitre 1 présente les matériaux ciment et bois, la problématique des CBC, la relaxation RMN et son application à la caractérisation des milieux poreux.
- Le chapitre 2 traite de l'application de la relaxométrie RMN du proton à l'étude de l'hydratation des CBC.
- Le chapitre 3 est consacré à l'étude de l'impact de la modification chimique des systèmes bois/ciment sur les processus d'hydratation.
- Le chapitre 4 est consacré à l'étude des propriétés macroscopiques des CBC.
- Le chapitre 5 expose le matériel et les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Chapitre 1

Revue bibliographique

1. Le ciment

1.1. Généralités

Le terme ciment dérive du latin "Caementum" qui signifie mortier, liant des maçonneries. Ce sens d'origine a été conservé en s'appliquant seulement aux liants hydrauliques. Un liant hydraulique est une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit. Il existe une grande variété de ciments. À titre d'exemple, la norme EN 197-1 regroupe les ciments courants utilisés dans l'union européenne.

1.1.1. Le clinker

Le clinker est le principal constituant des ciments courants. Il est produit par cuisson jusqu'à fusion partielle (clinkerisation) vers 1450°C d'un mélange convenablement dosé et homogénéisé de calcaire (~80%) et d'argile (~20%). La composition chimique moyenne du clinker est présentée dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Composition chimique du clinker de ciment Portland ordinaire (ciment gris) (Taylor, 1997)

<i>Oxydes</i>	<i>Teneurs massiques moyennes</i>
<i>CaO</i>	62-67 %
<i>SiO₂</i>	19-25 %
<i>Al₂O₃</i>	2-9 %
<i>Fe₂O₃</i>	1-5 %
<i>MgO</i>	0-3 %
<i>SO₃</i>	1-3 %
<i>K₂O</i>	0,6 %
<i>Na₂O</i>	0,2 %

Le clinker est constitué principalement de quatre phases minérales issues de la combinaison chimique de la chaux (*CaO*) avec la silice (*SiO₂*), l'alumine (*Al₂O₃*) et l'oxyde de fer (*Fe₂O₃*) (Tableau 1.2). Il contient également des phases mineures : la chaux libre (*CaO*), la périclase (*MgO*), l'aphthitalite [*(Na,K)₂SO₄*], l'arcanite (*K₂SO₄*), la thénardite (*Na₂SO₄*)...

Tableau 1.2 : Composition minéralogique moyenne du clinker de ciment gris (Taylor, 1997 ; Stutzman, 2004)

<i>Minéral</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Notation cimentaire*</i>	<i>Proportion en masse</i>
Silicate tricalcique	$3CaO.SiO_2$	C_3S	60 – 65 %
Silicate bicalcique	$2CaO.SiO_2$	C_2S	10- 20 %
Aluminate tricalcique	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	8 -12 %
Alumino-ferrite tétracalcique	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	8-10 %

* Il est courant en chimie cimentaire d'utiliser des notations simplifiées de formules chimiques : $CaO = C$, $SiO_2 = S$, $Al_2O_3 = A$, $Fe_2O_3 = F$, $H_2O = H$, $SO_3 = \bar{S}$ et $CO_2 = \bar{C}$.

Pour produire du ciment, le clinker est très finement co-broyé avec du gypse ($CaSO_4.2H_2O$) et éventuellement d'autres éléments minéraux. La granulométrie de la poudre de ciment varie de moins d'1 μm à 100 μm (Stutzman, 2004 ; Diamond, 2004).

1.1.2. Le ciment Portland

Parmi les ciments courants, le ciment Portland est le plus répandu. Il est constitué essentiellement de clinker et de sulfate de calcium ($CaSO_4.x'H_2O$) (la teneur massique en clinker est cependant supérieure à 95 %).

La couleur grise du ciment courant est due principalement à la présence d'oxydes de fer (Fe_2O_3) et de manganèse (MnO_2). Il est toutefois possible d'obtenir du ciment blanc en employant des matières premières très pauvres en ces oxydes (CIMbéton, 2005 ; Dreux & Festa, 1998).

Le ciment Portland blanc (CEMI 52,5N)^{1,2} a été choisi pour cette étude. Du fait de leur faible teneur en oxydes paramagnétiques, les ciments blancs sont idéals pour les expériences de RMN, technique d'analyse au centre de notre travail. L'influence des oxydes paramagnétiques sur les phénomènes de relaxation RMN sera présentée plus loin dans ce chapitre, au paragraphe 4.1.4.

1. CEM I est la notation utilisée par la norme EN 197-1 pour désigner les ciments Portland.

2. 52,5 est la classe de résistance et N signifie que la prise est normale.

1.2. Hydratation du ciment Portland

Le terme "**hydratation**" dans le domaine du ciment désigne l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre les constituants du ciment et l'eau. On distingue en réalité dans la pâte de ciment en cours d'hydratation deux types d'évolutions : une évolution chimique et une évolution mécanique.

1.2.1. Évolution chimique

1.2.1.1. Principaux produits de l'hydratation

Les constituants du ciment réagissent chimiquement avec l'eau suivant des processus de dissolution-diffusion-précipitation. Dans le cas du silicate tricalcique C_3S (Damidot, 1990 ; Garrault *et al.*, 2006 ; Nonat, 2008), l'hydratation commence par la dissolution qui libère en solution les ions calcium, les ions silicates et les ions hydroxydes (Équation 1.1). La solution devient rapidement sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté ($C-S-H$) qui précipite (Équation 1.2).

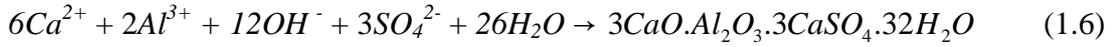
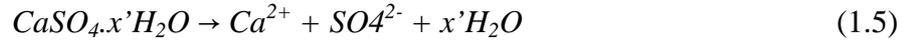
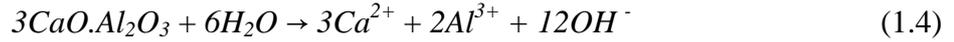


La dissolution du C_3S et la précipitation du $C-S-H$ se déroulent alors simultanément, presque avec la même cinétique, ce qui entraîne l'accumulation des ions calcium et hydroxydes en solution. En effet, les quantités d'ions Ca^{2+} et d'ions OH^- consommées lors de la formation de $C-S-H$ sont inférieures aux quantités libérées par la dissolution du C_3S ($x < 3$). Lorsque la solution devient sursaturée par rapport à la portlandite, celle-ci précipite (Équation 1.3). Les trois réactions (Équations 1.1 à 1.3) se déroulent alors simultanément.

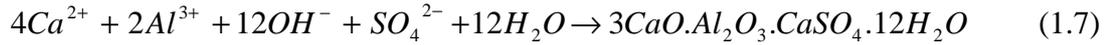


À noter que le silicate bicalcique C_2S réagit avec l'eau de la même manière que C_3S et donne les mêmes produits d'hydratation (Tableau 1.3).

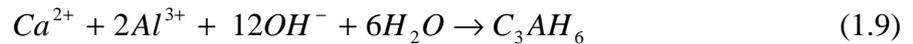
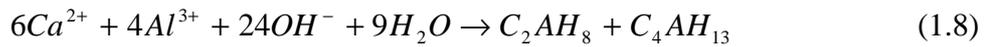
Les aluminates (C_3A ou C_4AF) réagissent avec l'eau de plusieurs manières conduisant à différents types d'hydrates. La réaction du C_3A avec l'eau est très rapide, c'est donc pour réguler son hydratation que le sulfate de calcium ($CaSO_4.x'H_2O$) est ajouté au ciment : le C_3A et le sulfate de calcium se dissolvent dans l'eau (Équation 1.4 et Équation 1.5) et dès que la solution devient sursaturée par rapport l'ettringite, ce dernier précipite (Équation 1.6).



Lorsque la proportion de sulfate de calcium passe en dessous d'un certain seuil, l'ettringite précédemment formé est partiellement converti en monosulfate (Équation 1.7).



D'autres aluminates de calcium hydratés peuvent aussi se former par suite de la réaction du C_3A (seul) avec l'eau. Ces réactions se déroulent principalement en absence de sulfate de calcium, le C_3A donnant plusieurs types d'aluminates de calcium hydratés de stabilité différente (Équation 1.8).



Le C_4AH_{13} a la plus grande stabilité dans le milieu cimentaire (Taylor, 1997). L'aluminate tétracalcique (C_4AF) s'hydrate de la même manière que C_3A et conduit aux mêmes types d'hydrates (Tableau 1.3).

Tableaux 1.3 : Produits de l'hydratation des ciments Portland

<i>Nom usuel</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Structure</i>	<i>% v/v*</i>
Gel de <i>C-S-H</i>	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (<i>C-S-H</i>)	quasi-amorphe	50-60
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (<i>CH</i>)	crystallisé	20-25
Ettringite	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_6\bar{\text{A}}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$)	crystallisé	
Monosulfate	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$)	crystallisé	
Aluminates de calcium hydratés	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8)	crystallisé	10-15
	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{11})	crystallisé	
	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6)	crystallisé	

* % v/v = pourcentage par rapport au volume total d'hydrates formés dans les pâtes de ciment Portland matures.

Les silicates de calcium hydratés *C-S-H* sont presque amorphes et ne sont pas chimiquement bien définis. Leur stœchiométrie ainsi que leur structure varient avec les conditions de synthèse, en particulier avec la concentration en hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ du milieu réactionnel. Le coefficient x (rapport *C/S*) augmente avec la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Nonat & Lecoq, 1996). La structure des *C-S-H* s'apparente à celle de la tobermorite ou de la jennite (Figure 1.1). Ces structures sont caractérisées par des chaînes silicates polymérisées greffées sur des couches d'oxyde de calcium ou d'hydroxyde de calcium. On assimile toutefois le plus souvent les *C-S-H* à des structures de type tobermorite présentant des défauts (Nonat, 2004). La valeur moyenne de x dans les *C-S-H* des pâtes de ciment est de l'ordre de 1,7 (Taylor, 1997 ; Richardson, 2000 ; Brouwers, 2004). Les silicates de calcium hydratés *C-S-H*, comme nous le verrons dans la suite, revêtent une importance particulière dans les pâtes de ciment Portland.

Tous les autres hydrates rencontrés dans le ciment sont des phases cristallisées : hormis l'hydrogrénat (C_3AH_6), qui est une phase cubique, la portlandite, le monosulfate, ettringite et

les autres aluminates de calcium hydratés (C_2AH_8 , C_4AH_{13}) sont des phases hexagonales (Nonat, 2008).

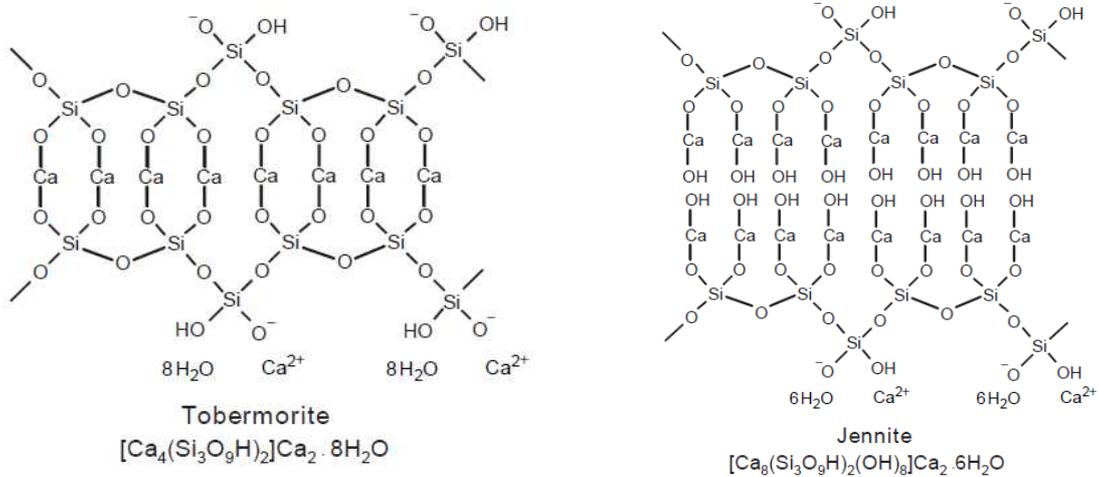


Figure 1.1 : Structures de la tobermorite et de la jennite (Older, 1998 ; Maclaren *et al.*, 2003).

1.2.1.2. Cinétique de l'hydratation

Les réactions chimiques d'hydratation des constituants du ciment précédemment présentées s'effectuent à des cinétiques différentes. L'ordre de réactivité suivant a été établi dans les pâtes de ciment Portland : $C_3A > C_3S > C_4AF \approx C_2S$ (Figure 1.2) (Regourd, 1982 ; Older, 1998).

Il existe de plus une certaine interférence entre les réactions chimiques dans le ciment, ce qui rend les processus d'hydratation plus complexes que de simples conversions de phases anhydres en phases hydratées correspondantes (Taylor, 1997). La dissolution de chaque phase anhydre est par exemple conditionnée par les concentrations des espèces ioniques en solution et, par conséquent, elle dépend des autres phases. Des processus d'hydratation impliquant des réactions entre le C_4AF et les silicates (C_3S ou C_2S) ont par exemple été observés (Brouwers, 2005).

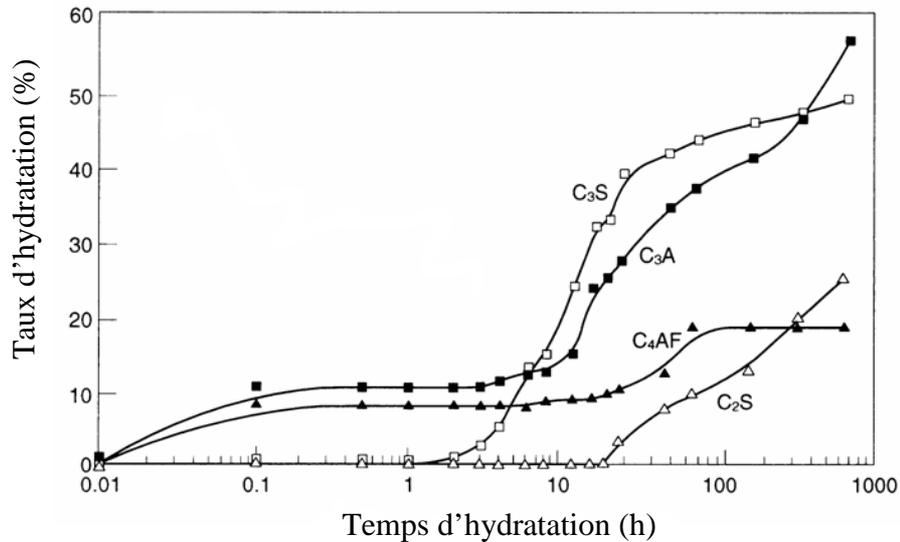


Figure 1.2 : Cinétiques d'hydratation des phases anhydres dans une pâte de ciment Portland à température ambiante (Older, 1998).

Les réactions chimiques qui ont lieu dans le ciment sont exothermiques. La chaleur libérée est souvent utilisée pour étudier l'avancement chimique du processus l'hydratation. Le suivi calorimétrique de l'hydratation du ciment montre que cette dernière n'est pas uniforme dans le temps (Figure 1.3).

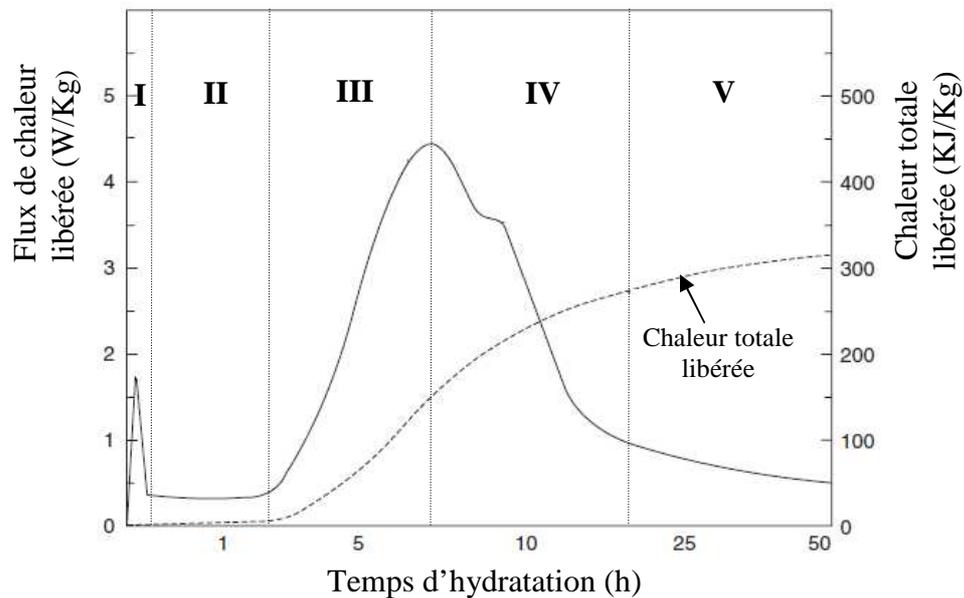


Figure 1.3 : Chaleur d'hydratation d'une pâte de ciment (Moir, 2005).

On observe cinq périodes pré-induction (I), induction ou dormante (II), accélération et prise (III), décélération (IV), et vieillissement (V) (Jolicoeur & Simard, 1998 ; Xu & Stark, 2005 ; Moir, 2005). Une représentation schématique de l'hydratation du ciment au cours des différentes périodes est présentée à la Figure 1.4.

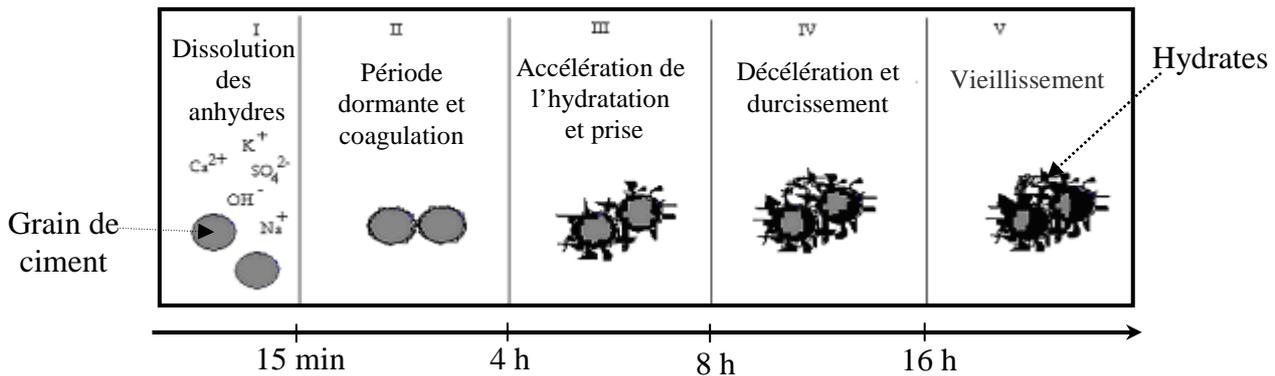


Figure 1.4 : Représentation schématique de l'hydratation du ciment (adaptée de Rixon & Mailvaganan, 1999)³.

a) Période de pré-induction (I)

Dès que l'on ajoute de l'eau au ciment, la dissolution de ses constituants $(Na,K)_2SO_4$, $CaSO_4 \cdot xH_2O$, C_3A et C_3S libère les ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ et OH^- . Le pH de la solution croît rapidement et atteint des valeurs supérieures à 13. Une couche d'hydrates amorphes, constituée majoritairement d'ettringite, recouvre les grains anhydres. Cette couche est appelée gel initial. Les aiguilles prismatiques d'ettringite germent ensuite et croissent. Cette première étape dure environ 15 min et correspond au premier pic de dégagement de chaleur.

b) Période d'induction ou phase dormante (II)

La pâte entre dans une phase de pseudo-inertie appelée phase dormante. Cette période est caractérisée par l'inhibition temporaire de l'hydratation. L'hypothèse couramment avancée pour expliquer l'existence de cette phase est l'effet barrière du gel initial formé lors de la période I, cette dernière retardant la migration de l'eau et des espèces ioniques vers les zones anhydres à l'intérieur du grain. La durée de cette période dépend de la température de la pâte. Elle varie de 2 à 6 h (selon le type de ciment), à température ambiante ($\approx 20^\circ C$) et s'allonge lorsque la température diminue. L'hydratation est totalement inhibée lorsque la température est inférieure à $-10^\circ C$ (Regourd, 1982).

3. Les délimitations dans le temps des différentes périodes ne sont que des indications. La durée de chaque période varie en réalité avec le type de ciment, les paramètres tels que le rapport massique eau/ciment (e/c), la température ...

c) Période d'accélération (III)

Le début de la troisième période est marqué par un important dégagement de chaleur. La couche barrière rompt sous l'effet de la pression osmotique ou à la suite de transformations physico-chimiques, ce qui favorise la dissolution du C_3S , puis la précipitation massive du $C-S-H$ et de la portlandite ($Ca(OH)_2$). À noter que la formation de l'ettringite continue également.

d) Période de décélération (IV)

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'hydrates recouvrant les grains anhydres limite à nouveau la diffusion de l'eau et des espèces ioniques vers les parties internes encore anhydres. La cinétique de l'hydratation diminue alors progressivement.

e) Période de vieillissement ou de maturation (V)

L'hydratation devient ensuite dépendante de la diffusion de l'eau et des espèces ioniques à travers la couche d'hydrates entourant les résidus de grain de ciment encore anhydres. Les processus chimiques initiés pendant les premières heures se poursuivent. Les phases anhydres moins réactives telles le silicate bicalcique C_2S s'hydratent plus lentement.

1.2.2. Évolution mécanique : prise et durcissement

L'évolution chimique de la pâte de ciment s'accompagne d'une évolution mécanique. Quelques minutes après le gâchage, les grains de ciment influencés par l'augmentation de la concentration des espèces ioniques en solution coagulent (Jiang *et al.*, 1995 et 1996). Des zones de contact se créent entre ces grains entraînant une augmentation du caractère solide du matériau (Figure 1.5), la pâte restant néanmoins mécaniquement réversible. Ces phénomènes se produisent durant les périodes *I* et *II* de l'hydratation. Au début de la période *III*, la formation des hydrates dans les zones de contact entraîne la rigidification du matériau : c'est la prise. La pâte est transformée en une structure mécaniquement irréversible.

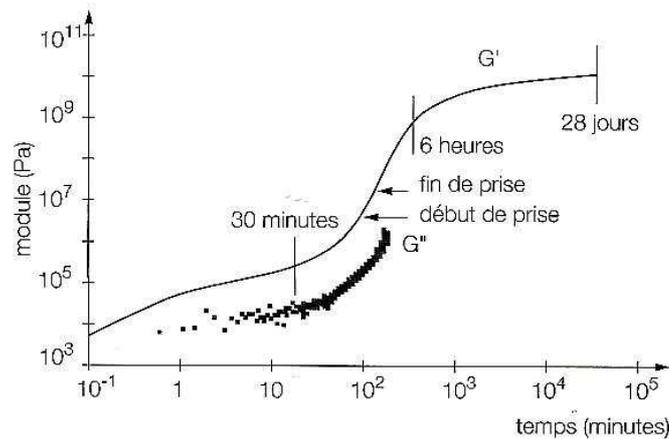


Figure 1.5 : Évolution en fonction du temps d'hydratation, des modules élastique G' et visqueux G'' d'une pâte de ciment (David *et al.*, 2000)⁴.

Le durcissement continue après la prise. La formation des hydrates progresse dans les espaces intergranulaires (produits d'hydratation externes) ainsi que dans les limites initiales des grains de ciment (produits d'hydratation internes), les produits d'hydratation internes étant plus denses que les externes. La résistance mécanique croît, alors que la porosité capillaire diminue. La classe de résistance d'un ciment est déterminée de manière conventionnelle par la résistance en compression à 28 jours mesurée sur mortier normalisé⁵, le matériau ayant atteint à cette échéance environ 85 à 90 % de sa résistance ultime.

1.2.3. Modification chimique de la cinétique d'hydratation du ciment

1.2.3.1. Les accélérateurs

Les adjuvants accélérateurs sont des composés chimiques, qui ajoutés au ciment, permettent de réduire le temps de prise et/ou d'accélérer le durcissement.

Les accélérateurs couramment utilisés sont des sels, par exemple CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Juenger *et al.*, 2005 ; Xu & Stark, 2005). L'efficacité de l'accélérateur dépend de la nature du cation et/ou de l'anion qui le compose (Figure 1.6).

4. Le module élastique G' (ou module de conservation) d'un matériau est une mesure de la rigidité du matériau i.e. la propriété qu'à le matériau de se déformer de façon élastique réversible sous l'action d'une contrainte. La viscosité du matériau s'oppose en revanche à ce processus, elle s'exprime comme un module visqueux ou module de perte G'' (Dorlot *et al.*, 1986 ; Bouton, 2001).

5. La résistance en compression d'un mortier normalisé élaboré avec le ciment CEMI 52,5 est en moyenne de 52,5 MPa après 28 jours. Le mortier est un mélange de ciment, d'eau et de granulats minéraux (taille $\leq 4,75$ mm).

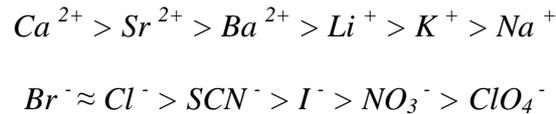


Figure 1.6 : Classement des cations et anions par ordre d'efficacité en tant qu'accélérateur (Juenger *et al.*, 2005).

1.2.3.2. Les retardateurs

Les retardateurs prolongent la période dormante du ciment. Ils sont d'origine minérale (oxyde de zinc...) ou organiques (sucres, lignosulfonates, ...).

Les retardateurs organiques sont les plus employés. Leur action peut s'étendre sur le long terme et dépend de la concentration dans la pâte (Juenger & Gennings, 2002 ; Bishop *et al.*, 2003). Juenger & Gennings (2002) ont par exemple montré que 1 % (en masse par rapport au ciment) de sucre de table peut retarder l'hydratation du ciment pendant plus de 3 mois.

Les retardateurs sont généralement incorporés au ciment pour faciliter le transport du matériau.

1.3. Propriétés de la pâte de ciment durcie

1.3.1. Microstructure

La pâte de ciment durcie est un système hétérogène composé de produits d'hydratation (*C-S-H*, portlandite, étringite, monosulfate...), de résidus de ciment encore anhydres, et d'eau.

Cependant les *C-S-H* représentent, à eux seuls, environ 50 à 60 % du volume des hydrates dans les pâtes mures. Ils sont les principaux responsables de la cohésion et des propriétés du ciment (retrait, fluage). Un modèle simplifié de la microstructure du ciment hydraté peut alors être représenté uniquement à partir de ces hydrates (Figure 1.7). Les espaces C sont les pores capillaires i.e. les résidus d'espaces entre les grains de ciment initialement occupés par l'eau.

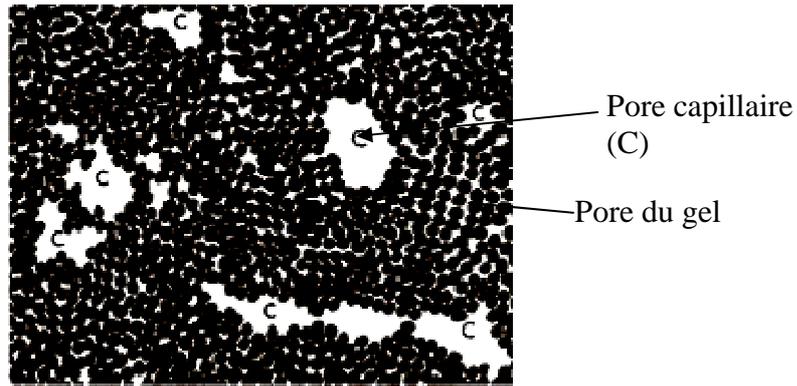


Figure 1.7 : Modèle simplifié de la microstructure d'une pâte de ciment. • Particule de *C-S-H* ; C : pore capillaire (Powers, 1958).

Les *C-S-H* sont constitués de particules de taille nanométrique formant des agglomérations qui ont la structure interne d'un gel i.e. d'un système continu solide-liquide de dimension colloïdale (Scherer, 1998 ; Chappius, 1999 ; Gennings, 2004). Par conséquent, les petits espaces entre les particules de *C-S-H* sont appelés pores du gel.

À l'échelle nanométrique (modèle en couches de Feldman & Sereda), la structure des *C-S-H* montre la coexistence de pores de tailles différentes (Figure 1.8). Dans ce modèle, les particules de *C-S-H* sont représentées par des feuillets. Les pores du gel sont clairement visibles (espace D et espaces interfeuillets).

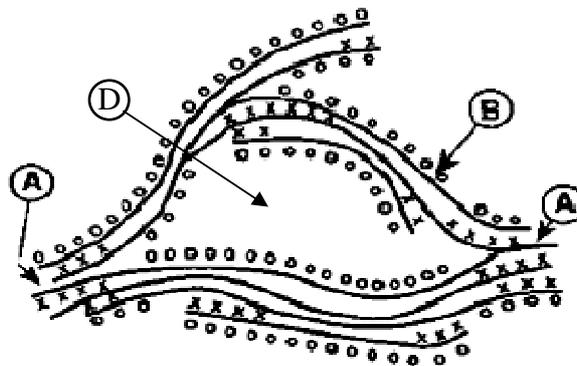


Figure 1.8 : Modèle en couches de Feldman et Sereda. A : liaisons interfeuillets, x : eau dans les espaces intercouches (pas très mobiles), B : feuillets (couches) de *C-S-H*, o : eau physiquement adsorbée, D : large pore du gel (Feldman & Sereda, 1970 ; Folliot & Buil, 1982).

Les espaces interfeuillets ($< 0,5\text{nm}$) sont occupés par une eau très peu mobile. La cohésion dans le ciment est assurée, d'une part par les liaisons interparticulaires, et d'autre part par l'eau interfeuillet.

La porosité capillaire dépend largement du rapport massique eau/ciment (e/c) initial (Figure 1.9)

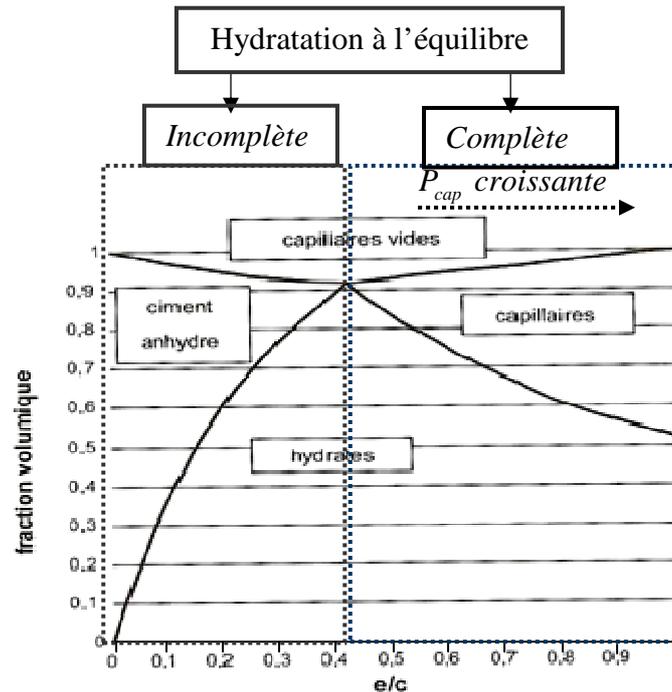


Figure 1.9 : Évolution de la porosité du ciment en fonction du rapport e/c (adapté de Larrard, 2002). P_{cap} = porosité capillaire.

La porosité capillaire se forme à partir d'un rapport $e/c \approx 0,42$ et croît ensuite avec ce rapport. En dessous de cette valeur, le ciment ne peut être complètement hydraté faute d'espaces et/ou d'eau pour la précipitation des hydrates.

1.3.2 États de l'eau dans la pâte de ciment

Trois types d'eau coexistent dans la pâte de ciment (Tamtsia & Beaudoin, 2000 ; Wang *et al.*, 1998 ; Jensen & Hansen, 2001 ; Brouwers, 2004) :

a) Eau de constitution ou eau chimiquement liée dans les hydrates

L'eau de constitution est l'eau éliminée pendant l'ignition du ciment, entre 105°C et 1000°C. Cette eau est dite non évaporable ; elle correspond aux groupements hydroxyyles $Si-OH$, $Ca-OH$ ou $Al-OH$ présents dans la structure cristalline de la portlandite, de l'ettringite, du monosulfate et des particules de $C-S-H$.

b) Eau physiquement liée ou eau adsorbée à la surface des hydrates

Il s'agit de l'eau adsorbée à la surface des hydrates, en particulier celle liée au gel de $C-S-H$.

c) Eau dans les pores capillaires et les pores du gel

C'est l'eau présente dans les pores capillaires et pores du gel de diamètre supérieur à 1 nm. Cette eau est considérée comme libre.

L'eau adsorbée et l'eau libre constituent l'eau évaporable (eau éliminée pendant le séchage jusqu'à 105°C).

1.3.3 Impact de la microstructure sur les propriétés physico-mécaniques

Les différents pores rencontrés dans les pâtes de ciment durcies, classés en fonction de leur dimension et des propriétés qu'ils affectent, sont rassemblés dans le Tableau 1.4.

a) Résistance mécanique

La résistance mécanique de la pâte de ciment durcie décroît généralement avec sa porosité. La résistance en compression f_c , peut être corrélée à la porosité p par une relation du type 1.10 (Neville, 2000) :

$$f_c = f_{co}(1 - p)^n \quad (1.10)$$

où f_{co} est la résistance en compression à la porosité nulle et n un coefficient pas nécessairement constant. Dans le cas idéal, la résistance en compression est maximale lorsque $p = 0$ ($f_c = f_{co}$). Formuler un matériau cimentaire aux performances mécaniques optimales revient donc à trouver un compromis entre la porosité, l'avancement chimique de l'hydratation, et la maniabilité (facilité de mise en œuvre du matériau).

Tableau 1.4 : Classification des pores en fonction de leurs dimensions et des propriétés qu'ils affectent (Mindess & Young, 1981 ; Silva et al., 2001).

<i>Désignation</i>	<i>Diamètres</i>	<i>Description*</i>	<i>Propriétés affectées</i>
Pores du gel	< 0,5 nm	Espaces inter-couches	Retrait et fluage
	0,5-2,5 nm	Micropores	Retrait et fluage
	2,5-10 nm	Mésopores	Retrait
Pores capillaires	10-50 nm	Capillaires moyens	Résistance, perméabilité, retrait
	50 nm-1 µm	Larges capillaires	Résistance, perméabilité
	> 1 µm	Larges capillaires et poches d'air	Résistance

*D'après UIPAC (1994) : micropores < 2nm ; 2nm< mésopores < 20nm ; macropores >50 nm

b) Perméabilité

La perméabilité du ciment hydraté est fonction de la structure de ses pores c'est-à-dire de la taille, la distribution et la connectivité des pores dans le matériau (Aligizaki, 2006).

Les agents agressifs (eau, dioxyde de carbone...) pénètrent facilement dans le ciment lorsque la perméabilité est bonne, ce qui se traduit par une diminution de la durabilité. On peut réduire la perméabilité à l'eau notamment, en incorporant dans la formulation cimentaire des adjuvants hydrofuges (sels d'acide stéarique, goudrons à base de charbon ou alkylalcoxysilanes) (Neville, 2000). Ceux-ci augmentent l'angle de contact entre les parois des pores et l'eau liquide, limitant ainsi la diffusion de cette dernière à l'intérieur du matériau.

c) Retrait

Le retrait du ciment est causé par deux types de phénomènes : d'une part le processus d'hydratation (retrait chimique) et d'autre part les échanges d'humidité avec l'environnement (retrait au séchage) (Acker, 2004). Le retrait chimique se produit lors de la phase d'hydratation et résulte du fait que le volume absolu des hydrates est inférieur au volume absolu du ciment et de l'eau avant hydratation. Ce retrait se manifeste par une réduction du volume apparent de la pâte de ciment (retrait autogène) et la création de vides dans la pâte. À noter que ce retrait s'effectue sans transfert de matière avec l'extérieur.

En ce qui concerne le retrait au séchage, la pâte de ciment durcie diminue de volume lorsqu'elle perd de l'eau. Ce phénomène est lié au comportement viscoplastique du gel de *C-S-H*. La désaturation des pores engendre une contrainte de compression au sein du squelette minéral, qui peut aussi conduire à la microfissuration de la pâte (Figure 1.10) (Beyea *et al.*, 1998 ; Adolphs, 2005). À noter que la reprise d'eau n'entraîne qu'un gonflement partiel, une partie du retrait étant irréversible, vraisemblablement à cause de la formation de nouvelles liaisons lors du séchage (Jennings, 2004).

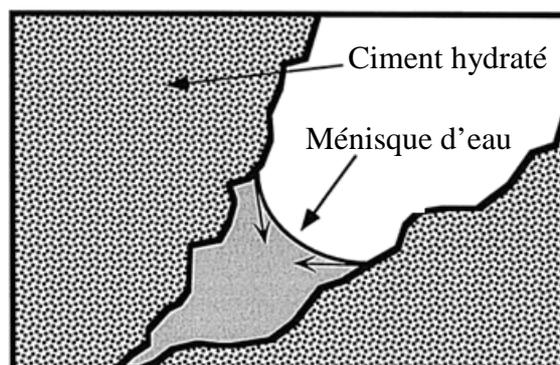


Figure 1.10 : Représentation schématique d'un pore partiellement rempli d'eau. Les flèches indiquent la tension de surface, forces pouvant conduire à des microfissures dans le ciment hydraté (Beyea *et al.*, 1998).

2. Le matériau bois

Le bois est une ressource naturelle renouvelable produit par l'arbre au cours de sa croissance. Comme la plupart des matériaux naturels, le bois est un matériau hétérogène ; ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et biologiques varient extrêmement d'une espèce à l'autre. Les différences de comportement existent également à l'intérieur d'une même espèce, d'un même peuplement et d'un même arbre (Roux et Anquetil, 1994 ; Natterer *et al.*, 2000).

2.1. Classification des bois

On distingue d'une manière générale deux catégories d'arbres (Natterer *et al.*, 2000) :

- les résineux (gymnospermes)
- les feuillus (angiospermes).

Eucalyptus saligna et *Azelia bipendensis* (Doussié) utilisés au cours cette étude sont des feuillus.

2. 2. Observations macroscopiques

La coupe transversale d'un tronc d'arbre révèle plusieurs éléments de la périphérie vers le centre, comme le montre la Figure 1.11 : l'écorce, le cambium, l'aubier et le duramen ou bois de cœur.

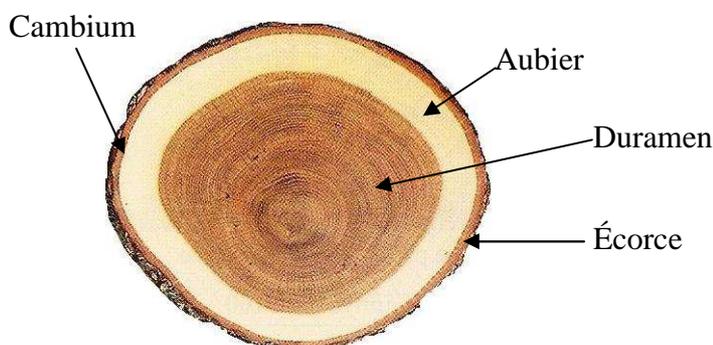


Figure 1.11 : Coupe transversale d'un tronc d'arbre (Roux & Anquetil, 1994)

Le bois est constitué d'une agglomération de cellules issues des divisions cellulaires au niveau du cambium (ou assise génératrice). La zone cambiale est localisée entre l'aubier et l'écorce. Le fonctionnement vers l'intérieur et vers l'extérieur du cambium assure l'accroissement en diamètre de l'arbre. Le bois remplit dans l'arbre des fonctions de conduction, de soutien et de stockage de substances chimiques (Keller, 1994).

Les régions fonctionnelles et actives du bois sont en réalité localisées dans l'aubier qui assure le transport de la sève brute (mélange eau + sels minéraux) et sert de zone de stockage des nutriments. Le duramen est une zone inactive constituée de cellules mortes. Cette dernière joue uniquement le rôle de support mécanique.

2. 3. Le plan ligneux

Les cellules du bois varient en forme et en dimension et n'ont pas les mêmes fonctions dans l'édifice végétal. Leur disposition dans le bois est effectuée de façon ordonnée selon un plan d'organisation appelé "plan ligneux". Le plan ligneux des feuillus diffère de celui des résineux. La Figure 1.12 présente la structure tridimensionnelle d'un feuillu.

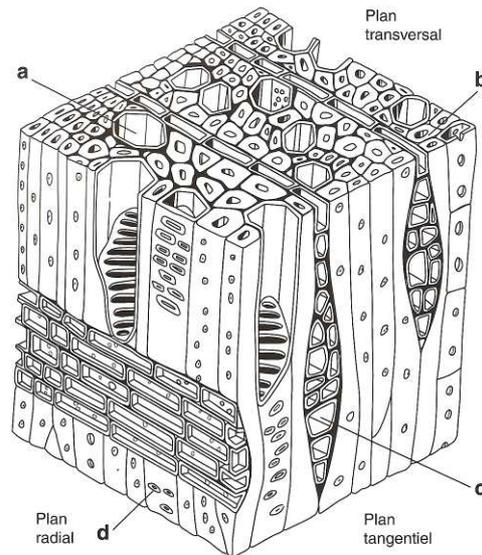


Figure 1.12 : Structure tridimensionnel d'un feuillu : (a) vaisseau, (b) fibre, (c) parenchyme et (d) ponctuations (Dirol & Deglise, 2001a).

Les fibres sont des tissus de soutien dans l'arbre. Les vaisseaux sont des tissus de conduction qui assurent le mouvement longitudinal de la sève. Le parenchyme longitudinal et le parenchyme des rayons ligneux accumulent des réserves et jouent un rôle essentiel dans le processus de duraminisation (Keller, 1994). La Figure 1.12 révèle clairement le caractère poreux du bois.

2. 4. Composition chimique du bois

Le bois est un biocomposite constitué principalement de fibrilles de cellulose noyées dans une matrice de lignine et d'hémicelluloses (Figure 1.13). Il contient également des substances extractibles et des matières minérales, mais en plus faible quantité.

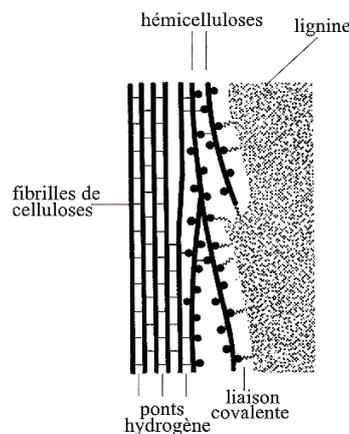


Figure 1.13 : Association de fibrilles de celluloses, d'hémicelluloses et de lignine dans la paroi cellulaire du bois (Navi & Heger, 2005).

2. 4.1. La cellulose

La cellulose, principal constituant des végétaux, est un homopolysaccharide linéaire formé d'unités β -D-glucopyranose liées par des liaisons $\beta(1-4)$ (Figure 1.14) (Klemm *et al.*, 1998).

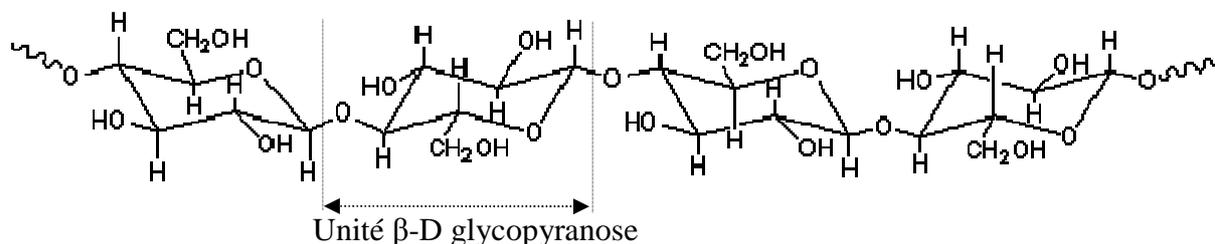


Figure 1.14 : Structure de la cellulose

Dans la paroi cellulaire, les longues chaînes de cellulose forment, par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, des microfibrilles partiellement cristallisées. La cellulose est insoluble dans l'eau mais elle peut être hydrolysée en milieu acide. La cellulose est également dégradée en milieu basique (Casey, 1980).

2.4.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides ramifiés à chaînes plus courtes, formés à partir de pentoses, hexoses, acides uroniques et déoxyhexoses. Elles ont un degré de polymérisation compris entre 50 et 200 unités et sont amorphes. Ces polysaccharides sont les xylanes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les arabanes (Figure 1.15).

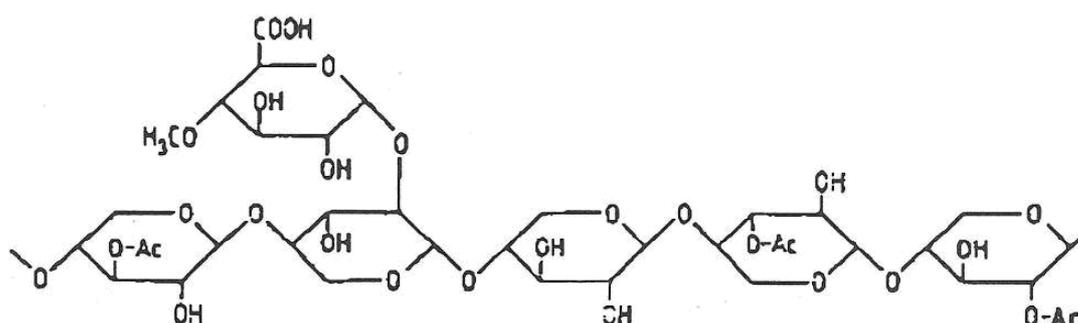


Figure 1.15 : Structure chimique partielle d'une hémicellulose de feuillu, l'O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane (Haluk, 1994).

Les hémicelluloses diffèrent d'une espèce à l'autre. Les xylanes des résineux par exemple ne contiennent pas de groupes acétyle et sont plus ramifiés et acides que les xylanes de feuillus. Les hémicelluloses sont généralement insolubles dans l'eau et assez solubles dans les

solutions basiques. Elles sont plus facilement hydrolysées par les solutions acides que la cellulose (Casey, 1980).

2.4.3. La lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel constitué de différentes unités phénylpropanes. Elle est biosynthétisée dans le bois à partir de trois alcools : l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool *p*-coumarylique (Figures 1.16) (Sakakibara ; 1991 ; Pereira *et al.*, 2006). La complexité des liens entre monomères conduit à une grande hétérogénéité des structures moléculaires de la lignine (Figure 1-17).

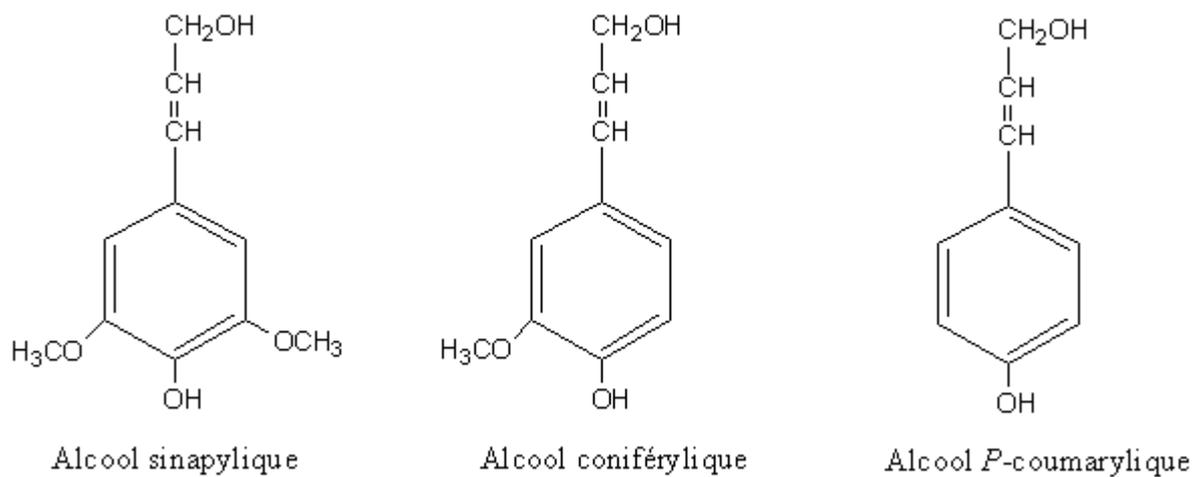


Figure 1.16 : Monomères constituant la lignine

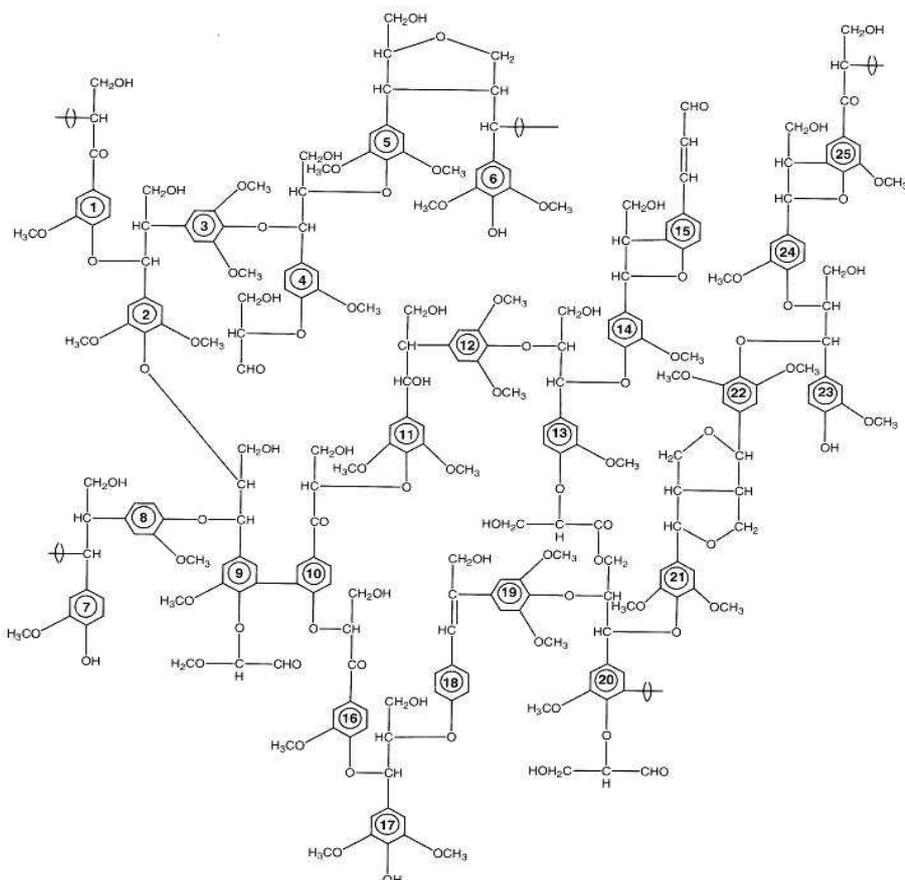


Figure 1.17 : Modèle d'une lignine de feuillu (Pereira *et al.*, 2003).

2.4.4. Les substances extractibles et les matières minérales

a) Les substances extractibles

Les substances extractibles sont des composés de faibles poids moléculaires localisés dans le lumen, les canaux résinifères, la lamelle moyenne et des espaces intercellulaires. Elles sont facilement éliminées du bois par des solvants organiques (éthanol, toluène, dichlorométhane) ou l'eau.

Les extractibles du bois sont généralement classés en trois groupes, en fonction de leurs propriétés chimiques ou leur structure (Kai, 1991 ; Haluk, 1994 ; Pereira *et al.*, 2003) :

- les polyphénols, phénols : tannins condensés et hydrolysables, flavonoïdes, tropolones, stilbènes, quinones ;
- les terpénoïdes : monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes ;
- autres composés : les sucres, esters d'acides gras, alcaloïdes et les stéroïdes.

Les substances extractibles contribuent aux propriétés du bois comme l'odeur, la couleur, la durabilité naturelle. Le passage de l'aubier au duramen s'accompagne d'une augmentation de la teneur en substances extractibles, ce qui explique la couleur plus sombre communément observée pour le duramen par rapport à l'aubier.

b) Les matières minérales

Les matières minérales ou cendres sont les résidus obtenus après combustion de la matière organique. Ils excèdent rarement 2 % du bois anhydre. L'élément métallique le plus abondant est le calcium, suivi du potassium et du magnésium.

2.4.5. Composition chimique d'*Eucalyptus saligna* et d'*Afzelia bipendensis* (Doussié)

La composition chimique des bois d'*Eucalyptus saligna* et d'*Afzelia bipendensis* est donnée dans le Tableau 1.5 (Petroff, 1965 ; Anonyme, 1980). *Afzelia bipendensis* apparaît nettement plus riche en extractibles qu'*Eucalyptus saligna*.

Tableau 1.5 : Composition chimique des bois d'*Eucalyptus saligna* et d'*Afzelia bipendensis*

Constituants	<i>Afzelia bipendensis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>
Extrait alcool- benzène (%)	14,25	2,86
Extrait eau chaude (%)	3,7	2,96
Cendres à 425°C (%)	1,41	0,39
Extrait NaOH 1% (%)	-	16,8
Pentosanes (%)	15,4	17,3
Lignine (%)	27,1	33,3
Cellulose (%)	35,8	42,3

2. 5. Structure de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire est formée de couches successives dans lesquelles l'orientation des microfibrilles est généralement constante (Figure 1.18).

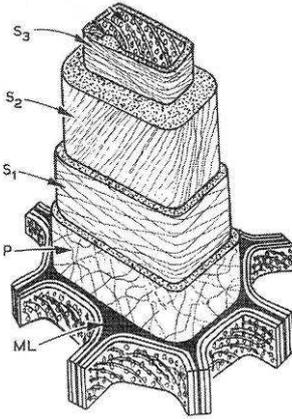


Figure 1.18 : Structure de la paroi cellulaire (adaptée de Butterfield, 2003)

La cellule complètement différenciée présente différentes couches de l'extérieur vers l'intérieur (Natterer *et al.*, 2000 ; Butterfield, 2003) :

- la lamelle moyenne (ML), qui soude les cellules les unes aux autres. Son épaisseur varie entre 0,5 et 4 μm ;
- la paroi primaire (P) d'environ 0,1 μm d'épaisseur ;
- la paroi secondaire constituée des sous-couches S_1 ($\sim 1 \mu\text{m}$), S_2 (1 à 10 μm) et S_3 ($\sim 1 \mu\text{m}$).

La teneur en lignine est plus importante dans la lamelle moyenne, puis diminue vers l'intérieur de la cellule alors que celle en cellulose augmente (Janin & Ory, 1994).

2. 6. Bois et humidité

Le bois est un matériau hygroscopique. L'humidité du bois, exprimée en pourcentage par rapport au bois anhydre, est donnée par l'Équation 1.11 :

$$H\% = \frac{\text{masse d'eau contenue dans le bois}}{\text{masse de bois anhydre}} \times 100 \quad (1.11)$$

La masse de bois anhydre est obtenue après séchage du bois à 105°C, jusqu'à masse constante. Selon les essences, l'humidité peut varier pour le bois vert abattu de 40 % à 200 % (Dulbecco & Luro, 1998 ; Rowell, 2005). L'eau dans le bois se trouve sous deux formes (Navi & Heger, 2005) :

- l'eau libre : eau contenue dans les pores des parois cellulaires et dans les lumens ;

- l'eau liée : eau adsorbée par les parois cellulaires. Les principaux constituants des parois possèdent en effet des groupements hydroxyles et autres groupes oxygénés qui peuvent fixer les molécules d'eau par des liaisons hydrogènes.

Toute variation de l'humidité environnante entraîne une variation du taux d'humidité du bois. Les hémicelluloses sont les polymères les plus hydrophiles. L'hydrophilie des autres constituants majeurs de la phase solide du bois décroît dans l'ordre : cellulose amorphe > lignine > cellulose cristalline (Rowell, 2005). L'insertion de molécules d'eau dans la paroi cellulaire du bois est illustrée à la Figure 1.19.

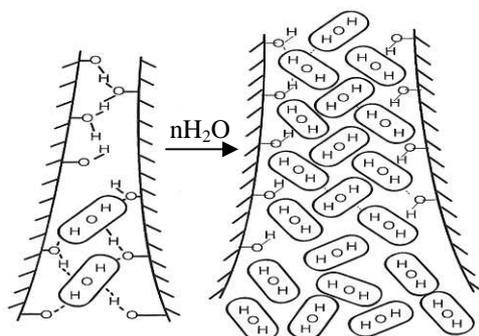


Figure 1.19 : Adsorption des molécules d'eau par le bois (adaptée de Dirol et Deglise, 2001a).

L'insertion des molécules d'eau entre les chaînes de macromolécules, principalement les chaînes cellulosiques, entraîne la distorsion du réseau anatomique et le gonflement des parois cellulaires. Ce processus est quasi-réversible et entraîne un retrait lors du séchage. Le bois subit le phénomène de retrait-gonflement (variations de dimensions) lorsque sa teneur en humidité varie au dessous d'un seuil appelé point de saturation des fibres (PSF). Ce seuil d'humidité est environ de 30 % (Nepveu, 1994 ; Natterer *et al.*, 2000). Au dessus, l'eau est à la fois sous forme libre et liée.

À noter que la présence d'eau dans le bois favorise la dégradation du bois par les organismes tels que les champignons et les insectes (Dulbecco & Luro, 1998 ; Natterer *et al.*, 2000 ; Dirol & Deglise, 2001b).

Malgré ces inconvénients, le bois possède de nombreux avantages techniques : grande résistance à la traction, module élastique élevé, faible densité, propriétés isolantes, caractère renouvelable et faible coût.

2.7. Modification chimique du bois

Afin d'améliorer les propriétés d'usage du matériau bois, différents traitements physiques ou chimiques peuvent être envisagés : traitements thermiques, vernissage, imprégnation, greffages chimiques ...

Parmi toutes ces méthodes, la modification chimique est une méthode de préservation innovante qui vise à modifier la matière lignocellulosique au niveau moléculaire (Rowell, 2005 ; Hill *et al.*, 2005). Le greffage de certaines fonctions dans les parois cellulaires du bois ou à sa surface peut en effet permettre de contrôler certaines propriétés du bois, comme sa stabilité dimensionnelle ou sa résistance à la biodégradation (greffage de groupes hydrophobes par exemple). Dans le domaine des composites à base de bois, une telle modification peut permettre d'améliorer l'adhésion à l'interface bois/matrice, en agissant sur la mouillabilité des fibres (diminution de l'hydrophilie) ou en créant un couplage covalent entre les fibres et la matrice (utilisation de molécules bifonctionnelles) (Bledzki *et al.*, 1999).

Différentes voies chimiques peuvent ainsi être envisagées à partir de réactions impliquant les nombreux groupements hydroxyles présents dans la matière lignocellulosique (estérification, éthérification, carbamoylation...) (Rowell, 2005 ; Hill *et al.*, 2005). Parmi ces réactions, l'estérification du bois à partir des anhydrides d'acides a été la plus étudiée et a permis d'améliorer la stabilité dimensionnelle du matériau, sa résistance à la biodégradation ou à sa photostabilité (Hill & Jones, 1996 ; Larsson *et al.*, 2000 ; Chang & Chang 2003 ; Hill *et al.*, 2005 ; Prakash *et al.*, 2006 ; Evans, 1998 ; Evans *et al.*, 2000 ; Chang & Chang, 2001 ; Evans *et al.*, 2002).

Dans notre étude, nous avons envisagé deux types de modifications chimiques, afin de moduler la balance hydrophile/hydrophobe du bois et de modéliser les transferts d'eau à l'intérieur des composites bois/ciment : acétylation du bois à partir de l'anhydride acétique et succinylation à partir de l'anhydride succinique (Figure 1.20).

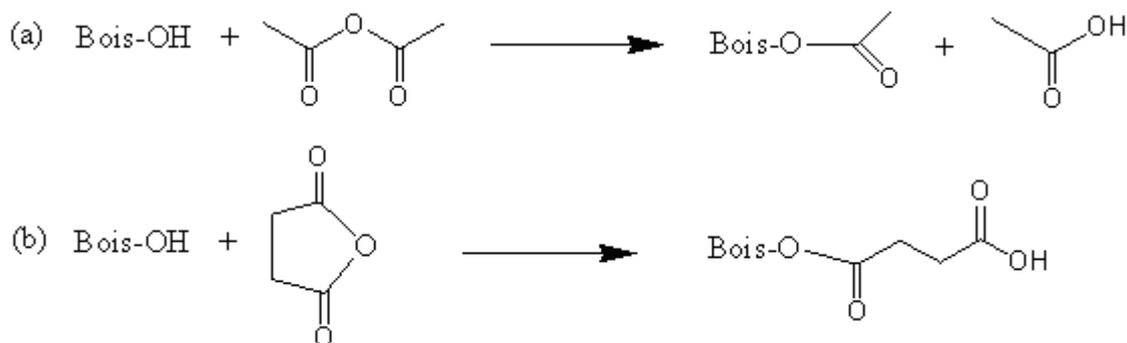


Figure 1.20 : Représentation schématique de la modification chimique du bois par (a) acétylation (b) succinylation.

L'acétylation va nous permettre de diminuer l'hydrophilie naturelle des fibres (greffage de groupes relativement hydrophobes) alors que la succinylation l'augmentera (greffage de fonctions acides carboxyliques ou carboxylates très hydrophiles).

3. Les composites bois/ciment (CBC)

Les composites bois/ciment sont des matériaux constitués de particules ou de fibres de bois liées entre elles par du ciment. À noter qu'il existe également des composites à base de sources végétales autres que le bois, comme le bambou, le sisal, le lin et la bagasse (Bilba *et al.*, 2003 ; Tolêdo Filho *et al.*, 2003 ; Coutts, 2005 ; Agopyan *et al.*, 2005, Aamr-Daya *et al.*, 2008 ; Brandt, 2009).

Bien que de nombreux produits existent déjà sur le marché, les connaissances concernant les composites bois/ciment restent encore limitées. Il existe notamment un problème de compatibilité entre le ciment et certaines essences de bois, qui ne peuvent donc pas être valorisées sous cette forme. Des problèmes de stabilité dimensionnelle et de vieillissement du composite exposé à des variations d'humidité importantes ont également été reportés.

3.1. Compatibilité entre le bois et le ciment

L'incorporation de la matière végétale dans le ciment n'est pas forcément triviale, des problèmes de compatibilité chimique pouvant se poser.

3.1.1 Méthodes d'évaluation de la compatibilité bois/ciment

a) Méthodes calorimétriques

Les méthodes calorimétriques sont les techniques les plus utilisées pour évaluer la compatibilité d'un bois avec le ciment.

Une première technique consiste à mesurer le flux de chaleur libéré au cours de l'hydratation du composite (Hachmi *et al.*, 1990 ; Sauvat *et al.*, 1999 ; Karade *et al.*, 2003). Des équations ont été proposées pour classer les bois par ordre de compatibilité. Pour exemple, Hachmi *et al.* (1990) ont proposé l'Équation 1.12 :

$$C_A = \frac{A_{wc}}{A_{nc}} \times 100 \quad (1.12)$$

A_{wc} et A_{nc} sont respectivement la surface sous les courbes temps-chaleur dans le composite et dans le ciment seul. Bois compatible : $C_A > 68\%$; modérément compatible : $68\% > C_A > 28\%$; incompatible : $C_A < 28\%$.

Une deuxième technique, plus facile à mettre en œuvre consiste à mesurer au cours de l'hydratation, l'évolution de la température des composites (Sandermann & Kohler, 1964 ; Hofstrand *et al.*, 1984 ; Wei *et al.*, 2000). De nombreuses équations, établies à partir de la température maximale atteinte dans le composite et dans le ciment seul et à partir du temps pour atteindre ces températures, ont ainsi été proposées pour comparer les différents types de bois. Pour exemple, l'indice d'inhibition (I) développé par Hofstrand *et al.* (1984) est donné par l'Équation 1.13 :

$$I = \left[\left(\frac{t_{\max} - t'_{\max}}{t'_{\max}} \right) \left(\frac{T'_{\max} - T_{\max}}{T'_{\max}} \right) \left(\frac{S' - S}{S'} \right) \right] 100 \quad (1.13)$$

T_{\max} = température maximale du mélange ; t_{\max} = temps pour atteindre T_{\max} ; T'_{\max} = température maximale du ciment seul ; t'_{\max} = temps pour atteindre T'_{\max} ; S = pente de la courbe temps-température du mélange composite et S' = pente de la courbe temps-température du ciment seul. Une faible valeur de I indique une bonne compatibilité. Un bois est alors compatible quand les paramètres T_{\max} , T'_{\max} , t_{\max} , t'_{\max} , S et S' sont proches.

b) Méthodes mécaniques

L'évaluation et la comparaison des propriétés mécaniques des composites peuvent également permettre d'obtenir indirectement des informations sur la compatibilité entre bois et ciment (Lee & Hong, 1986 ; Blankenhorn *et al.*, 1994). Les essais mécaniques couramment utilisés pour caractériser les composites bois/ciment sont l'essai de flexion trois points et l'essai de compression. Cependant, la résistance en compression est la seule caractéristique mécanique qui donne une image globale de la qualité des matériaux cimentaires (Neville, 2000). Nous avons donc choisi dans cette étude, la compression uniaxiale pour caractériser nos matériaux.

En général, plus les bois sont compatibles avec le ciment et meilleurs sont les performances mécaniques des composites.

À noter que d'autres techniques de caractérisation des ciments ont occasionnellement été utilisées pour étudier l'influence du bois sur la matrice ciment : la diffraction des rayons X (Vaickelionis *et al.*, 2006), l'analyse thermogravimétrique (Pereira *et al.*, 2006 ; Govin *et al.*, 2006 ; Vaickelionis *et al.*, 2006), la microscopie électronique à balayage MEB (Fujii & Miyate, 2003 ; Wei *et al.*, 2004), et la porosimétrie par intrusion mercure MIP (Rodrigues *et al.*, 2006, Bouguerra *et al.*, 1998).

3.1.2. Etat de l'art des travaux de recherche sur la compatibilité bois/ciment

La plupart des travaux ont montré que le comportement du ciment en présence de bois varie largement avec l'essence (Hachmi *et al.*, 1990 ; Wei *et al.*, 2000a ; Defo *et al.*, 2004) et le type de bois à l'intérieur de l'arbre, l'aubier étant généralement plus compatible que le cœur (Semple *et al.*, 2000).

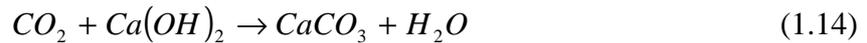
L'inhibition de l'hydratation du ciment par le bois a été communément attribuée aux substances extractibles du bois qui se solubilisent dans le milieu cimentaire (Jorge *et al.*, 2004 ; Semple *et al.*, 2004 ; Vaickelionis *et al.*, 2006). Les extraits les plus inhibiteurs sont généralement les sucres, les acides gras et les polyphénols, ainsi que les substances issues de l'hydrolyse des hémicelluloses, engendrée par le milieu fortement alcalin (Zhengtian & Moslemi, 1986 ; Semple *et al.*, 2004). Pereira *et al.* (2005) ont également suggéré que la matière lignocellulosique pouvait inhiber l'hydratation en adsorbant les ions calcium (Ca^{2+}) présents dans la pâte de ciment.

Malgré ces quelques travaux, les connaissances dans ce domaine restent encore limitées et sujet à controverse.

Pour tenter de résoudre les problèmes de compatibilité entre le bois et le ciment, des solutions ont été proposées, mais ces systèmes s'accompagnent également d'inconvénients. La plus simple consiste à n'utiliser que les bois classés compatibles.

Une autre approche consiste à éliminer les substances responsables des problèmes d'inhibition en trempant par exemple le bois dans l'eau ou dans une solution d'hydroxyde de sodium (Pereira *et al.*, 2006). Des accélérateurs de prise comme le chlorure de calcium (CaCl_2) ou le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) peuvent également être incorporés à la pâte de ciment pour accroître sa vitesse de durcissement (Jorge *et al.*, 2004).

Une autre solution très prometteuse consiste à accélérer le durcissement de la matrice de ciment par injection de dioxyde de carbone (CO_2) (Simatupang *et al.*, 1995 ; Alpar *et al.*, 2003 ; Qi *et al.*, 2005). L'avantage majeur de la méthode est le durcissement très rapide du composite, environ 5 min comparée à 8 h pour les composites conventionnels. Le CO_2 injecté réagit dans ce cas rapidement avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou le silicate tricalcique C_3S , ce qui conduit à la formation de la calcite CaCO_3 qui accélère le durcissement de la matrice (Équations 1.14 à 1.16) (Hermawan *et al.*, 2001 ; Alpar *et al.*, 2003, Qi *et al.*, 2006).



3.2. Variations dimensionnelles

Dans le matériau durci, la matrice ciment et le bois sont tous deux poreux et hygroscopiques.

L'eau fait partie intégrante du matériau et peut se trouver sous plusieurs formes :

- eau libre présente dans les pores capillaires du ciment hydraté et dans les cavités cellulaires du bois (lumens) ;
- eau adsorbée, fixée sur les sites hydrophiles du matériau. Dans le ciment, cette eau est confinée dans le gel *C-S-H* alors que dans le bois, elle est essentiellement adsorbée au niveau des sites hydroxyles de la matière lignocellulosique ;
- eau de constitution du ciment et du bois.

Les teneurs en eau libre et eau adsorbée varient en fonction de l'humidité de l'environnement, ce qui entraîne des phénomènes de retrait/gonflement de l'ordre de 3 à 5 mm/m (Fan *et al.*, 1999 et 2006 ; Mougél *et al.*, 1995 ; Ledhem *et al.*, 2000). L'ampleur de ces variations dimensionnelles dépend de la structure des composites bois/ciment. Elles restent toutefois très inférieures aux variations subies par le bois seul ou en association avec une résine (panneaux de particules, contre-plaqué...) mais ne répondent pas toujours à certaines exigences.

La plupart des études envisagées pour réduire l'instabilité dimensionnelle des composites bois/ciment se sont attachées à traiter les particules de bois. Des procédés brevetés, tels que procédés K-X, AGRESLITH-C, SILWOOD ou DURISOL, sont actuellement utilisés dans certaines industries. Ces procédés emploient des solutions minérales (silicate de

sodium, acide phosphorique, chlorure de calcium) pour minéraliser le bois. La cristallisation de ces sels dans le bois limite en effet la libération des extractibles et améliore à la fois la stabilité dimensionnelle des particules de bois et l'adhésion entre le bois et la matrice de ciment (Rudkiewicz, 2000 ; Merkley *et al.*, 2004).

Certains auteurs ont également montré que l'incorporation de sable pouvait réduire le nombre de microfissures générés lors du retrait, tout en améliorant les performances mécaniques des composites (Mougel *et al.*, 1995). En fait, l'incorporation de granulats possédant un module d'élasticité supérieur à celui de la pâte de ciment, limite la propagation des microfissures et améliore la stabilité dimensionnelle (Bröker & Simatupang , 1974 ; Neville, 2000).

4. Relaxation RMN et application à la caractérisation des milieux poreux

4.1 Les concepts de la RMN

4.1.1. Magnétisation nucléaire

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) s'applique aux noyaux atomiques possédant la propriété de spin. De tels noyaux appelés spins nucléaires sont caractérisés par un moment cinétique $\hbar\vec{I}$ auquel est associé un moment magnétique intrinsèque $\vec{\mu}$ (Équation 1.17) :

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \text{ avec } \mu = \gamma\hbar [I(I+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (1.17)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau et I le nombre quantique de spin. Ces grandeurs diffèrent selon le type de noyau. $I=1/2$ pour le proton 1H et γ_H vaut $26,752 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Les spins nucléaires se comportent donc comme de petits barreaux aimantés microscopiques d'orientation naturelle aléatoire et constamment variable. Nous traiterons dans cette partie uniquement du cas du proton.

4.1.2. Aimantation nucléaire macroscopique

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 , les moments magnétique $\vec{\mu}$ des protons s'orientent parallèlement ou antiparallèlement à la direction du champ, puis effectuent autour de cette direction un mouvement dit de précession (Figure 1.21).

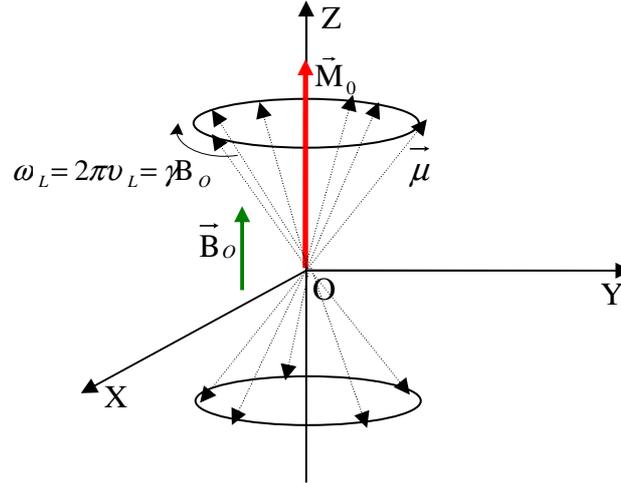


Figure 1.21 : Interaction entre un champ magnétique statique \vec{B}_0 et les spins nucléaires (cas du proton). La fréquence ν_L est appelée fréquence de Larmor.

Il résulte à l'équilibre thermodynamique une aimantation macroscopique \vec{M}_0 colinéaire au champ magnétique (Équation 1.18). La composante de l'aimantation \vec{M}_0 dans le plan transverse XOY est nulle.

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3K_b T} B_0 \quad (1.18)$$

où K_b = constante de Boltzmann, T = température absolue, N = population de protons de l'échantillon, et ΔE = différence entre les niveaux d'énergie.

Lors d'une expérience RMN, un champ de radiofréquence $\vec{B}_1 = \vec{i} 2B_1 \cos(\omega_1 t)$ (avec $B_1 \ll B_0$) est utilisé pour perturber l'équilibre du système de spins. Quand \vec{B}_1 oscille à la fréquence de Larmor, condition de résonance, l'aimantation nucléaire précessionne autour de la direction de \vec{B}_1 (Figure 1.20). L'angle α de précession varie au cours du temps selon l'Équation 1.19 :

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \quad (1.19)$$

où t_p est la durée de l'application du champ de radiofréquence. La durée de l'application du champ de radiofréquence est de l'ordre de quelques microsecondes, d'où le terme impulsion.

Deux impulsions sont couramment utilisées en RMN : impulsion d'angle $\pi/2$ (90°) et impulsion d'angle π (180°). Une impulsion de 90° amène l'aimantation macroscopique dans le plan transverse et crée une cohérence de phase i.e. juste après l'impulsion, tous les spins nucléaires commencent leur précession autour \vec{B}_0 avec la même phase.

La détection du signal s'effectuant grâce à une bobine placée selon l'axe OY, l'intensité du signal RMN est donc maximale après une impulsion de 90°. En revanche, une impulsion 180° inverse l'orientation de l'aimantation et ne donne lieu à aucun signal.

4.1.3. Mouvement de l'aimantation macroscopique : Équations de Bloch

Le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire s'effectue par un mouvement dit de précession-relaxation (Figure 1.22).

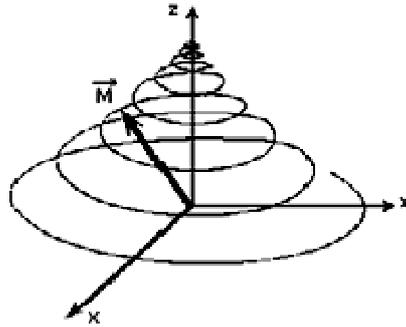


Figure 1.22 : Mouvement de précession-relaxation de l'aimantation magnétique.

Selon Bloch (1946), l'aimantation s'éteint dans le plan XOY selon une cinétique de la forme :

$$M_{xy} = M_o \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1.20)$$

T_2 est le temps de relaxation transverse ou temps de relaxation spin-spin. Cette relaxation est modulée par les interactions entre spins (transfert mutuel d'énergie entre les spins) qui entraîne une perte de la cohérence ou le déphasage dans leur mouvement de précession, et par conséquent la décroissance de l'aimantation transverse à la vitesse $R_2 = 1/T_2$.

L'aimantation nucléaire se rétablit progressivement selon l'axe OZ selon une cinétique de la forme :

$$M_z = M_o \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right] \quad (1.21)$$

T_1 est le temps de relaxation longitudinal ou le temps de relaxation spin-réseau. C'est la constante de temps décrivant le rétablissement de l'aimantation macroscopique le long de l'axe Z (direction du champ statique \vec{B}_o). Cette relaxation longitudinale s'accompagne d'un

transfert d'énergie des spins excités vers leur environnement ou le réseau, ce qui se fait à la vitesse $R_1=1/T_1$. Il faut noter que dans tous les cas : $T_2 \leq T_1$.

4.1.4. Mécanismes de relaxation

Les principaux mécanismes à l'origine de la relaxation nucléaire sont (Gillies, 1991, Blümich, 2004) :

- l'interaction dipôle-dipôle homonucléaire et hétéronucléaire analogue à celle entre deux barreaux magnétiques ;
- l'interaction avec les électrons non appariés d'espèces telles que les impuretés paramagnétiques. Le champ magnétique local résulte de changements du moment cinétique rotationnel de la molécule en interaction avec les électrons non appariés. L'intensité de ce type d'interaction est considérable à cause du fort moment magnétique de l'électron ;
- l'interaction quadrupolaire, qui concerne uniquement les spins $> 1/2$. La relaxation est causée par l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire électrique des noyaux de spin $> 1/2$ avec des champs électriques variables créés par des réorientations moléculaires.

L'interaction dipôle-dipôle est le mécanisme le plus important pour des spins $1/2$. La présence d'espèces paramagnétiques tels que les ions Fe^{3+} peut cependant largement modifier les temps de relaxation (Godefroy *et al.*, 2001 ; Valckenborg *et al.*, 2001). Les ciments gris en sont très riches et cet effet joue un rôle non négligeable dans ce type de matériaux.

Les mouvements moléculaires responsables de la relaxation peuvent être décrits par un paramètre unique : le temps de corrélation τ_c . Nous pouvons le considérer comme l'intervalle de temps qui sépare deux réorientations de la particule étudiée.

Le temps de corrélation dépend du type de mouvement (translation, rotation), de la forme et du volume de la molécule. Pour exemple, les molécules de masse molaire < 100 ont un τ_c de l'ordre 10^{-12} - 10^{-13} s alors que les macromolécules peuvent avoir des $\tau_c = 10^{-8}$ s. La Figure 1.23 montre l'influence du temps de corrélation sur les temps de relaxation T_1 , T_2 .

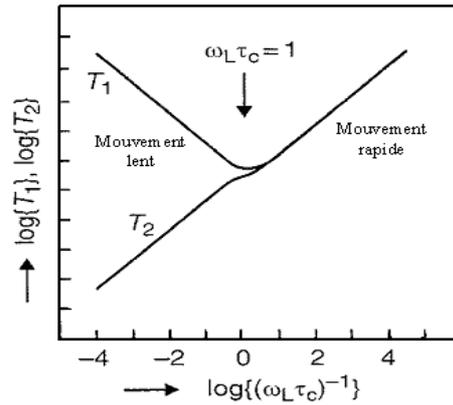


Figure 1.23 : Influence du temps de corrélation τ_c sur les temps de relaxation T_1 , T_2 . (adaptée de Blümich, 2000).

La relaxation RMN permet donc d'obtenir des informations sur la dynamique moléculaire. La relaxation spin-spin étant plus particulièrement sensible aux mouvements moléculaires, c'est elle qui sera utilisée au cours de ce travail.

4.1.5 Mesure du temps de relaxation spin-spin T_2

a) Signal d'induction libre (FID)

Dans un champ magnétique parfaitement homogène, on peut avoir accès directement au temps de relaxation T_2 à partir du FID (Figure 1.24).

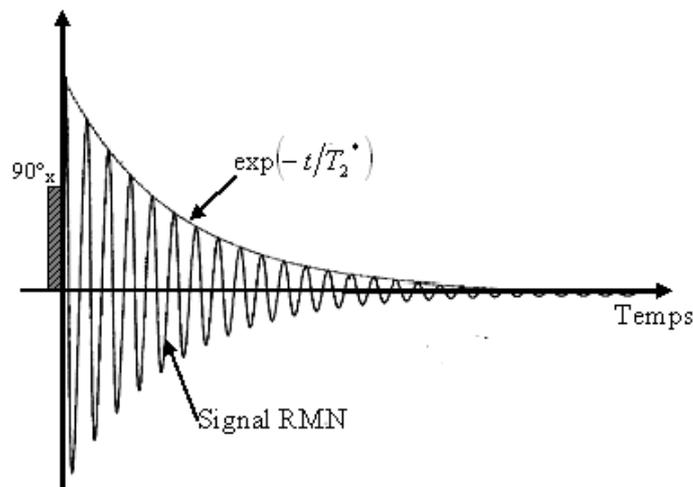


Figure 1.24 : Signal d'induction libre FID

Le champ B_0 n'est cependant pas en réalité uniforme dans un échantillon RMN. La fréquence de résonance des spins nucléaires varie donc avec leur position. La décroissance du signal d'induction libre FID n'est plus gouvernée dans ce cas seulement par le phénomène de

relaxation exponentiel des protons, mais surtout par des différences entre les fréquences de Larmor des noyaux qui les amènent à perdre très rapidement leur cohérence de phase. Les temps de relaxation mesurés sont des temps apparents (T_2^*) (Équation 1.22):

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2inh}} \quad (1.22)$$

où T_{2inh} représente l'inhomogénéité du champ magnétique.

Pour mesurer les temps de relaxation intrinsèques des systèmes, il faut donc s'affranchir de l'inhomogénéité du champ. Dans ce but nous pouvons utiliser des séquences d'écho.

b) Séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

La séquence d'échos de spins CPMG consiste à appliquer, après une impulsion de 90° , un train d'impulsions de 180° à des intervalles de temps réguliers (Figure 1.25). Un écho peut être défini comme un signal qui disparaît progressivement dans le temps et qui est régénéré après quelques temps.

$$(90^\circ)_x - (\tau - (180^\circ)_y - \tau - echo)_n \quad (1.23)$$

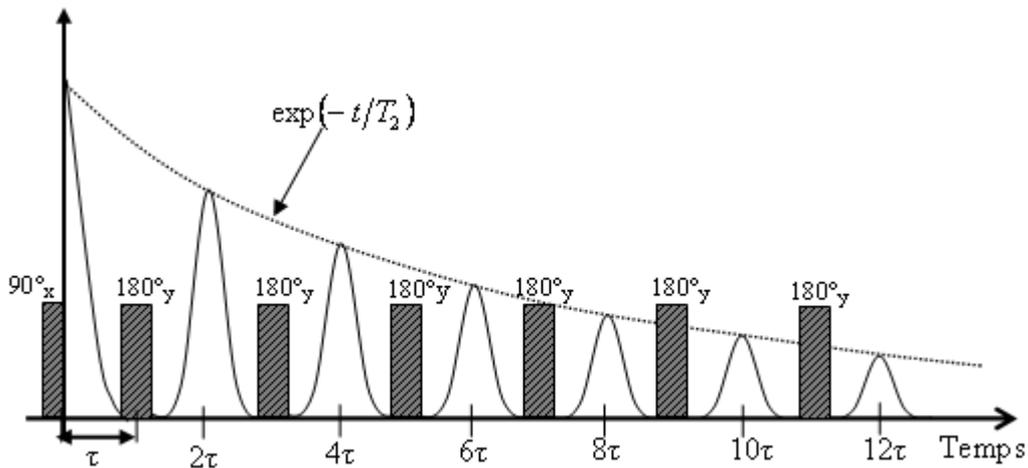


Figure 1.25 : Séquence d'échos de spins CPMG

La rapide refocalisation atténue l'effet de la diffusion moléculaire entre les différentes régions du champ magnétique inhomogène. Cette séquence sera utilisée au cours de notre étude.

4.2. Application de la relaxation RMN à la caractérisation de matériaux poreux

L'application de la relaxation RMN à l'étude des milieux poreux est basée sur la différence entre la vitesse de relaxation transverse ou longitudinale des molécules à l'interface solide-liquide et des molécules dans le corps du fluide "bulk" (D'Orazio *et al.* 1990 ; Mendelson *et al.*, 1994). Un liquide confiné dans un pore peut donc être considéré comme constitué de deux phases caractérisées chacune par des temps de relaxation différents :

- une phase de volume (bulk), de temps de relaxation $T_{1,2,volume}$;
- une phase de surface, de temps de relaxation $T_{1,2,surface}$ plus court que le premier.

Dans la représentation schématique présentée par McCall *et al.*, (1991), chaque pore est défini par un volume V et une surface A (Figure 1.26). S est la coupe surfacique des connections inter-pores, l la distance entre les centres des pores adjacents et $a = V/A$.

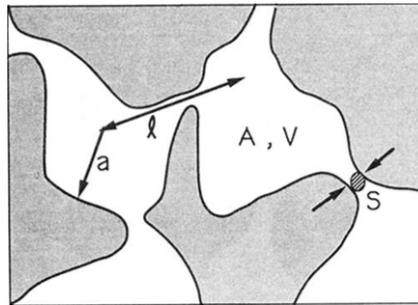


Figure 1.26 : Représentation schématique d'un espace poreux (McCall *et al.*, 1991).

Le comportement de l'aimantation au cours d'une expérience RMN selon McCall *et al.* (1991) est contrôlé par quatre termes :

- $w_B = 1/T_{1,2B}$, vitesse de relaxation dans la phase de volume, propriété intrinsèque du liquide saturant le pore ;
- $w_\rho = \rho_{1,2}/a$, vitesse de relaxation dans la phase de surface ($\rho_{1,2}$, la relaxivité de surface, caractérise l'intensité de l'influence de la matrice sur la relaxation des molécules en interaction directe avec la surface) ;
- $w_D = D/a^2$, vitesse de diffusion moléculaire à l'interface fluide/matrice (D est le coefficient de diffusion du liquide confiné dans l'espace poreux) ;
- $w_c = SD/l$, vitesse de diffusion moléculaire entre les pores ($w_c < w_D$).

Brownstein et Tarr (1979) ont étudié l'évolution de l'aimantation dans le cas de pores isolés ($w_C = 0$). Ils ont décrit l'évolution dans deux régimes limites :

- régime limite de diffusion lente $w_\rho \gg 10w_D$, et
- régime limite de diffusion rapide $w_\rho \ll w_D$.

Dans le cas du régime de diffusion rapide, les molécules du liquide confiné dans le pore obéissent à un mécanisme d'échange rapide entre le corps du liquide et la surface. L'aimantation est dans ce cas pratiquement uniforme à travers le pore et un seul temps de relaxation est alors mesuré. Ce temps est la somme de la contribution de la relaxation de volume et de la relaxation de surface (Équation 1.25) (Godefroy *et al.*, 2001 ; McDonald *et al.*, 2007) :

$$\frac{1}{T_{1,2mes}} = \frac{1}{T_{1,2volume}} + \frac{\lambda A}{V} \frac{1}{T_{1,2surface}} \quad (1.24)$$

$T_{1,2mes}$ est le temps de relaxation spin-réseau ou spin-spin mesuré, λ est l'épaisseur de la couche de molécules adsorbées à la surface. Il existe ainsi une corrélation entre le temps de relaxation $T_{1,2}$ d'un liquide dans un pore et la taille du pore ($\frac{A}{V}$). Le modèle de diffusion rapide a été largement vérifié dans les ciments blancs (Bhattacharja *et al.*, 1993, Halperin *et al.*, 1994, Philippot *et al.*, 1998) et le bois (Xu *et al.*, 1996 ; Andreasson *et al.*, 2003).

4.3. Traitement mathématique du signal et distribution de la taille des pores

Un matériau poreux peut contenir en son sein des pores de taille couvrant plusieurs ordres de grandeurs du nanomètre au millimètre. La pâte de ciment durcie en est un exemple typique (cf. Paragraphe 1.3). Le signal de relaxation RMN du matériau comporte dans ce cas une distribution de temps de relaxation. Plusieurs modèles ont été proposés pour décomposer mathématiquement un tel signal. Dans le modèle d'exponentiel élargi, le signal RMN est analysé à partir de l'Équation 1.25 (Peyron *et al.*, 1996 ; Nestlé, 2004):

$$M(t) = M_0 \exp [-(t/\tilde{T})]^\beta \quad (1.25)$$

Le paramètre β est proche de 1 pour une décroissance exponentielle. Le caractère non exponentiel de la décroissance de l'aimantation augmente quand β s'écarte de 1.

Le signal de relaxation du matériau poreux peut aussi être considéré comme étant une somme discrète de fonctions exponentielles décroissantes (Équation 1.26) :

$$M(t) = \sum_i M_i \exp\left(-\frac{t}{T_{1,2i}}\right) \quad (1.26)$$

où $T_{1,2i}$ est le temps de relaxation du $i^{\text{ème}}$ système de spins de même environnement et M_i l'aimantation macroscopique correspondante. Différentes méthodes dites d'inversion sont disponibles pour le traitement mathématique du signal selon ce modèle : MINUIT, IDENT (Borgia *et al.*, 1994).

Le signal RMN est représenté dans un troisième modèle par une distribution continue de temps de relaxation (Équation 1.27) :

$$M(t) = M_o \int S(T_i) \exp\left(-\frac{t}{T_i}\right) dT_i + \varepsilon_k \quad (1.27)$$

où $S(T_i)dT_i$ représente la densité de spins nucléaires ayant un temps de relaxation compris dans l'intervalle de $[T_i, T_i + dT_i]$, ε_k est le bruit associé à la mesure. La fonction de distribution de temps de relaxation $S(T_i)$ est déterminée par une transformée de Laplace inverse, réalisée par des programmes tels que CONTIN ou UPEN "Uniform-Penalty Inversion". Le signal normalisé mesuré à un instant t_k est représenté par l'Équation 1.28 :

$$y(t) = \int_{T_{i,\min}}^{T_{i,\max}} S(T_i) \exp\left(-\frac{t}{T_i}\right) dT_i + \varepsilon_k \quad (1.28)$$

Pour un niveau de bruit même faible, il existe un large ensemble de solutions $S(T_i)$. Le programme CONTIN, couramment utilisé, tente de sélectionner parmi les solutions celle qui représente le mieux les données sans bruit. La méthode CONTIN a été validée pour des simulations comportant jusqu'à cinq composantes de relaxation y compris des composantes de faible poids (poids inférieur à 4 %) (Borgia *et al.*, 1994 ; Labbé, 2002). C'est cette méthode qui sera utilisée dans cette étude.

Chapitre 2

Application de la relaxométrie RMN du proton à l'étude de l'hydratation des CBC

Lors de l'élaboration de composites bois/ciment on peut avoir à résoudre deux types de problèmes : d'une part, un problème d'incompatibilité chimique entre la matière végétale et le ciment, et d'autre part, un problème d'instabilité dimensionnelle lié à l'absorption d'eau par la matière végétale. De nombreux traitements visant à réduire l'hydrophilie du bois ont d'ailleurs été proposés afin d'améliorer les propriétés des composites. Cependant, les méthodes de caractérisation traditionnelles (calorimétrie, tests mécaniques) apportent peu d'informations sur ces phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire.

Dans ce contexte, une nouvelle approche de caractérisation des composites bois/ciment a été développée au cours de ce travail, à partir de la relaxation RMN spin-spin T_2 du proton. Cette technique non destructive va nous renseigner sur l'avancement chimique de l'hydratation du ciment ainsi que sur les transferts d'eau entre fibres et matrice pendant la prise. Elle présente également l'avantage d'être applicable à tous les stades de la vie du matériau (étude de la phase d'hydratation ou bien du matériau durci).

D'autres techniques d'analyse plus classiques, notamment la calorimétrie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la chromatographie liquide haute performance (HPLC), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS), ont également été utilisées pour compléter cette étude.

Dans un travail préliminaire, l'hydratation du ciment seul (CEMI 52,5N) ainsi que l'impact du milieu cimentaire sur la matière végétale ont été étudiés. L'étude de l'hydratation des composites bois/ciment à proprement parler, a été réalisée dans un deuxième temps.

1. Étude préliminaire

1. 1. Étude de l'hydratation du ciment seul

1.1.1. Suivi de l'hydratation du ciment par relaxométrie RMN

La pâte de ciment préparée avec un rapport eau/ciment $e/c = 0,5$ (pâte P1) a été continûment analysée au cours de l'hydratation. La distribution des T_2 obtenue à différents stades de l'hydratation est présentée à la Figure 2.1, la première mesure ayant été effectuée 30 min après le gâchage. Pour des raisons de clarté, les spectres ont été repartis sur deux graphes.

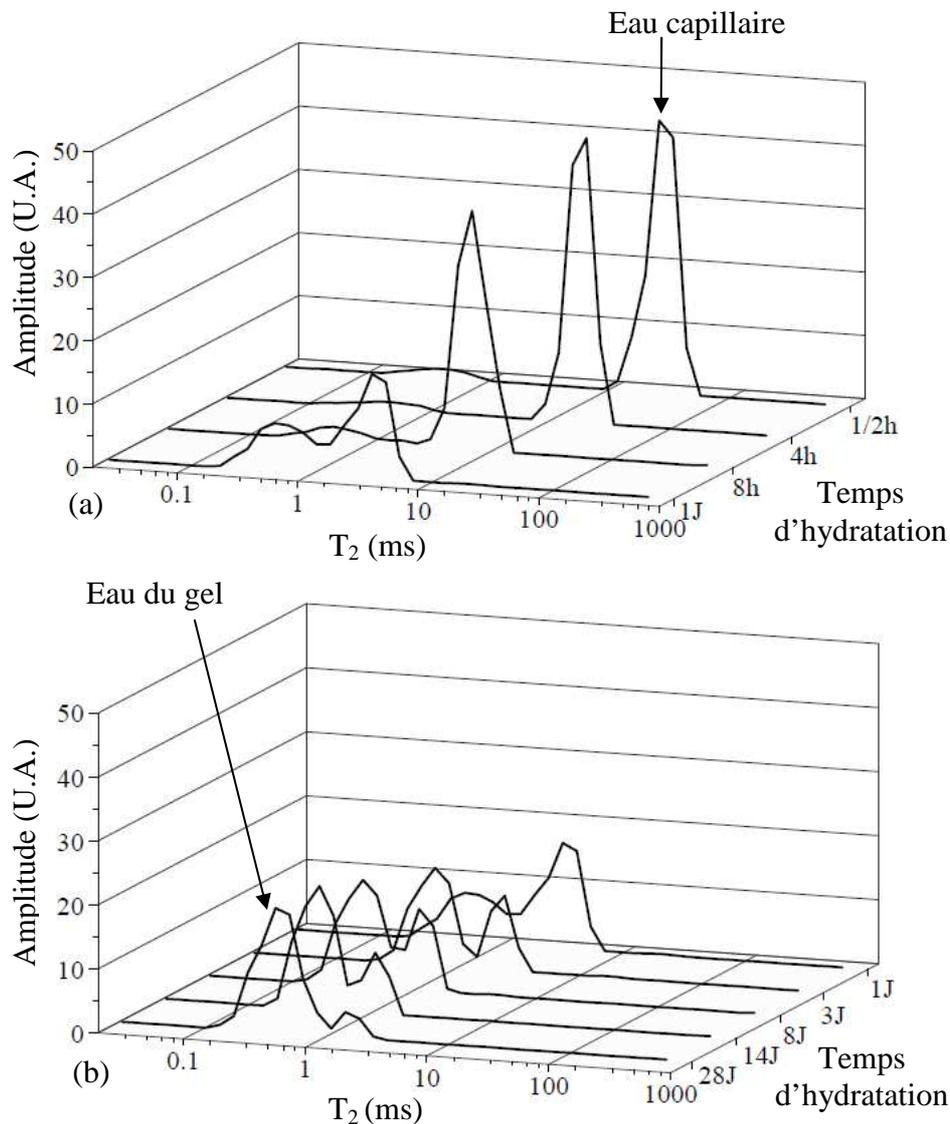


Figure 2.1 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la pâte de ciment de rapport $e/c = 0,5$ (Pâte P1) au cours de l'hydratation [a, b]. Un comportement similaire a été obtenu sur six échantillons de pâte P1.

La pâte P1 présente deux composantes de temps T_2 à tous les stades de l'hydratation, la position et l'amplitude des deux pics variant avec le temps. Ces deux pics ont été attribués à l'eau dans les pores du gel (T_2 courts) et à l'eau dans les pores capillaires (T_2 longs) (Bhattacharja *et al.*, 1993 ; Halperin *et al.*, 1994 ; Jehng *et al.*, 1996 ; Pel *et al.*, 1998 ; Gorce and Milestone, 2007).

L'aire sous les pics (intensité des pics) est proportionnelle à la population de chaque type d'eau dans le ciment. La position des pics, quant à elle, dépend de la mobilité des protons et de leur environnement. Quand la mobilité des protons ou la taille du milieu de confinement augmente, T_2 augmente. À noter que les protons de la phase solide (eau de constitution) ne sont pas détectés par la méthode. En effet, lorsque la séquence CPMG est appliquée avec un temps 2τ entre les échos suffisamment long ($2\tau = 200 \mu\text{s}$), les protons de la phase solide relaxent à des temps T_2 trop courts pour être détectables (de l'ordre de $20\mu\text{s}$) (Bohris *et al.*, 1998 ; Gussoni *et al.*, 2004). Les conditions expérimentales ne permettent donc de mesurer que la phase liquide (eau évaporable).

L'eau évaporable étant contenue dans les pores du matériau, les spectres vont nous renseigner sur l'évolution de la microstructure. Le modèle d'échange biphasique rapide appliqué au ciment blanc montre en effet qu'il existe une corrélation entre le temps de relaxation T_2 de l'eau contenue dans un certain type de pore, et la taille de ce pore $\left(\frac{S}{V}\right)$ (cf. Chapitre 1, Paragraphe 4.2).

Après 30 min d'hydratation, le ciment est essentiellement constitué d'eau capillaire, la pâte s'apparentant encore à une suspension de grains de ciment dans la phase aqueuse. Le pic de l'eau capillaire apparaît vers 15,3 ms-43,9 ms ; son intensité représente 97 % du signal. Au cours du temps, ce pic est déplacé progressivement vers les temps T_2 courts, alors que son intensité décroît. Ce résultat s'explique par deux processus ayant lieu simultanément : d'une part, la transformation progressive de l'eau capillaire (très mobile) en hydrates (*C-S-H*, ettringite, portlandite) et en eau du gel de *C-S-H*, et d'autre part, la réduction des espaces intergranulaires à mesure que le ciment durcit. L'eau capillaire se trouve alors de plus en plus confinée. Après 28 jours d'hydratation, le pic de l'eau capillaire apparaît vers 1,09-1,85 ms et ne représente plus que 7 % du signal initial.

Le pic très large et de faible intensité détecté vers 1 ms après 30 min d'hydratation, correspond probablement à l'eau du gel initial formé par les premiers hydrates (cf. Chapitre 1, Paragraphe 1.2.1.2). Le déplacement de ce pic est peu perceptible au cours de l'hydratation

alors que son intensité croît de manière significative. L'augmentation de l'intensité a été associée à la formation des *C-S-H* (cf. Chapitre1, Équation 1.2). On peut rappeler que ce gel contient des pores de taille nanométrique, qui s'emplissent d'une partie de l'eau de gâchage (Figures 1.7 et 1.8). Cette eau, fortement liée à la surface des particules de *C-S-H*, ne participe pas aux réactions d'hydratation du ciment. Après 28 jours d'hydratation, l'eau du gel représente 61 % du signal initial.

La teneur en eau évaporable dans le matériau peut être déterminée à chaque instant à partir de la somme des intensités des pics de la distribution de T_2 , la somme des aires sous les pics étant en principe égale à l'amplitude du signal RMN. Elle a été exprimée en pourcentage par rapport à la teneur en eau initiale, évaluée par l'aire totale des pics 30 min après le gâchage. L'évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation du ciment est présentée à la Figure 2.2.

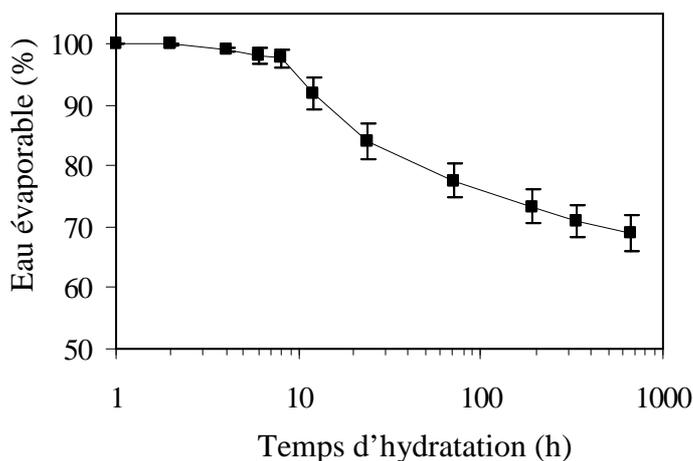


Figure 2.2 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation du ciment (pâte P1 ; $e/c = 0,5$). Ces résultats sont les valeurs moyennes de six répétitions.

La teneur en eau évaporable est constante pendant les deux premières heures, correspondant à la période dormante du ciment. Elle décroît ensuite au cours du temps indiquant la transformation progressive de l'eau évaporable en eau de constitution non observable.

1.1.2. Comparaison entre le suivi RMN et le suivi calorimétrique

Le suivi calorimétrique est une méthode classiquement utilisée pour étudier l'influence de la matière végétale sur le processus d'hydratation du ciment (cf. Chapitre1, Paragraphe 3.1.1). Nous avons comparé les résultats obtenus par cette méthode traditionnelle aux résultats RMN. L'évolution de la température mesurée par calorimétrie et l'évolution des teneurs en eau évaporable, eau capillaire et eau du gel évaluées par RMN, sont présentés

Figure 2.3-a. L'évolution du temps de relaxation T_2 de l'eau capillaire au cours de l'hydratation est présentée, Figure 2.3-b. À noter que l'évolution du T_2 de l'eau du gel est trop peu significative pour être interprétée et ne sera pas discutée.

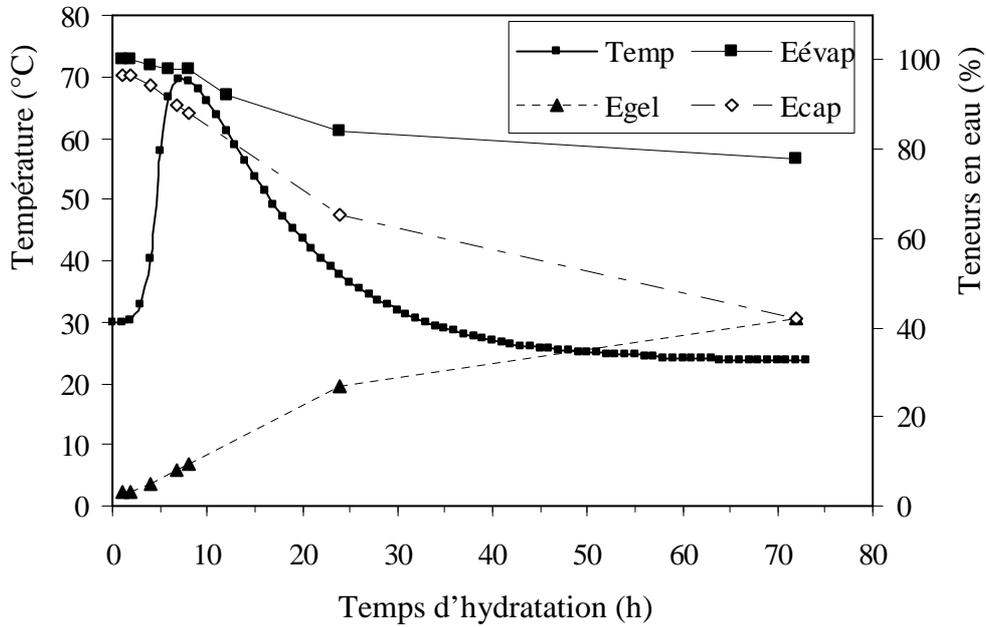


Figure 2.3-a : Comparaison entre l'évolution de la température et l'évolution des teneurs en eau évaporable, eau capillaire et eau du gel évaluées par RMN.

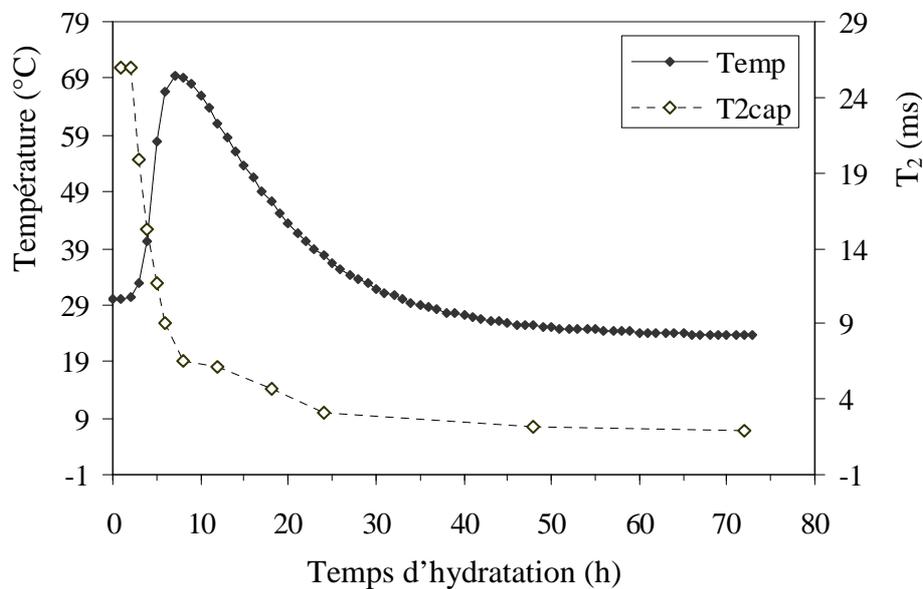


Figure 2.3-b : Comparaison entre l'évolution de la température et l'évolution du temps T_2 de l'eau capillaire de la pâte P1 au cours de l'hydratation (T_2 = Temps de relaxation correspondant au maximum du pic).

Aucune évolution notable n'a été observée durant les deux premières heures de l'hydratation, que ce soit au niveau de la température, des différents teneurs en eau dans la pâte, ou du temps de relaxation T_2 . Comme mentionné précédemment, cette phase correspond à la période dormante du ciment. Au cours de la période d'accélération (Période III, entre 4 et 8 h), la température de la pâte augmente rapidement alors que le temps de relaxation T_2 de l'eau capillaire diminue considérablement, indiquant une très forte diminution de la taille des pores capillaires pendant cette période. La consommation en eau évaporable reste cependant limitée, la plus grande partie des hydrates se formant entre 8 et 24 h.

La température maximale d'hydratation a été atteinte au bout de 8 h, instant marquant en pratique le début de la période de décélération (Période IV, Figures 1.3 et 1.4). Cependant, même si la décroissance des T_2 de l'eau capillaire est beaucoup plus lente à partir de ce moment (la taille des pores diminue faiblement), la teneur en eau évaporable baisse considérablement. La période de décélération décrite par la méthode calorimétrique correspond donc paradoxalement à une période où la formation des hydrates est plus importante. L'accélération de la consommation d'eau évaporable peut s'expliquer par la formation de produits d'hydratation plus denses, comme cela a été observé par Holly et al. (2007) après 7,5 h d'hydratation.

Après 24 h, la température continue de baisser lentement vers la température ambiante et le T_2 de l'eau capillaire devient presque constant. La teneur en eau évaporable évolue alors très peu (elle diminue lentement) alors que la teneur en eau capillaire diminue plus fortement et la teneur en eau du gel augmente.

1.1.3. Influence du rapport e/c

L'influence du rapport e/c sur la distribution de T_2 au cours de l'hydratation a alors été évaluée. Des pâtes de ciment préparées avec des rapports e/c de 0,3 et 0,8 ont été analysées au cours du temps. Ces pâtes ont été désignées P2 ($e/c = 0,3$) et P3 ($e/c = 0,8$).

La distribution des T_2 de l'eau dans les pâtes de ciment, 30 min après le gâchage, est présentée à la Figure 2.4. Deux pics ont été détectés, quelle que soit la teneur en eau. La position du pic de l'eau du gel varie peu avec le rapport e/c contrairement à celle du pic de l'eau capillaire qui est déplacé vers les T_2 longs lorsque e/c augmente. Ce phénomène a été attribué à l'augmentation de la taille des espaces entre les grains de ciment aux grandes teneurs en eau. Une corrélation similaire entre les temps de relaxation T_1 de l'eau capillaire et le rapport e/c a déjà été observée (Fauré & Rodts, 2008).

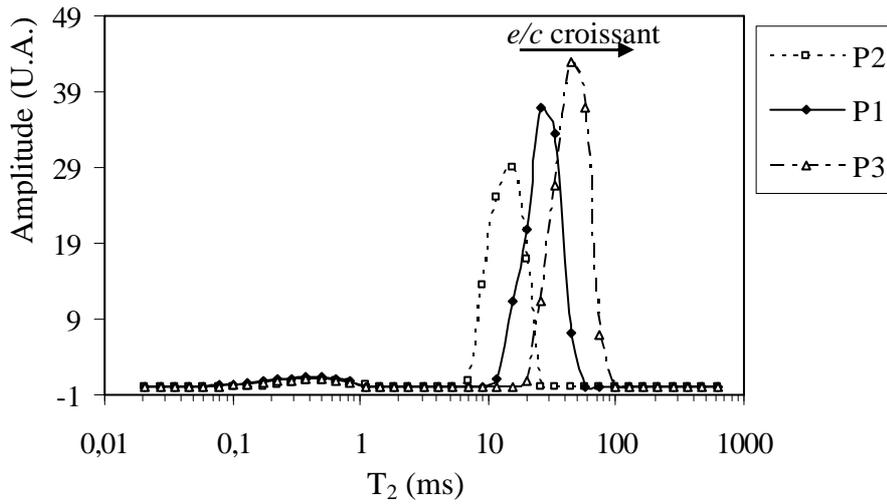


Figure 2.4 : Distribution des temps de relaxation T_2 des pâtes P1 ($e/c = 0,5$), P2 ($e/c = 0,3$) et P3 ($e/c = 0,8$) à l'instant initial (30 min après le gâchage).

Les distributions des T_2 aux différents stades de l'hydratation, des pâtes P2 et P3, sont présentées Figures 2.5 et 2.6. L'évolution de la teneur en eau correspondante est présentée Figure 2.7.

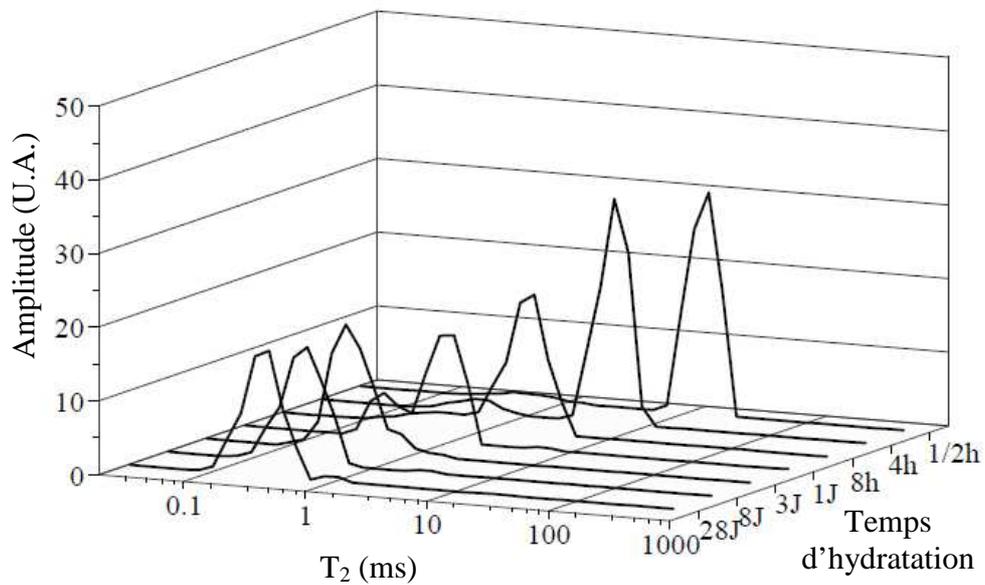


Figure 2.5 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la pâte P2 ($e/c = 0,3$) au cours de l'hydratation.

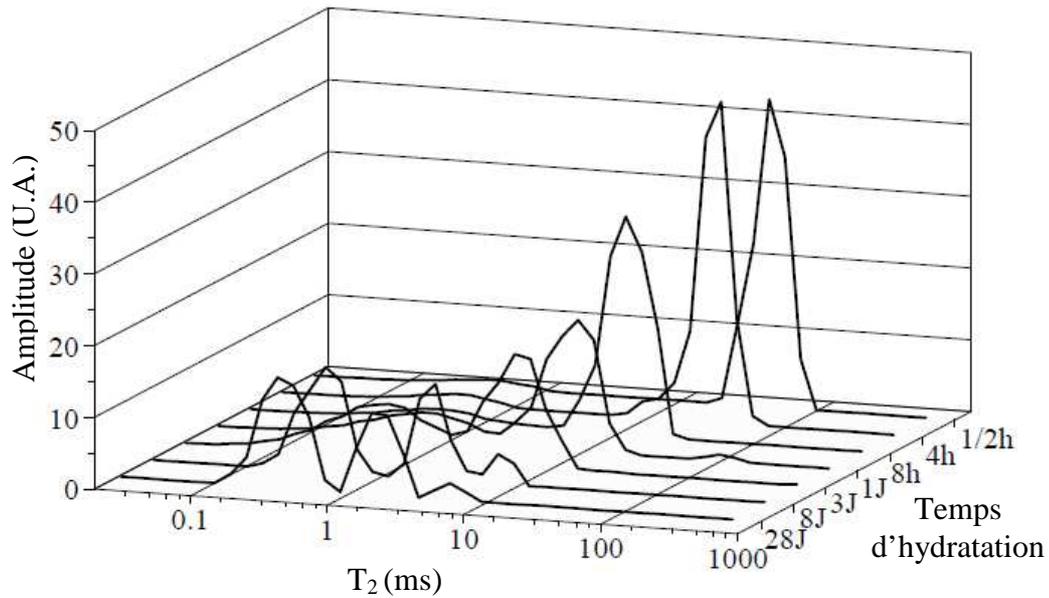


Figure 2.6 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la pâte P3 ($e/c = 0,8$) au cours de l'hydratation.

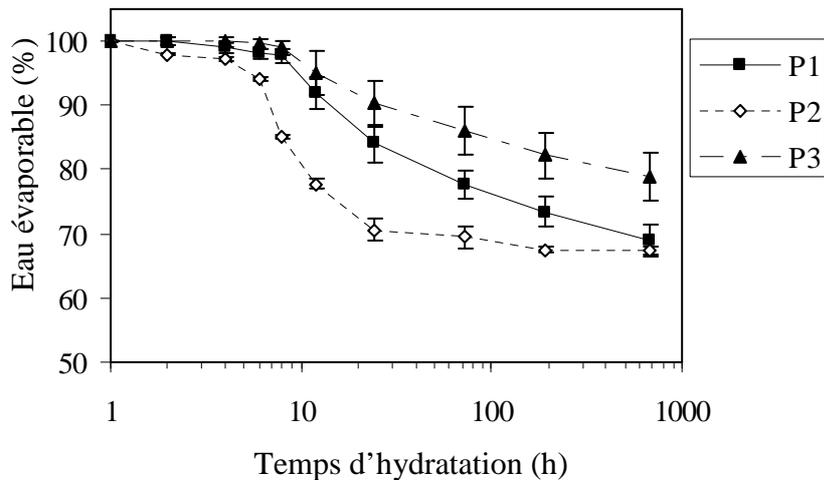


Figure 2.7 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation des pâtes P1 ($e/c=0,5$), P2 ($e/c=0,3$) et P3 ($e/c=0,8$). Ces résultats sont les valeurs moyennes de trois échantillons.

On constate que l'allure générale des spectres change avec le rapport e/c . Lorsque le rapport e/c est diminué par rapport à P1, le pic de l'eau capillaire n'est pratiquement plus visible après 3 jours d'hydratation, indiquant que la quasi-totalité de l'eau capillaire a été consommée pour former l'eau de constitution (non observable) et l'eau du gel ($T_2 = 0,132 - 0,643$ ms). Ce résultat est en accord avec la littérature : lorsque le rapport $e/c < 0,42$ l'hydratation du ciment est incomplète et conduit généralement à des systèmes dépourvus

d'eau capillaire (Jensen & Hansen, 2001). On voit Figure 2.7, que la formation des hydrates dans la pâte P2 s'arrête prématurément après 1 jour (pas de diminution significative de la teneur en eau évaporable après 1 jour).

Par contre, lorsque le rapport e/c est augmenté par rapport à P1 ($e/c = 0,8$), on observe trois pics à partir du 8^{ème} jour, l'eau capillaire semblant exister sous deux formes, plus ou moins mobiles, à 1,09-2,41 ms et 4,08-6,92 ms. La présence de ces deux types d'eau pourrait s'expliquer par le phénomène de ressuage, observé lorsque le rapport e/c est important (Neville, 2000) : la remontée d'une partie de l'eau de gâchage vers la surface de l'échantillon pourrait conduire dans cette zone à la formation de gros pores capillaires après la prise.

De manière générale, on note un accroissement de la porosité capillaire du ciment durci (après 28 jours) lorsque le rapport e/c augmente.

1.2. Étude relaxométrique de l'impact du milieu cimentaire sur les fibres de bois

1.2.1. Distribution de l'eau dans le bois

Deux domaines d'humidité sont en général distingués dans le bois : en dessous et au dessus du point de saturation des fibres (PSF), la teneur en eau au PSF étant environ de 30 %, quel que soit le type de bois (cf. Chapitre 1, Paragraphe 2.6.). Les échantillons de bois contenant des teneurs en eau en dessous du PSF ont été obtenus en conditionnant la sciure de bois sèche dans des enceintes à 25°C, dont l'humidité relative (HR) est contrôlée par des solutions salines saturées. Pour obtenir des teneurs en eau au dessus du PSF, la sciure de bois préalablement équilibrée à 100 % HR est introduite dans le tube RMN et la quantité d'eau nécessaire pour atteindre la teneur en eau souhaitée y est directement ajoutée.

La distribution des T_2 de l'eau dans la sciure d'*Eucalyptus saligna*, en dessous et au dessus du PSF, est présentée à la Figure 2.8.

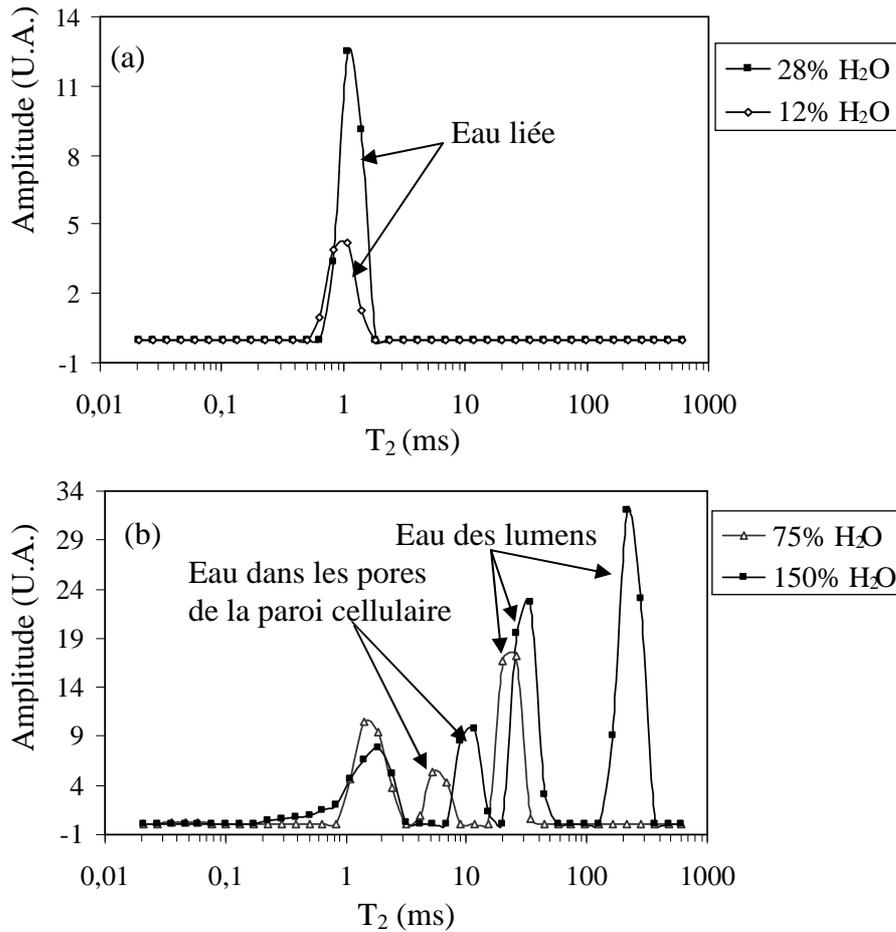


Figure 2.8 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la sciure d'*Eucalyptus saligna* extraite en fonction de sa teneur en eau : (a) au dessous du PSF et (b) au dessus du PSF.

Un seul pic, entre 0,837-1,42 ms, est observé en dessous du PSF. Ce pic est attribué à l'eau liée dans le bois (Araujo *et al.*, 1992 ; Xu *et al.*, 1995 ; Labbé *et al.*, 2002 ; Felby *et al.*, 2008). Par contre, plusieurs pics sont observés au dessus du PSF : trois pics lorsque la teneur en eau est de 75 % et quatre pics lorsqu'elle est de 150 %. Dans tous les cas, le premier pic vers 0,837-2,41 ms correspond à l'eau liée à la phase solide. Les autres pics sont associés à la relaxation des protons de l'eau libre confinée dans les pores du bois (Araujo *et al.*, 1992 ; Labbé *et al.*, 2002 ; Felby *et al.*, 2008). Partant du principe qu'il existe une corrélation linéaire entre la taille des pores et le temps de relaxation T_2 (modèle d'échange biphasique rapide), on peut en déduire qu'*Eucalyptus saligna* est constitué en moyenne de trois types de pores : le pic vers 4,08-6,92 ms a été associé aux pores présents dans les parois cellulaires du bois ; le deuxième vers 19,9- 43,7 ms et le troisième vers 164-279 ms aux pores constitués par les lumens (Topgaard & Söderman, 2002).

À noter que des résultats similaires ont été observés avec la sciure d'*Afzelia bipendensis* (Doussié) extraite. La Figure 2.9 montre, pour exemple, la distribution des T_2 de l'eau dans la sciure d'*Afzelia bipendensis* (Doussié) contenant 150 % d'eau. Cette distribution donne une image globale de la microstructure de ce bois.

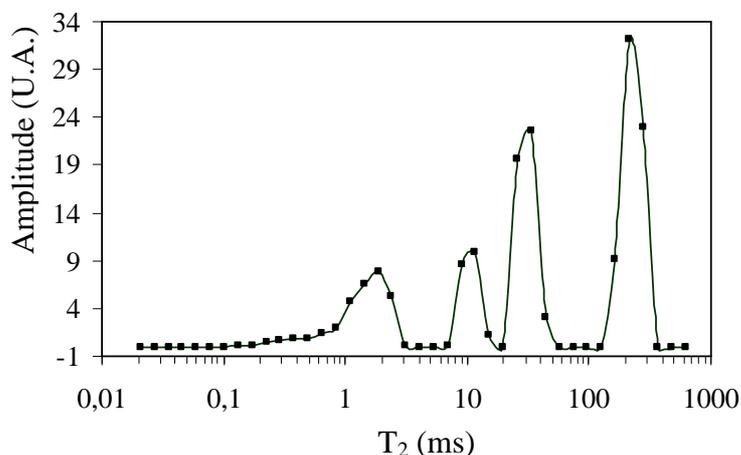


Figure 2.9 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la sciure d'*Afzelia bipendensis* (Doussié), pour une teneur en eau de 150 %.

La différence entre *Eucalyptus saligna* et *Afzelia bipendensis* (Doussié) se situe au niveau de l'eau libre présente dans les lumens. Le 4^{ème} pic apparaît vers 74-126 ms dans *Afzelia bipendensis* (Doussié), alors qu'il est compris entre 164-279 ms dans *Eucalyptus saligna*. Ce résultat suggère, l'existence de plus gros lumens dans *Eucalyptus saligna*, si l'on admet que la valeur de la relaxivité de surface ρ_2 varie peu d'un bois à l'autre.

1.2.2. Impact de la matrice sur les fibres de bois

Les échanges chimiques entre la pâte de ciment fortement alcaline ($\text{pH} > 12$) et la matière lignocellulosique, sont susceptibles d'engendrer la dégradation et la minéralisation de cette dernière (Tolêdo Filho *et al.*, 2000 et 2003 ; Govin *et al.*, 2004). L'influence sur le bois, d'une solution alcaline simulant le milieu confiné dans la matrice cimentaire, a donc été étudiée. La composition de la solution alcaline utilisée est donnée dans le Tableau 2.1. Seule la sciure d'*Eucalyptus saligna* extraite a été étudiée (temps de contact avec la sciure = 24 h).

Tableau 2.1 : Composition de la solution alcaline simulant le milieu cimentaire (pH = 13,3 à 22,5 °C)

<i>NaOH</i>	<i>KOH</i>	<i>Ca(OH)₂</i>
2,4 g/L (0,06 mol/L)	19,6 g/L (0,35 mol/L)	2 g/L (0,027 mol/L)

On note une augmentation du PSF après le traitement en milieu alcalin : il passe de $30,9 \pm 0,6$ % dans la sciure non traitée à $40,2 \pm 1,2$ % dans la sciure traitée. Une modification de la distribution des T_2 de l'eau du bois est également observée. Cette distribution est présentée Figure 2.10, pour un bois contenant 75 % d'eau.

Après le traitement alcalin, seuls deux pics, quasiment de même intensité, sont observés (à 5,3-9,0 ms et 15,3-43,9 ms). Le pic de l'eau liée s'est en fait déplacé vers les T_2 longs et se superpose au pic initialement observé vers 4,08-6,92 ms. Un tel phénomène pourrait s'expliquer par l'ionisation partielle, en milieu alcalin, des groupes acides présents dans les hémicelluloses ou des phénols de la lignine.

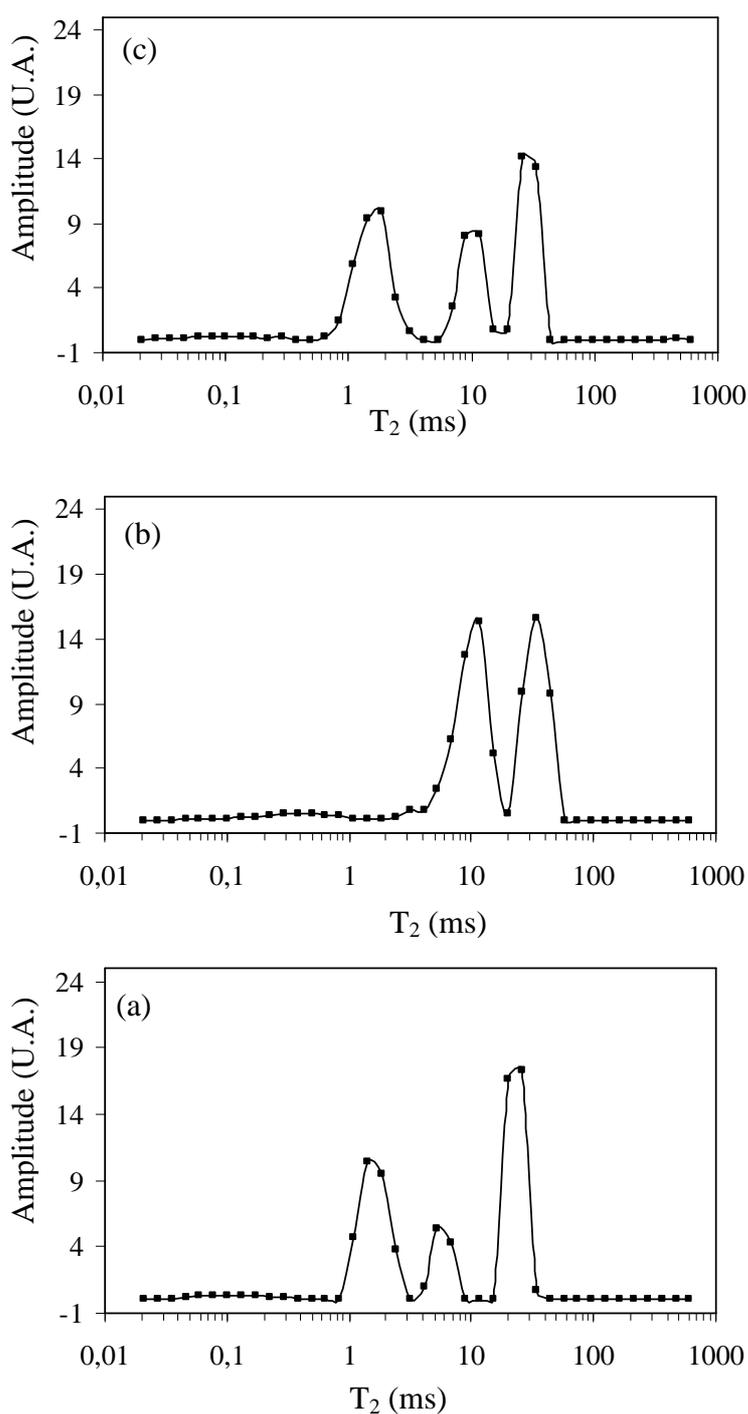


Figure 2.10: Distribution des temps de relaxation T_2 de la sciure d'*Eucalyptus saligna* extraite, pour une teneur en eau de 75 % : (a) avant le traitement alcalin ; (b) après le traitement alcalin ; (c) après le traitement alcalin suivi d'un lavage acide chlorhydrique.

Pour vérifier cette hypothèse, la sciure traitée en milieu alcalin a été neutralisée par rinçage en milieu acide (pH = 2,75), puis à nouveau analysée par relaxométrie (Figure 2.10-c)

On observe un nouveau déplacement du pic de l'eau liée vers les temps courts, confirmant ainsi l'influence du pH sur la valeur de ce T_2 . Cette influence pourrait s'expliquer par une modification de la taille des pores en fonction du pH. Des pores plus volumineux pourraient être créés en milieu alcalin, du fait de l'ionisation et de la répulsion électrostatique des groupes carboxyliques et phénoliques à l'intérieur des parois cellulaires (Ahvazi & Argyropoulos, 2000 ; Andreasson *et al.*, 2005 ; Govin *et al.*, 2005). Ce phénomène permettrait également d'expliquer l'augmentation du PSF observée.

L'ionisation partielle des hémicelluloses en milieu basique a été confirmée par la spectroscopie IRTF (Figure 2.11).

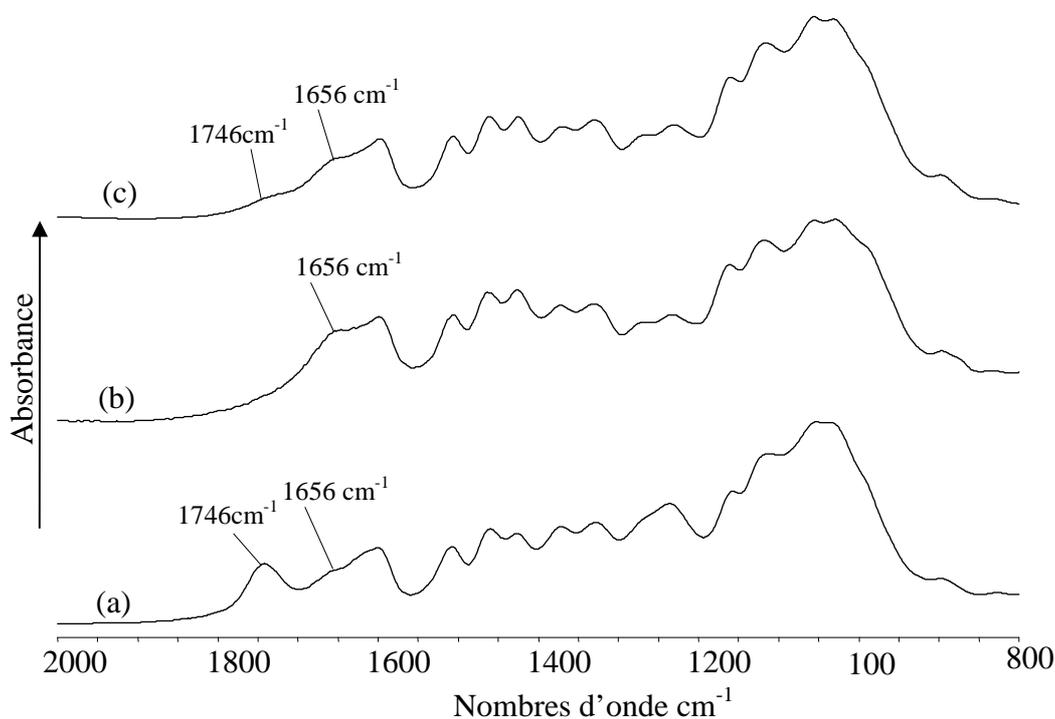


Figure 2.11: Spectres IRTF entre 2000-800 cm^{-1} de la sciure d'*Eucalyptus saligna* extraite : a) avant le traitement alcalin ; b) après le traitement alcalin ; c) après le traitement alcalin suivi d'un lavage acide (Pastille de KBr, 1/100 ; Résolution 4 cm^{-1}).

La bande à 1746 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation ν [C=O] des groupements acétates et acides carboxyliques présents essentiellement dans les hémicelluloses du bois (Liang *et al.*, 1960). Cette bande disparaît presque totalement après le traitement en milieu alcalin, alors qu'une nouvelle vibration attribuée à l'élongation ν [C=O] des fonctions COO^- formées, apparaît vers 1656 cm^{-1} . Lorsque le bois est à nouveau acidifié, la bande à 1746 cm^{-1} réapparaît partiellement alors que celle à 1656 cm^{-1} diminue, confirmant la reprotonation des sites carboxylates. La diminution de l'intensité de la bande à 1741 cm^{-1} ,

a été attribuée à l'hydrolyse des groupements acétyles du bois en milieu basique (Liang et *al.*, 1960).

Ainsi, l'impact de la matrice ciment sur la matière lignocellulosique peut donc se résumer en :

- une dégradation partielle par hydrolyse des groupements acétyles essentiellement présents dans les hémicelluloses (mais d'autres dégradations non observées ne sont pas exclues)

- une ionisation des groupes carboxyliques et/ou phénoliques à l'intérieur des parois cellulaires, qui entraîne le gonflement de la matière lignocellulosique.

2. Suivi de l'hydratation des composites bois/ciment par relaxométrie RMN

2.1. Impact de la matière lignocellulosique sur l'hydratation du ciment

Dans un premier temps, l'hydratation des composites bois/ciment préparés à partir de la sciure préalablement extraite a été étudiée. L'extraction permet de s'affranchir des problèmes d'inhibition liés à la diffusion des substances extractibles dans la pâte de ciment. L'influence du rapport e/c sur la prise de ciment a alors été évaluée, le rapport massique bois/ciment (b/c) étant fixé à 0,2. Le bois d'*Eucalyptus Saligna* a été choisi pour cette étude.

2.1.1. Rapport $e/c = 0,5$

La distribution des T_2 , obtenue à différents stades de l'hydratation avec le composite de rapport $e/c = 0,5$ (avec $b/c = 0,2$), est présentée à la Figure 2.12 (composite C1). Pour des raisons de clarté, les spectres ont été repartis sur deux graphes.

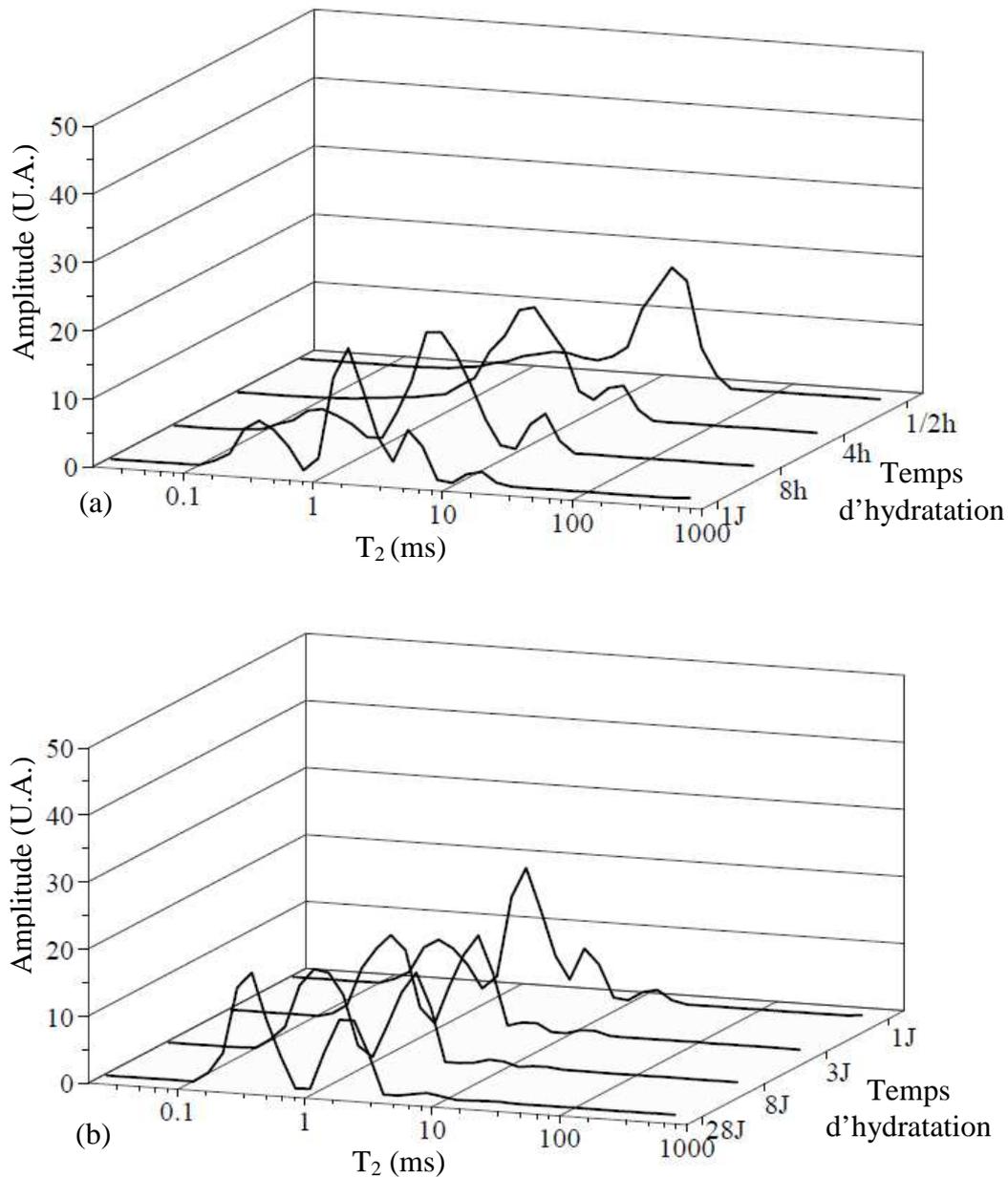


Figure 2.12 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C1 ($e/c=0,5$; $b/c=0,2$) au cours de l'hydratation [a, b].

Au début de l'hydratation (après 30 min), le composite C1 présente principalement deux composantes de temps T_2 : le pic autour de 0,837-4,08 ms attribué à l'eau liée du bois, et le pic intense 4,08-25,9 ms, correspondant à l'eau dans les pores capillaires de la matrice ciment.

L'eau libre à l'intérieur du bois est manifestement masquée par l'eau capillaire de la matrice ciment, du moins dans un premier temps. Elle devient visible après 4 h (vers 11,7-25,9 ms), alors que l'eau capillaire du ciment est progressivement consommée et que les pores deviennent de plus en plus petits. Après 1 jour, un deuxième pic attribué au bois est observé

vers 3,1-6,9 ms. Il peut s'agir d'eau libre et/ou d'eau liée, comme cela a été observé pour le bois traité en milieu alcalin (Figure 2.12). L'amplitude des deux pics du bois diminue ensuite au cours du temps, suggérant un transfert d'eau du bois vers la matrice de ciment au cours du durcissement.

Le pic qui apparaît progressivement vers 0,13-0,64 ms correspond à la population d'eau présente dans les pores du gel de C-S-H et celui à 0,84-2,41 ms à l'eau capillaire du ciment. L'eau liée à l'intérieur du bois participe également à ce dernier pic, puisqu'en présence de bois, sa contribution passe de 7 % (ciment seul) à 29 %, après 28 jours d'hydratation. Le pic de l'eau liée au bois n'est donc pas déplacé vers les temps longs, comme dans le cas du traitement en milieu alcalin (Figure 2.10). Les deux pics observés précédemment (11,7-25,9 ms et 3,1-6,9 ms) correspondent donc à de l'eau libre.

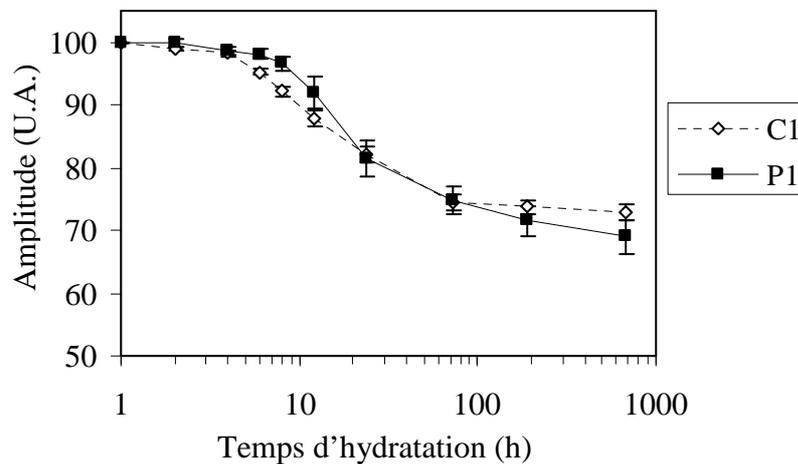


Figure 2.13 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation de l'échantillon C1 ($e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$) et du ciment seul P1 ($e/c = 0,5$). Ces résultats sont les moyennes de trois échantillons.

L'évolution de la teneur en eau évaporable dans le composite C1 est assez proche de celle à l'intérieur du ciment seul (Figure 2.13). L'hydratation est cependant apparemment plus rapide initialement dans le composite C1 et se stabilise plus tôt (à partir du 3^{ème} jour). Ce phénomène avait été observé dans le cas du ciment à faible teneur en eau ($e/c = 0,3$; Figure 2.7). L'introduction du bois entraîne donc une diminution du rapport e/c et conduit à un composite dont l'hydratation est probablement incomplète, comme dans le cas des ciments de rapport $e/c < 0,42$ (cf. Chapitre 2, Paragraphe 1.1.2). La relaxométrie RMN apparaît donc comme un outil efficace pour optimiser le rapport e/c lors de l'élaboration des composites bois/ciment.

2.1.2. Influence du rapport e/c

L'influence du rapport e/c sur la distribution des T_2 au cours de l'hydratation des composites a été évaluée en diminuant puis augmentant le rapport e/c ($e/c = 0,3$ et $0,8$, respectivement), la teneur en bois b/c étant maintenue à $0,2$. Les résultats sont présentés Figures 2.14 et 2.15.

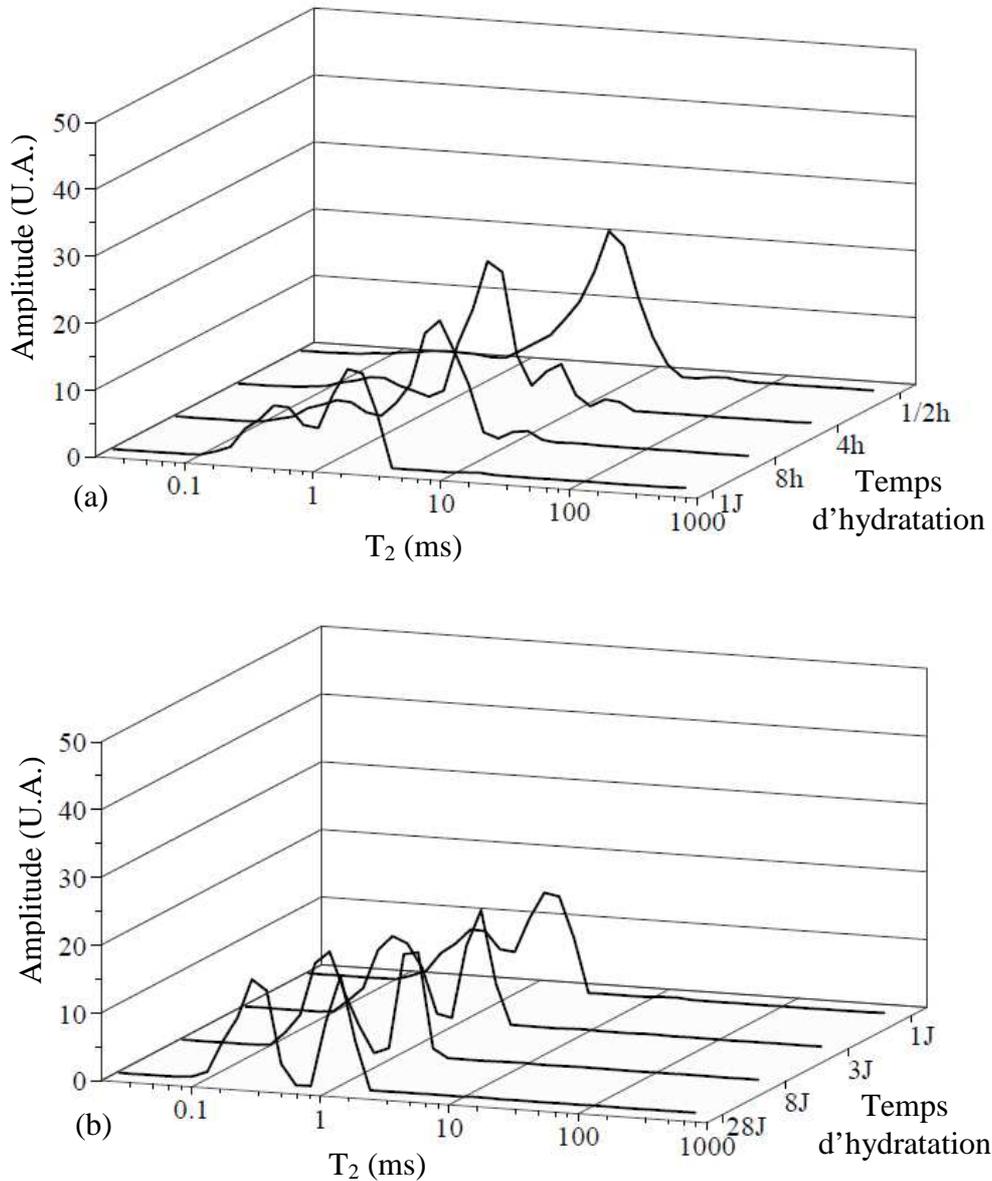


Figure 2.14 : Distribution des temps de relaxation T_2 du composite C2 ($e/c = 0,3$; $b/c = 0,2$) au cours de l'hydratation [a et b].

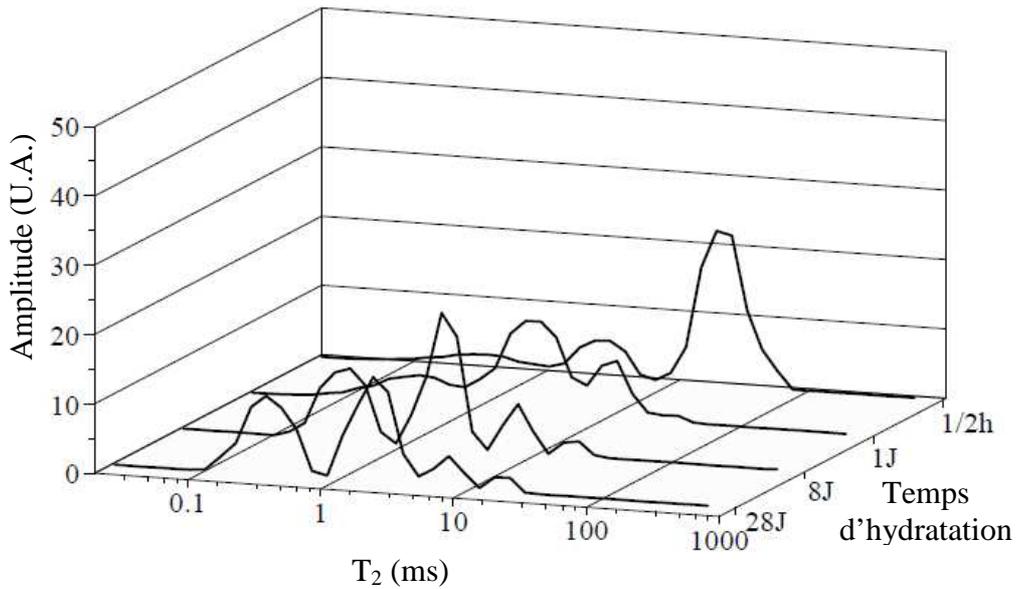


Figure 2.15 : Distribution des temps de relaxation T_2 du composite C3 ($e/c = 0,8$; $b/c = 0,2$) au cours de l'hydratation.

Quand le rapport e/c est diminué ($e/c = 0,3$), la matrice de ciment après le malaxage conserve un aspect granulaire car la majeure partie de l'eau de gâchage est absorbée par le bois. Par rapport au composite C1, le transfert d'eau du bois vers la matrice de ciment est plus rapide et conduit à la disparition des pics attribués à l'eau libre du bois, après 1 jour seulement (il fallait 3 jours auparavant, et un signal résiduel subsistait même après 28 jours; Figure 2.12).

L'étude de l'évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation (Figure 2.16) révèle que la cinétique de l'hydratation du composite C2 ($e/c = 0,3$; $b/c = 0,2$) est plus lente que celle du ciment seul P2 ($e/c = 0,3$). La formation des hydrates s'arrête après 8 jours et est très incomplète par rapport au ciment seul, probablement en raison de la rétention d'eau par le bois, sous forme liée.

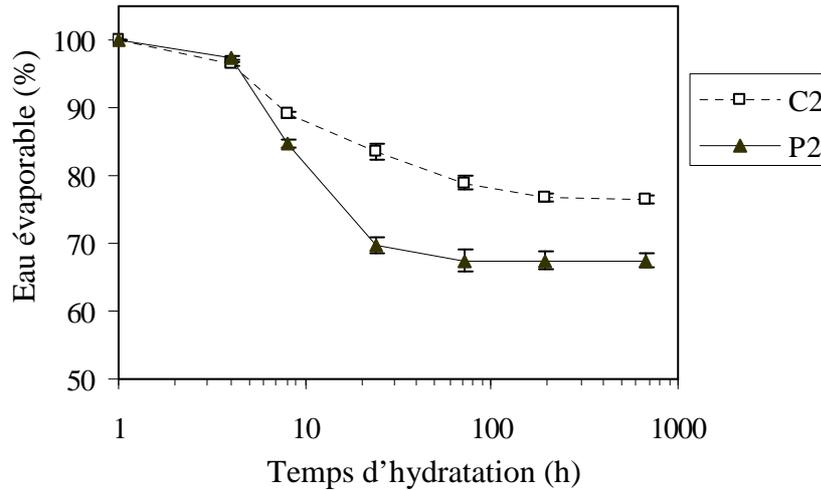


Figure 2.16 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation du composite C2 ($e/c = 0,3$; $b/c = 0,2$), et comparaison avec le ciment témoin P2 ($e/c = 0,3$).

Lorsque le rapport e/c est augmenté par rapport à C1 ($e/c = 0,8$), il n'y a pas de transfert d'eau libre du bois vers la matrice ciment, même après 28 jours d'hydratation (Figure 2.15). L'évolution de l'eau évaporable présentée à la Figure 2.17 est similaire à celle de pâte de ciment témoin. La quantité d'eau introduite est donc suffisante pour garantir une hydratation complète, et l'influence du bois sur la prise du ciment est donc beaucoup plus faible.

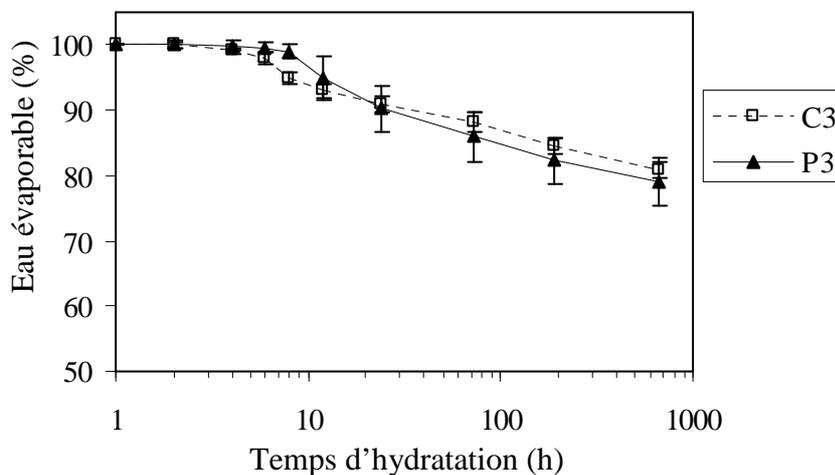


Figure 2.17 : Évolution de la teneur en eau évaporable du composite C3 ($e/c = 0,8$; $b/c = 0,2$) au cours de l'hydratation, et comparaison avec le ciment témoin P3 ($e/c = 0,8$).

Il apparaît donc que l'impact du bois sur l'hydratation du ciment est d'autant plus important qu'il y a moins d'eau dans le milieu. Le bois agit alors comme une éponge qui dans un premier temps capte l'eau, puis en restitue une partie lorsque la matrice ciment en a besoin pour poursuivre l'hydratation. Seule l'eau libre du bois est alors concernée.

2.2. Impact des extractibles du bois sur l'hydratation du ciment

2.2.1. Comparaison entre *Eucalyptus saligna* et *Azelia bipendensis* (Doussié)

2.2.1.1. Étude relaxométrique

Les phases d'hydratation des composites préparés à partir de sciures d'*Eucalyptus saligna* et *Azelia bipendensis* (Doussié) non extraites ont été comparées. La teneur en bois a été maintenue à $b/c = 0,2$ et le rapport $e/c = 0,5$ a été choisi. Les distributions des T_2 obtenues à différents stades de l'hydratation des composites préparés à partir d'*Eucalyptus saligna* (composite C4) et d'*Azelia bipendensis* (Doussié) (composite C5) sont présentées Figure 2.18 et Figure 2.19.

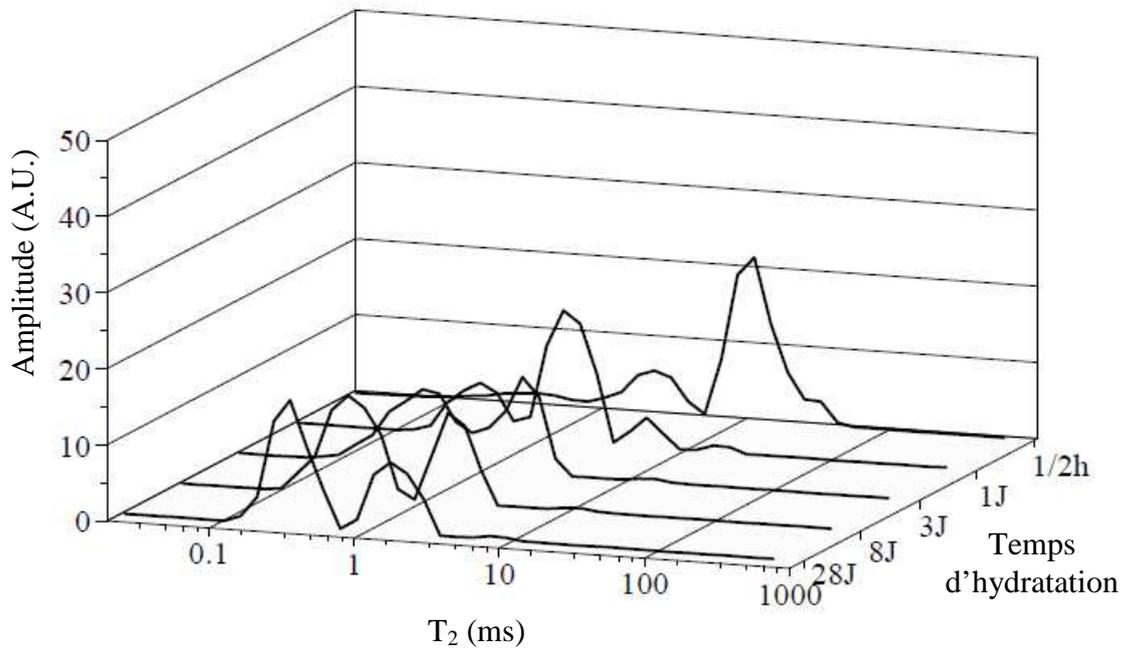


Figure 2.18: Distribution des temps de relaxation T_2 du composite C4 préparé à partir de d'*Eucalyptus saligna* ($e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$), au cours de l'hydratation.

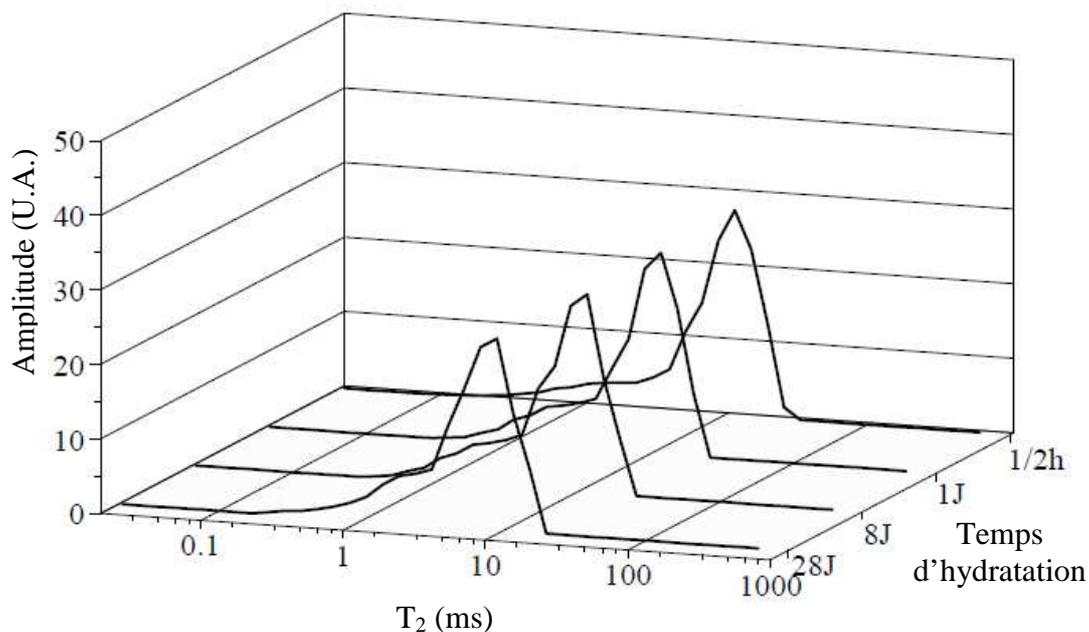


Figure 2.19: Distribution des temps de relaxation T_2 du composite C5 préparé à partir de *Afzelia bipendensis* (Doussié) ($e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$), au cours de l'hydratation.

L'évolution de la distribution des T_2 du composite C4 (*Eucalyptus saligna* non extrait) est similaire à celle observée avec le composite C1 (*Eucalyptus saligna* extrait). Ce résultat peut s'expliquer *a priori* par la faible teneur en extractibles mesurée dans *Eucalyptus saligna* (cf. Tableau 2.2).

Un tout autre comportement est observé avec le composite C5 (Doussié). La distribution des T_2 n'évolue pas de façon significative au cours du temps, même après 28 jours d'hydratation. Ce résultat peut s'expliquer par la forte teneur en extractibles mesurée dans *Afzelia bipendensis* (Tableau 2.2), certaines de ces substances pouvant avoir la capacité d'inhiber le processus d'hydratation du ciment.

En ce qui concerne l'évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation, le comportement des composites C1 et C4 est assez similaire, confirmant le faible impact des extractibles d'*Eucalyptus saligna* sur la prise du ciment (Figure 2.20). Les résultats du composite C5 (Doussié) révèlent que l'hydratation ne s'amorce que très tardivement (pas de consommation d'eau lors des 8 premiers jours).

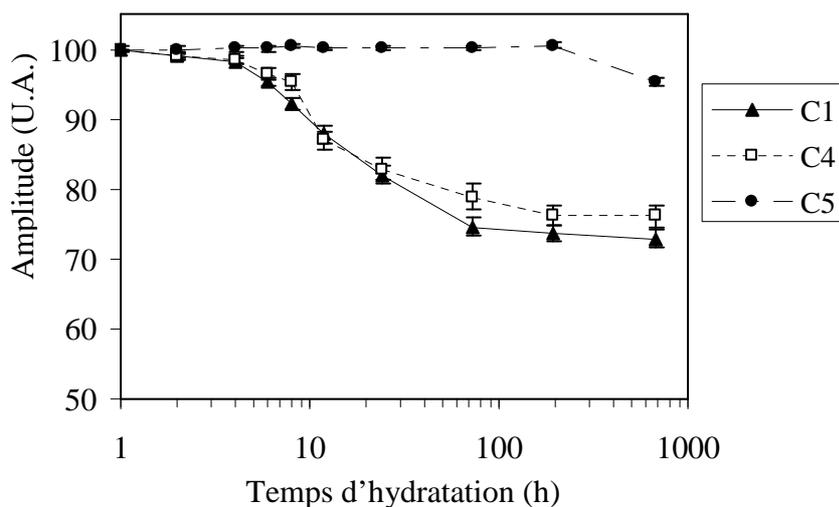


Figure 2.20 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation des composites C1 (*Eucalyptus saligna* extrait), C4 (*Eucalyptus saligna* non extrait) et C5 (*Afzelia bipendensis* non extrait) ($e/c=0,5$; $b/c=0,2$).

2.2.1.2. Étude calorimétrique

Parallèlement à l'étude relaxométrique, l'hydratation des composites C1, C4 et C5 a été suivie par calorimétrie (Figure 2.21).

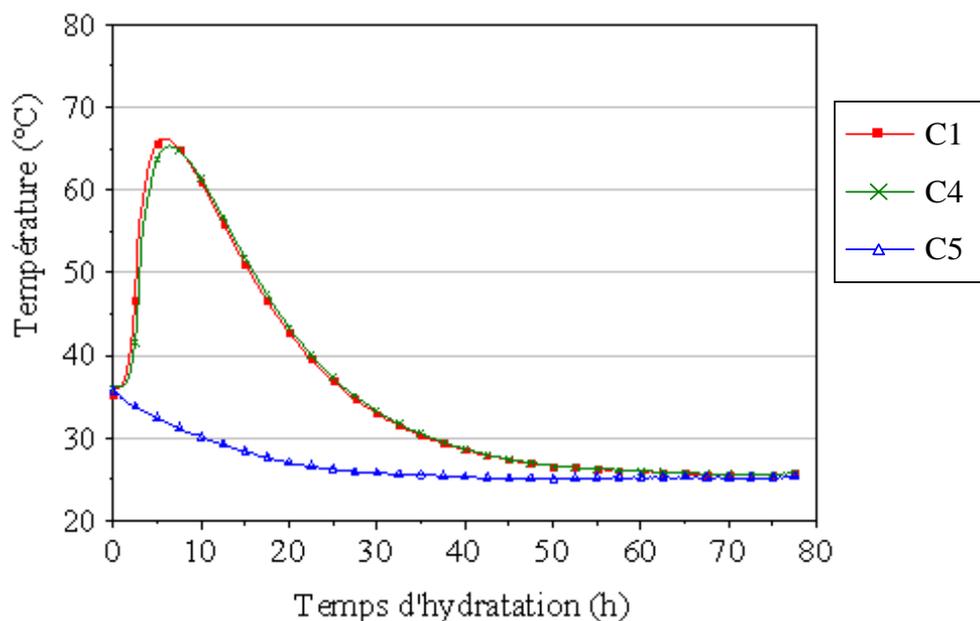


Figure 2.21 : Évolution de la température des composites C1, C4 et C5 au cours de l'hydratation.

Les courbes sont en accord avec les résultats obtenus par relaxométrie. D'une part, les courbes calorimétriques des composites C1 et C2 sont pratiquement identiques et d'autre

part, l'évolution de la température du composite C5 n'est pas significative, ce qui confirme l'absence de réactions d'hydratation dans ce système.

2.2.1.3. Analyse chimique des extractibles

L'impact des substances extractibles sur l'hydratation du ciment ne peut cependant s'expliquer uniquement par leur teneur dans le bois. Parmi des bois de même teneur en extractibles, différents degrés d'inhibition ont d'ailleurs été rapportés dans la littérature (Hachmi & Moslemi, 1989 ; Jorge *et al.*, 2004). L'analyse chimique des extractibles a alors été entreprise avec un objectif double : d'une part tenter de comprendre les différences de comportement entre l'Eucalyptus et le Doussié, et d'autre part de rechercher dans ces bois des composés valorisables.

a) Fractionnement

Le fractionnement des extractibles a été réalisé à partir de solvants de polarité croissante : successivement cyclohexane, dichlorométhane, toluène/éthanol (2:1v:v), acétone puis eau (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Teneurs en extraits obtenues après des extractions successives d'*Eucalyptus saligna* et d'*Afzelia bipendensis* par le cyclohexane, le dichlorométhane, le mélange toluène/éthanol (2:1v/v), l'acétone puis l'eau.

Solvant d'extraction	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Afzelia bipendensis</i>
Cyclohexane	0,17%	0,56%
Dichlorométhane	0,14%	0,34%
Toluène/éthanol	0,95%	11,54%
Acétone	0,47%	0,61%
Eau	0,70%	4,94%
Totaux	2,43%	17,99%

Les résultats obtenus confirment la présence d'une grande quantité d'extractibles dans *Afzelia bipendensis*.

b) Analyse infrarouge

Les spectres FTIR des fractions extraites à l'aide du cyclohexane ou du dichlorométhane sont présentés Figures 2.22 et 2.23. Ils mettent en évidence les bandes de vibrations d'élongation du groupe carbonyle $\nu[\text{C}=\text{O}]$ entre 1709 cm^{-1} et 1732 cm^{-1} , et la vibration d'élongation $\nu[\text{C}-\text{O}]$ entre 1164 cm^{-1} et 1262 cm^{-1} , vibrations caractéristiques des groupes carboxyliques ou d'esters d'acides.

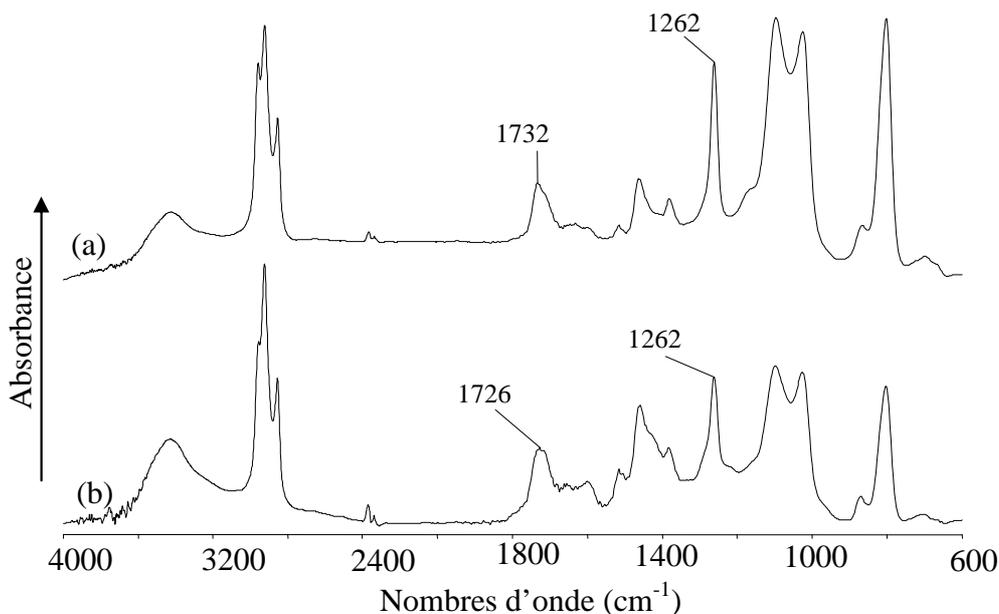


Figure 2.22 : Spectres IRTF entre $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ des fractions d'*Eucalyptus saligna* extraites par (a) le cyclohexane et (b) le dichlorométhane (Pastille de KBr 1/300 ; Résolution 4 cm^{-1}).

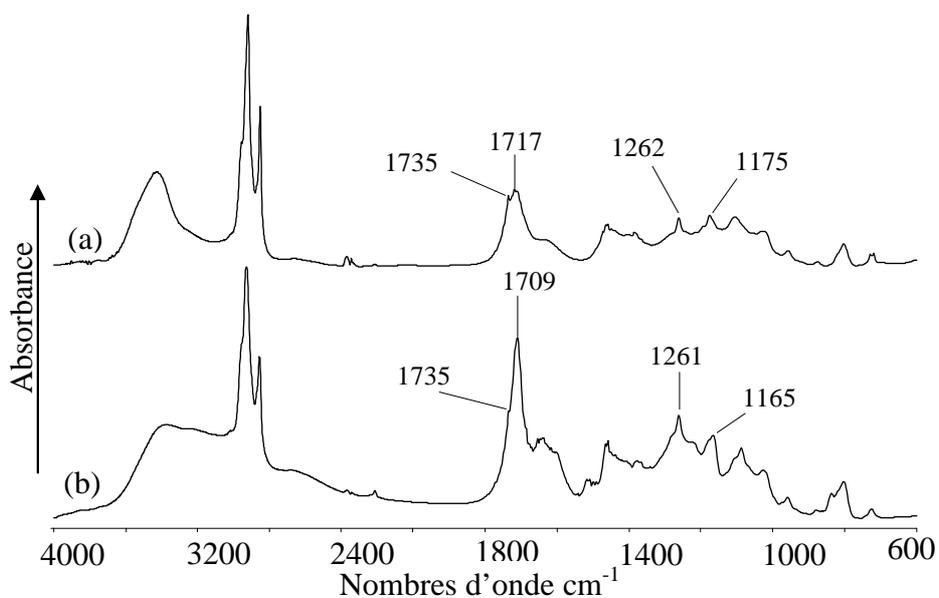


Figure 2.23 : Spectres IRTF entre $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ des fractions d'*Afzelia bipendensis* extraites par (a) le cyclohexane et (b) le dichlorométhane (Pastille de KBr 1/300 ; Résolution 4 cm^{-1}).

Les spectres IRTF des fractions extraites par le mélange toluène/éthanol (2:1v:v) sont présentés à la Figure 2.26 ; les spectres des fractions extraites par l'acétone ou l'eau comportant les mêmes bandes ne sont pas présentés.

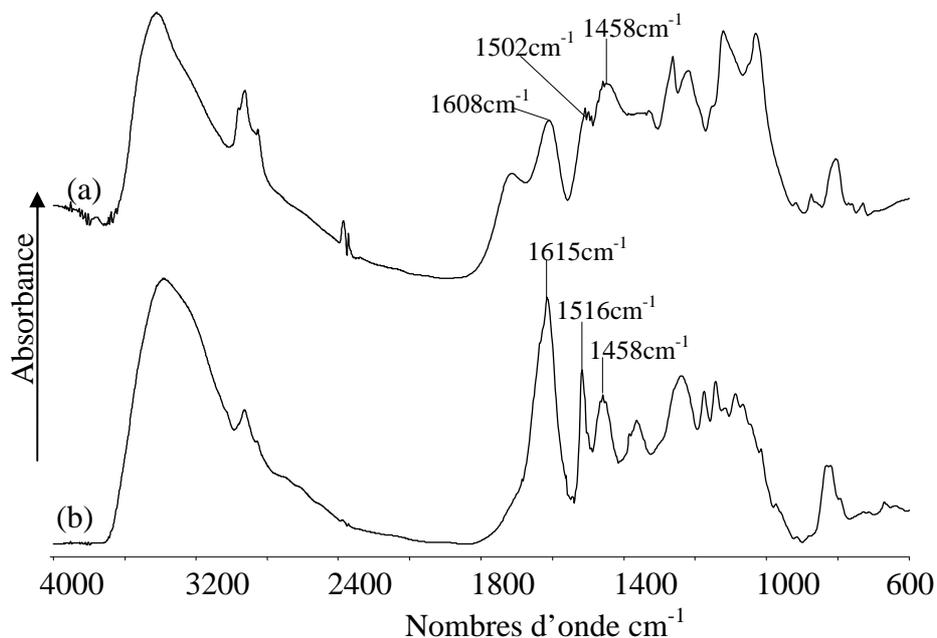


Figure 2.26 : Spectres IRTF entre 4000-600 cm^{-1} de la fraction extraite par le mélange toluène/éthanol (2:1v:v) ; (a) *Eucalyptus saligna* et (b) *Afzelia bipendensis* (Pastille de KBr 1/300 ; Résolution 4 cm^{-1}).

Les bandes de vibration à 1611 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} et 1455 cm^{-1} clairement observées dans *Afzelia bipendensis* suggèrent la présence de proportions importantes de composés phénoliques (Sun & Tomkinson, 2002). L'intensité de la bande à 1516 cm^{-1} suggère en outre une contamination des extraits d'*Afzelia bipendensis* par des produits issus de la dégradation de la lignine (Morais *et al.*, 1999).

c) Analyse GC-MS

L'analyse par GC-MS de ces fractions d'extraits a révélé majoritairement la présence d'acide palmitique et de β -sitostérol (Tableau 2.3). Les chromatogrammes obtenus dans le cas des fractions d'extraits au cyclohexane des deux bois sont présentés Figures 2.24 et 2.25 pour exemples.

Tableau 2.3 : Caractérisation des fractions d'extraits au cyclohexane et au dichlorométhane par GC-MS*.

Solvant d'extraction	<i>Eucalyptus saligna</i>		<i>Azelia bipendensis</i>	
	t_r (min)	Attribution	t_r (min)	Attribution
Cyclohexane	11,44	Acide palmitique	11,45	Acide palmitique
	14,38	Acide déhydroabiétique	12,75	Acide stéarique
	17,62	Stigmastan-3,5-diène	12,92	Linoléate de méthyle
	18,64	β-sistostérol	18,23	Campesterol
Dichlorométhane	11,44	Acide palmitique	12,57	Acide oléique
	12,54	Acide linoléique	12,72	Acide stéarique
	12,57	Acide oléique	12,89	Linoléate de méthyle
	12,72	Acide stéarique	18,62	β-sistostérol

* Les produits indiqués en caractères gras ont été identifiés grâce à la bibliothèque du Laboratoire et à la banque de données NIST. Les autres produits sont suggérés uniquement par la banque de données.

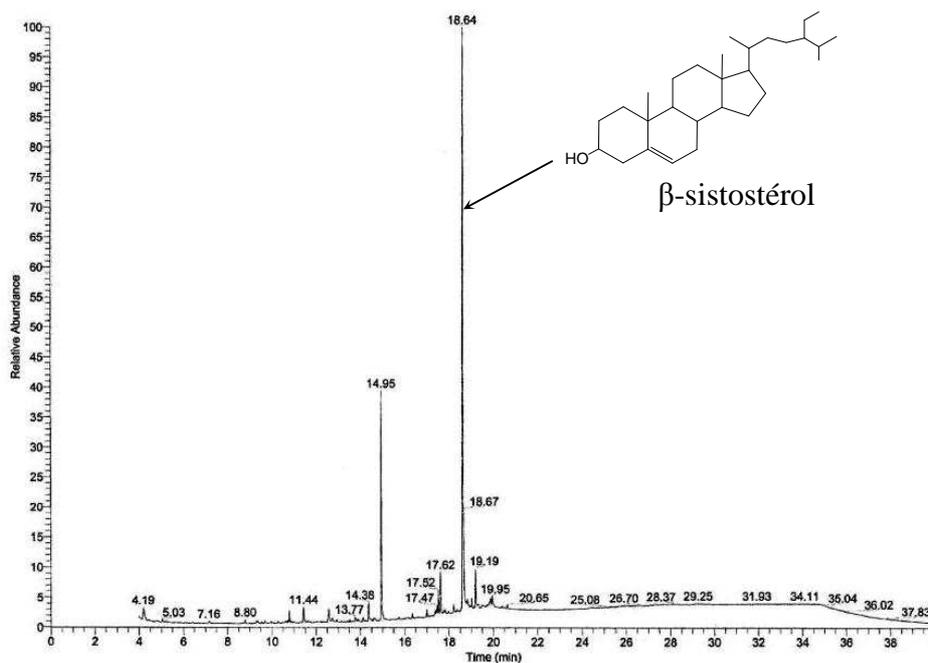


Figure 2.24 : Chromatogramme ionique total de la fraction d'*Eucalyptus saligna* extraite par le cyclohexane [Colonne RTX 5 MS (longueur 15 m, diamètre 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 μ m, phase stationnaire 5 % diphenyl – 95 % diméthylpolysiloxane), gaz vecteur hélium ; ionisation électronique 70 eV].

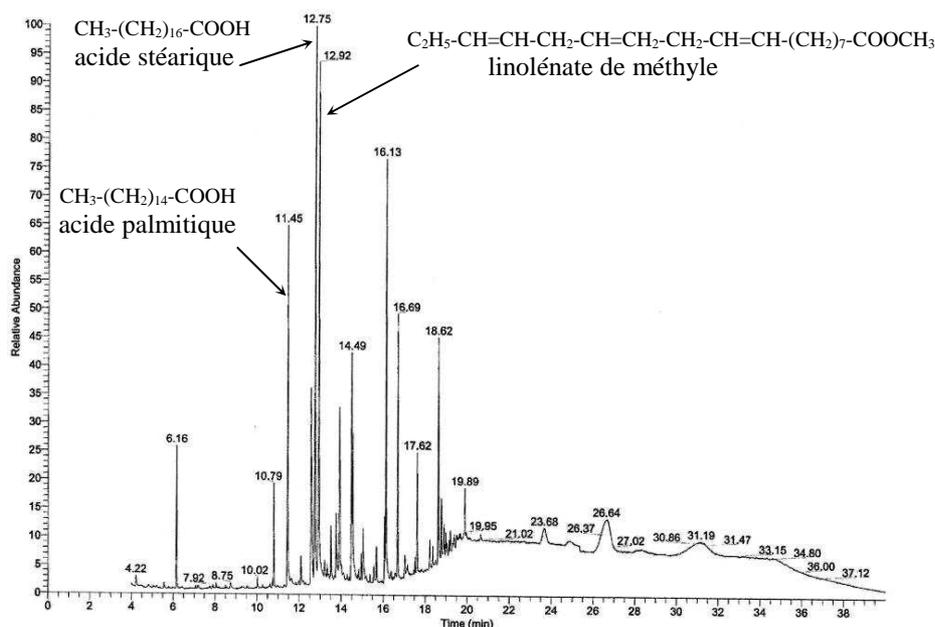


Figure 2.25 : Chromatogramme ionique total de la fraction d'extraits par le cyclohexane d'*Azelia bipendensis* [colonne RTX 5 MS (longueur 15 m, diamètre 0,25mm, épaisseur du film 0,25 μm , phase stationnaire 5% diphenyl – 95 % diméthylpolysiloxane), gaz vecteur hélium ; ionisation électronique 70 eV].

Ces résultats sont en accord avec ceux de Sun & Tomkinson (2002) et Ajoung & Breese (1998) qui ont trouvé que les extractibles obtenus avec des solvants tels que l'hexane, le dichlorométhane, ou le toluène sont composés essentiellement d'acides gras et de leur esters, de stérols, et de triglycérides.

d) Dosage des composés phénoliques

Les composés phénoliques présents dans les fractions extraites par le mélange toluène/éthanol (2:1v/v), l'acétone ou l'eau ont été dosés par la méthode de Folin-Ciocalteu^{1,2}. La quantité de phénols totaux (Q) est exprimée en mg d'équivalent d'acide gallique par gramme de sciure de bois sèche. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2.4.

1. Réactif de Folin-Ciocalteu : mélange d'acides phosphomolybdique et phosphotungstique de couleur jaune.

2. Principe du dosage : oxydation des phénolates + réduction des acides \rightarrow formation d'un complexe bleu de tungstène et de molybdène. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de phénolates initialement présente. Une analyse spectrophotométrique a été réalisée à partir de solutions étalons d'acide gallique.

Tableau 2.4 : Dosage des phénols totaux Q (quantité exprimée en mg d'équivalent d'acide gallique par gramme de sciure de bois sèche).

Type de bois	Solvant d'extraction	Q
<i>Afzelia bipendensis</i>	toluène/éthanol (2:1v/v)	44,75
	acétone	1,82
	eau	29,25
<i>Eucalyptus saligna</i>	toluène/éthanol (2:1v/v)	1,62
	acétone	0,1
	eau	1,93

La teneur en phénols totaux d'*Afzelia bipendensis* (somme des teneurs en extraits des différentes fractions d'extraits) est d'environ 76 mg d'équivalent d'acide gallique par gramme de sciure de bois sèche alors qu'elle n'est que d'environ 4 mg dans le cas d'*Eucalyptus saligna*. Il faut également signaler que ces résultats sont des teneurs minimales car le dosage a été réalisé uniquement sur la partie des fractions d'extraits resolubilisée dans l'eau, le taux de solubilité étant en général inférieur à 50 %.

Les spectres étalons de tannins classiques n'ont permis d'identifier que quelques dérivés phénoliques (catéchine, épicatechine, procyanidine B2) par chromatographie liquide haute performance HPLC (Figure 2.27 et 2.28), la majeure partie des pics restant inconnue.

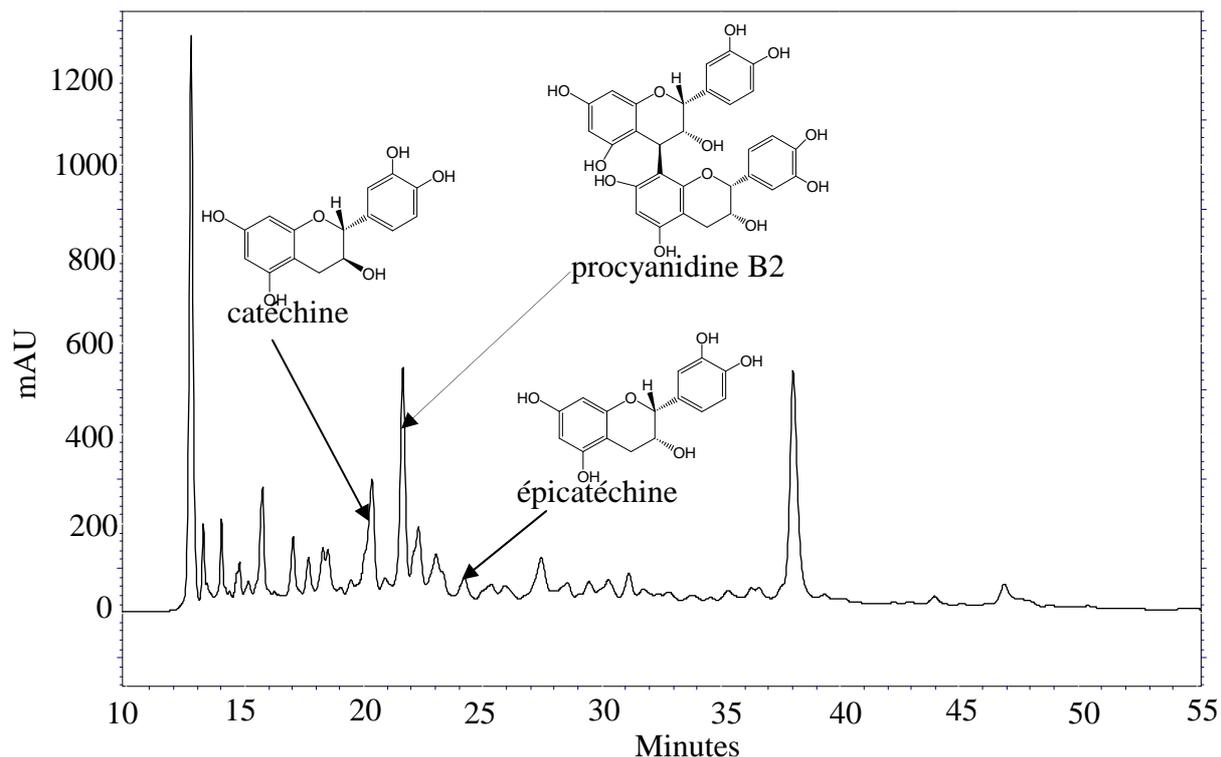


Figure 2.27 : Chromatogramme HPLC de la fraction d'*Eucalyptus saligna* extraite par le mélange toluène/éthanol [Colonne de silice Lichrospher 5 μ m (100Å) greffée C18 ; longueur 250 mm et diamètre intérieur 4,6 mm, détecteur UV 280 nm, éluant acétonitrile/(mélange eau/acide formique 99:1v:v)].

Les tannins identifiés, que ce soit l'épicatechine ou la procyanidine B2 sont susceptibles d'agir sur l'hydratation du ciment. En effet, ces composés possédant des groupes *o*-dihydroxyphényle peuvent fixer les ions métalliques cimentaires et s'adsorber sur les sites réactionnels à la surface de grains de ciment ou des hydrates (McDonald *et al.*, 1996), inhibant ainsi l'hydratation (Jolicoeur & Simard, 1998).

Les polyphénols tels la keyakinie, la téracacidine ou le sequirin-C ont par exemple été identifiés comme de puissants inhibiteurs de l'hydratation du ciment (Matsushita *et al.*, 2003 ; Semple *et al.*, 2004). Les acides gras ou les esters (après hydrolyse en milieu alcalin) peuvent également contribuer au phénomène d'inhibition de l'hydratation.

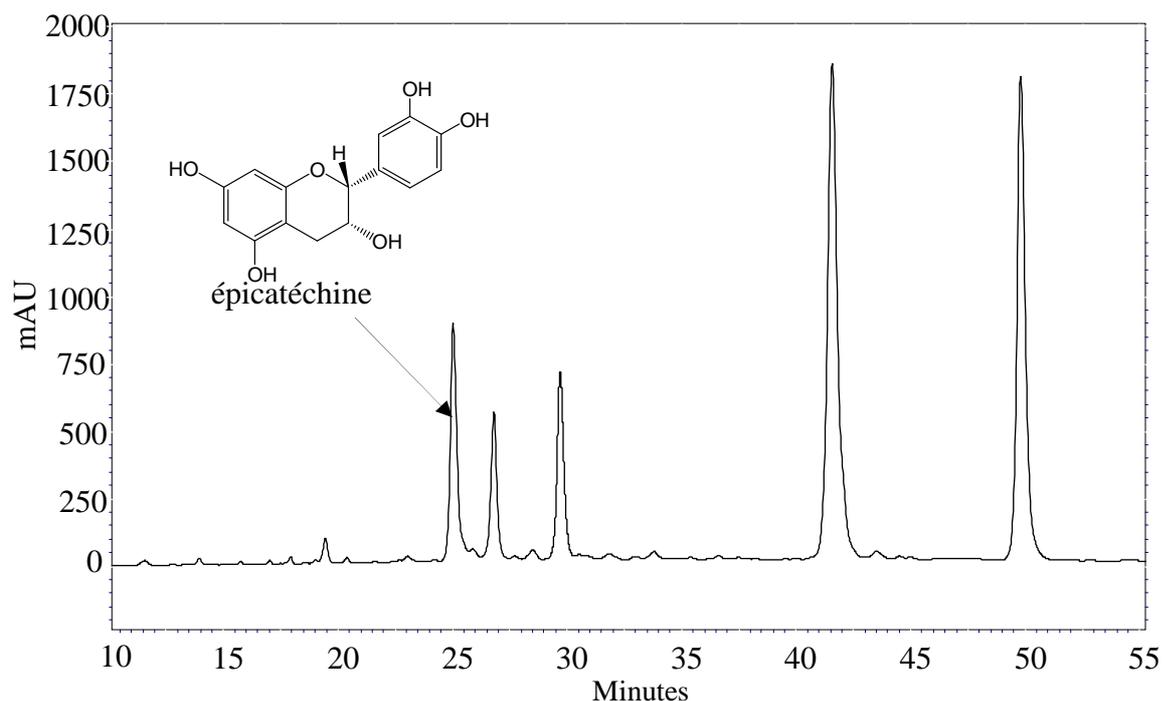


Figure 2.28 : Chromatogramme HPLC de la fraction d'*Afzelia bipendensis* extraite par le mélange toluène/éthanol (2v/v) [Colonne de silice Lichrospher 5 μm greffé C18 (100Å) longueur 250 mm et diamètre intérieur 4,6 mm, détecteur UV 280 nm, éluant acétonitrile/(mélange eau/acide formique 99:1v:v)].

La forte concentration en composés phénoliques dans *Afzelia bipendensis* pourrait dans l'état actuel de notre étude expliquer le comportement du ciment en présence de ce bois. Une étude plus approfondie de la composition chimique serait nécessaire pour attribuer les pics non identifiés et déterminer plus spécifiquement les composés responsables de l'inhibition. La teneur élevée en tannins condensés (procyanidine B2, catéchine et épicatechine) expliquerait la tendance des extractibles d'*Afzelia bipendensis* à devenir collant lors de l'évaporation du solvant d'extraction (toluène/éthanol). La même observation avait déjà été effectuée avec *Afzelia africana* (Ajoung & Breese, 1998). De plus, *Afzelia bipendensis* pourrait être une source de tannins utilisables pour le collage du bois en remplacement des résines à base de phénols (Pizzi, 2003).

Il faut toutefois noter qu'en dépit de la forte teneur en extractibles d'*Afzelia bipendensis*, la distribution de T_2 n'a pas présenté de pic nouveau pouvant être attribué à ces substances.

2.2.2. Confirmation de l'influence des extractibles sur la prise du ciment

Afin d'étudier plus spécifiquement l'influence des extraits sur la distribution des T_2 du ciment, les extractibles d'*Afzelia bipendensis* ont été mélangés à du ciment seul, avant le gâchage, et l'échantillon ainsi préparé (pâte P4) a été analysé par relaxométrie. La teneur en extraits employée a été calculée à partir de la quantité d'extractibles susceptible d'être libérée dans le milieu cimentaire par la sciure d'*Afzelia bipendensis*, dans le composite C5 (soit 0,041 g d'extrait par gramme de ciment).

La distribution des T_2 obtenue au début de l'hydratation (30 min après le gâchage) est présentée à la Figure 2.29. Aucune évolution notable du signal n'a été observée pendant les premiers 28 jours, ce qui confirme l'effet retardateur des extraits d'*Afzelia bipendensis*, sur la prise du ciment.

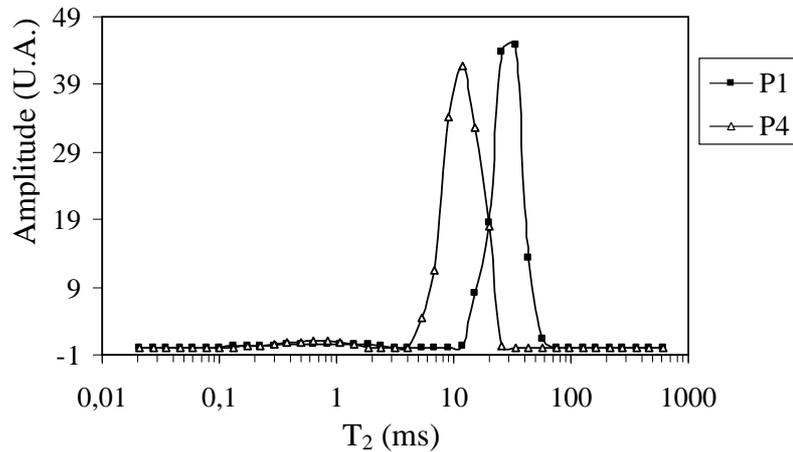


Figure 2.29 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la pâte de ciment P1 ($e/c = 0,5$) et P4 ($e/c=0,5$, 0,041 g d'extrait d'*Afzelia bipendensis* /c) 30 min après le gâchage.

Par rapport à la pâte P1 sans extractibles, on observe un déplacement du pic de l'eau capillaire vers les T_2 courts. Il est possible que les extraits dans le ciment réduisent la mobilité de la phase aqueuse via la formation de complexes d'ions métalliques, notamment avec les polyphénols.

Conclusion

L'étude de l'hydratation du ciment seul par RMN a montré la présence de deux types d'eau : l'eau du gel et l'eau capillaire. L'évolution du domaine des temps T_2 et de l'intensité de ces types d'eau nous a renseignés sur l'avancement chimique de l'hydratation et l'évolution de la microstructure du ciment. L'étude des interactions eau/bois a permis d'identifier jusqu'à quatre types d'eau à l'intérieur du bois, en fonction du taux d'humidité : eau liée, eau libre présente dans les pores des parois cellulaires et eau libre dans les lumens (de deux types).

Dans les composites bois/ciment, nous avons observé, en plus des phénomènes liés à l'hydratation du ciment, la migration de l'eau de l'intérieur du bois vers la matrice de ciment. L'analyse de ce phénomène a montré que le bois a un impact d'autant plus important sur l'hydratation du ciment qu'il y a moins d'eau dans le milieu. Le bois agit comme une éponge qui, dans un premier temps, capte l'eau, puis en restitue une partie lorsque la matrice ciment en a besoin pour poursuivre l'hydratation.

La technique relaxométrique s'est avérée également efficace pour évaluer la compatibilité entre les différentes essences de bois et le ciment. Sur ce point, la différence de comportement du ciment, en présence d'*Eucalyptus saligna* (bois compatible) ou d'*Afzelia bipendensis* (bois incompatible), a été clairement observée. L'analyse des extractibles a montré qu'*Afzelia bipendensis* contenait des proportions relativement importantes de composés phénoliques, ces derniers étant vraisemblablement responsables de l'inhibition de l'hydratation par ce bois. Cette forte teneur en composés phénoliques pourrait être exploitée en tant que source de tannins utilisables pour le collage du bois, en remplacement des résines à base de phénols.

La relaxométrie est donc une technique qui permet de suivre simultanément la transformation de l'eau évaporable en hydrates et l'évolution de la microstructure du ciment, tout au long de la prise. Elle permet également d'observer les transferts d'eau entre la matière végétale et la matrice de ciment (ce que ne permet pas les autres techniques conventionnelles notamment la méthode calorimétrique). La relaxométrie pourrait donc être utile pour évaluer l'efficacité des traitements visant, par exemple, à réduire le caractère hygroscopique du bois ou à accélérer la prise du ciment.

Chapitre 3

Impact de la modification chimique du système bois/ciment sur les processus d'hydratation

Nous avons vu précédemment que la relaxométrie RMN du proton permettait de suivre simultanément l'hydratation du ciment et les transferts d'eau entre les fibres de bois et la matrice de ciment. Cette technique pourrait donc s'avérer très utile pour évaluer l'efficacité des traitements chimiques visant à améliorer les propriétés des CBC. Divers traitements appliqués, soit à la matière végétale, soit à la matrice ciment, ont en effet été proposés dans la littérature. La matière végétale a par exemple été minéralisée, traitée thermiquement ou encore imprégnée par divers polymères organiques (Moslemi, 1999 ; Blankenhorn *et al.*, 2001 ; Merkley & Luo, 2004). Au niveau de la matrice ciment, l'emploi d'adjuvants et/ou d'additifs est aujourd'hui quasiment automatique (Jorge *et al.*, 2004, Meneéis *et al.*, 2007). Le chlorure de calcium, par exemple, est utilisé à la fois pour réduire le temps de prise et améliorer les propriétés mécaniques des composites (Ma *et al.*, 2000 ; Jorge *et al.*, 2004). D'autres adjuvants, comme l'octyltriéthoxysilane, utilisés en tant qu'agent hydrophobisant peuvent permettre d'améliorer la durabilité des CBC pour des applications en milieu extérieur. D'autres propriétés comme la maniabilité et la résistance mécanique peuvent également être améliorées (Xu & Chung, 2000 ; Cao & Chung, 2001 ; Švegl *et al.*, 2008).

Cependant, l'influence réelle de ces traitements sur les processus d'hydratation est encore peu connue. Nous allons donc, dans ce chapitre, étudier l'impact de certaines modifications chimiques du bois ou de la matrice sur l'hydratation du ciment, grâce à la relaxométrie.

Dans un premier temps, nous avons modifié chimiquement la matière lignocellulosique, afin de moduler la balance hydrophile/hydrophobe du bois et d'étudier l'influence de ce facteur sur la prise du ciment. Dans un deuxième temps, c'est la matrice ciment qui a été modifiée, via l'addition d'un accélérateur de prise et d'un agent hydrophobisant.

1. Estérisation de la matière lignocellulosique

Dans une première approche, des modifications chimiques du bois ont été envisagées, afin de moduler la balance hydrophile/hydrophobe de la matière lignocellulosique incorporée au ciment et de tenter de modéliser les transferts d'eau à l'intérieur des CBC. Différents motifs hydrophiles ou hydrophobes ont donc été greffés au niveau des polymères lignocellulosiques de la sciure d'*Eucalyptus saligna* extraite, choisie comme modèle (Figure 3.1).

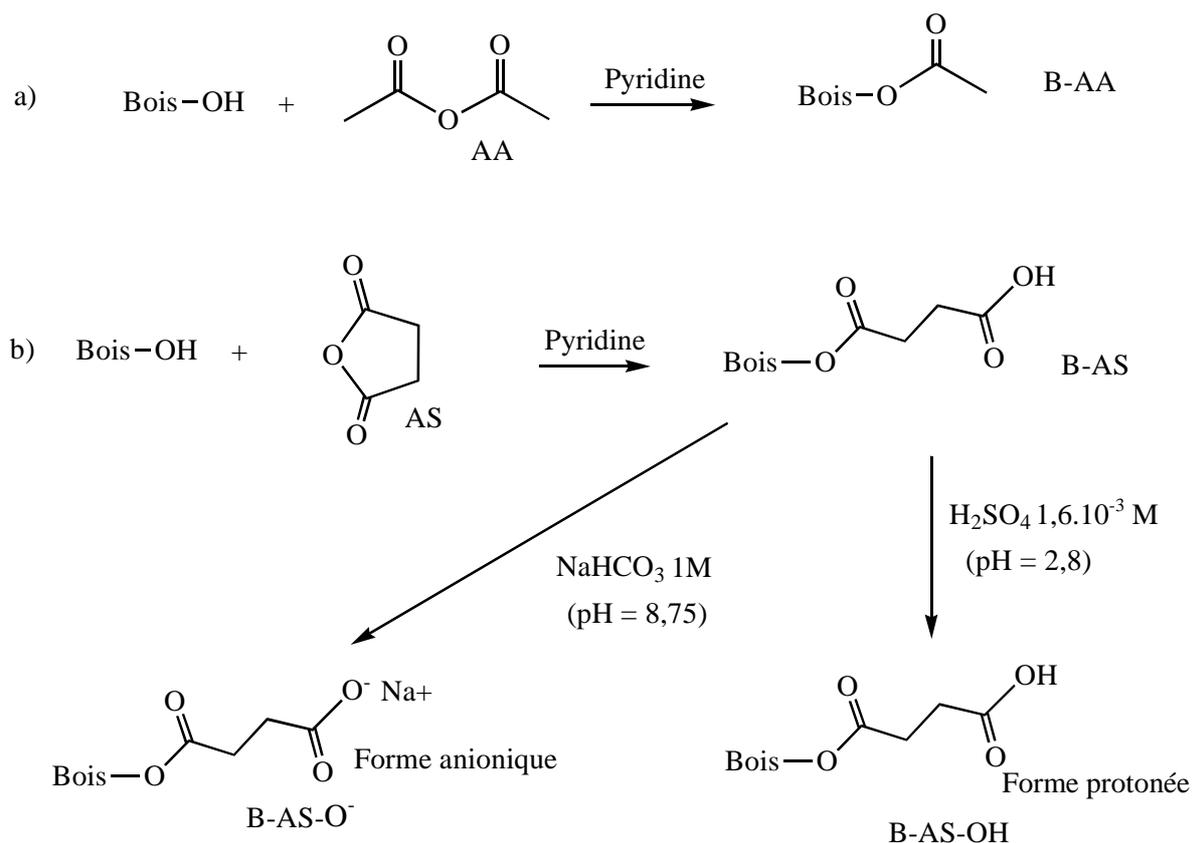


Figure 3.1 : Modulation de la balance hydrophile/hydrophobe du bois par greffage chimique : a) Acétylation à partir de l'anhydride acétique ; b) Succinylation à partir de l'anhydride succinique : les formes protonée (B-AS-OH) et anionique (B-AS-O⁻) sont obtenues après agitation du bois succinylé pendant 5 min en milieu acide (H_2SO_4 $1,6 \cdot 10^{-3}$ M) ou basique (NaHCO_3 1M).

L'acétylation devrait nous permettre de diminuer l'hydrophilie naturelle des fibres grâce au greffage de groupes acétyles relativement hydrophobes, à l'intérieur du bois (Hill, 2006). Avec la succinylation, des fonctions acides carboxyliques (B-AS-OH) et/ou carboxylates (B-AS-O⁻) hydrophiles sont introduites, et l'on s'attend plutôt à une augmentation de l'hydrophilie (Kohara et al., 2001). Afin d'étudier l'impact de l'ionisation préalable de la

fonction COOH greffée, les formes protonée (B-AS-OH, obtenue en milieu acide) et anionique (B-AS-O⁻, obtenue en milieu basique) seront testées en parallèle.

1.1. Caractérisation de la sciure modifiée

1.1.1. Évaluation du nombre de fonctions greffées

Les gains de masses (WPG) obtenus après les différentes modifications, exprimés en pourcentage par rapport à la masse de sciure sèche initiale, sont rassemblés dans le Tableau 3.1. Le WPG, mesuré après extraction des produits non liés au bois (extraction à l'acétone), permet d'évaluer la proportion de fonctions acétyles ou succinyles *à priori* greffées à l'intérieur du bois ($n_{OH\ substitués}$, calculé à partir de la masse molaire des greffons et en admettant que chaque anhydride ne réagit qu'avec un seul groupement hydroxyle).

Tableau 3.1 : WPG et nombre de fonctions hydroxyles substituées, après estérification de la sciure de bois à partir des anhydrides acétique et succinique.

Réactifs	WPG (%)	$n_{OH\ substitués}$ (mmol/g bois sec)
Anhydride acétique	20 ± 2,2	4,8 ± 0,53
Anhydride succinique	27 ± 3,1	2,7 ± 0,31

$$n_{OH\ substitués} = ((0,01 \times WPG) / (\text{masse molaire du greffon} - 1)) \times 1000 ; \text{greffon} = -COCH_3 \text{ (43 g/mol) ou } -COCH_2CH_2COOH \text{ (101 g/mol)}$$

1.1.2. Caractérisation infrarouge

L'estérification du bois à partir des anhydrides acétique ou succinique ayant largement été décrite dans la littérature, seule une caractérisation infrarouge (IRTF) a été entreprise pour confirmer les différents greffages (Figure 3.2).

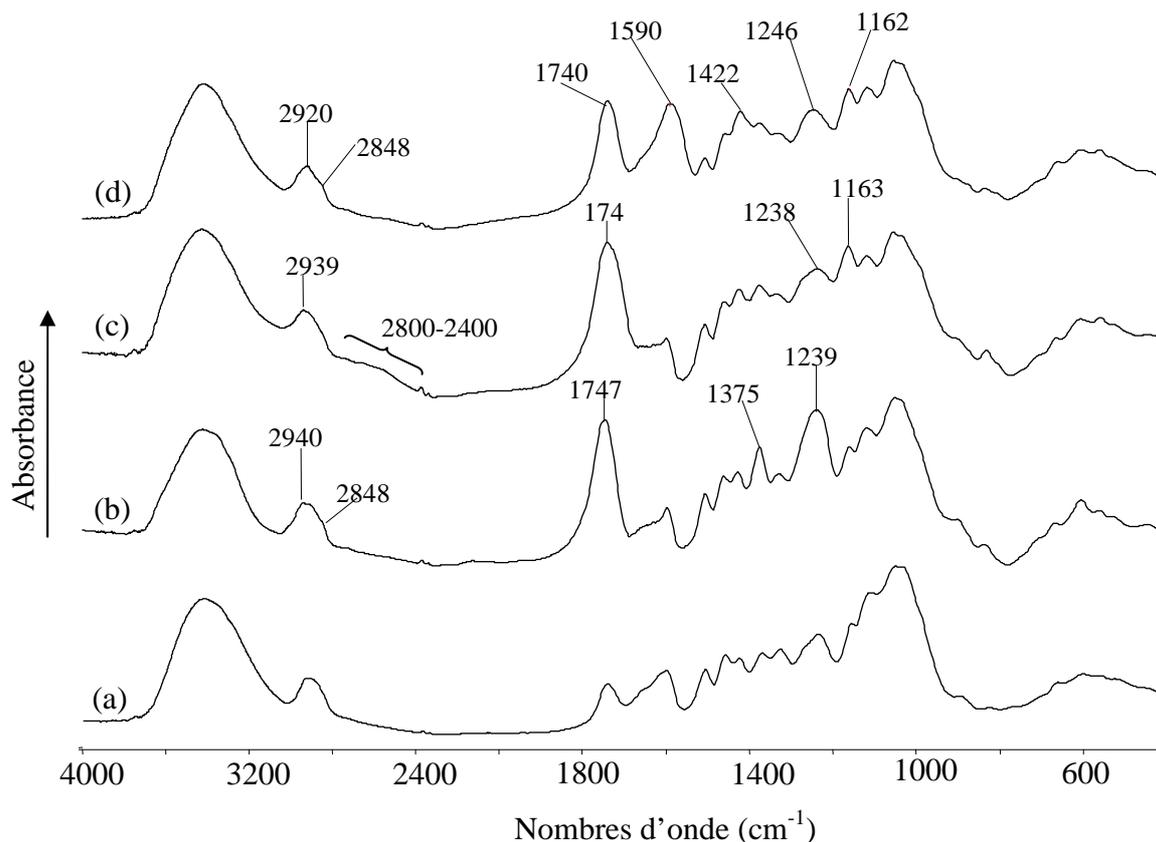


Figure 3.2 : Spectres IRTF entre 4000-400 cm^{-1} de la sciure d'Eucalyptus : (a) non modifiée ; (b) acétylée, (c) succinylée puis protonée (B-AS-OH) ; d) succinylée puis ionisée (B-AS-O⁻) (Pastille de KBr, 1/100 ; Résolution 4 cm^{-1}).

Quel que soit l'anhydride utilisé, l'estérification entraîne l'apparition de nouvelles vibrations caractéristiques des fonctions greffées, qui se superposent au spectre du bois. L'attribution de ces bandes est présentée au Tableau 3.2 (Silverstein *et al.*, 1998). La comparaison des spectres de B-AS-OH et B-AS-O⁻, a permis d'identifier de façon précise les vibrations caractéristiques, d'une part des fonctions acides carboxyliques, et d'autre part des fonctions carboxylates.

Dans le cas de B-AS-OH, la présence de groupes carbonyles provenant à la fois de l'ester et de la fonction COOH (qui vibrent dans la même zone) se traduit par un pic plus large vers 1742 cm^{-1} . L'intensité de ce pic diminue logiquement après agitation du bois succinylé en milieu basique, les élongations asymétriques et symétriques du groupe COO⁻ vibrant dans une autre zone (vers 1590 et 1422 cm^{-1} , respectivement).

Tableau 3.2 : Attribution des bandes de vibrations IRTF associées aux groupes acétylé et succinyle greffés dans le bois.

Zone d'absorption (cm^{-1})	Attribution*
2920-2939	ν_{as} [CH_2]
2848	ν_s [CH_3]
2800-2400	ν [O-H] _{COOH}
1747-1740	ν [C=O] _{ester et/ou COOH}
1590	ν_{as} [COO^-]
1422	ν_s [COO^-]
1375	δ_s [CH_3]
1246-1162	ν [C-O]

* ν : vibration d'élongation ; δ : déformation dans le plan ;
 γ : déformation hors du plan; s : symétrique ; as : asymétrique.

1.1.3. Évaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des bois acétylé et succinylé

1.1.3.1. Courbes de sorption de l'eau vapeur au cours du temps

Les différents types de sciures modifiées ont été conditionnés dans une enceinte à 25°C et 100 % d'humidité relative. L'évolution de leur teneur en eau au cours du temps est présentée à la Figure 3.3.

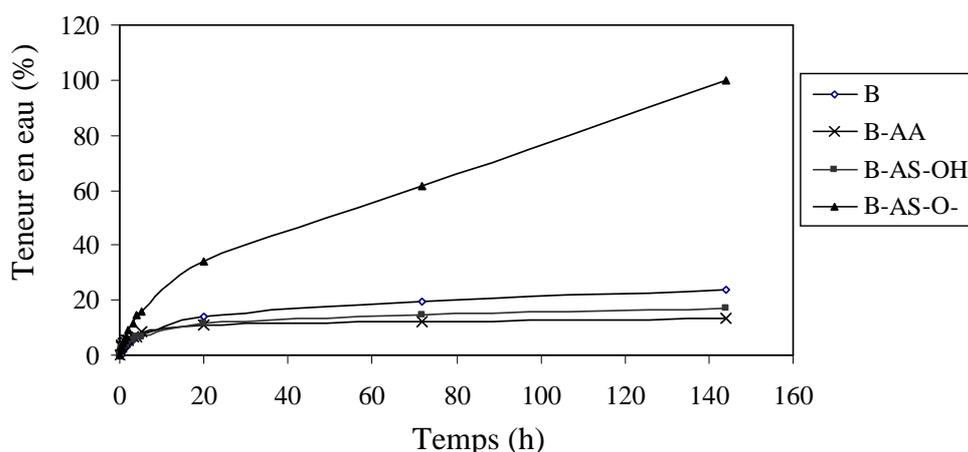


Figure 3.3 : Courbes cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau de la sciure d'Eucalyptus non modifiée (B), acétylée (B-AA) ou succinylée (B-AS-OH : forme protonée ; B-AS-O⁻ forme ionique), lors d'un conditionnement à 25°C et 100 % HR. Ces résultats sont les moyennes de trois répétitions.

La Figure 3.3 montre que le comportement du bois vis-à-vis de l'eau vapeur, diffère en fonction du traitement. Comme nous l'avions anticipé, le bois est moins hygroscopique après acétylation. Ce résultat s'explique à la fois par la diminution du nombre de fonctions hydroxyles et par l'encombrement des parois cellulaires après réaction avec l'anhydride acétique (Hill, 2006). En ce qui concerne la succinylation, l'hygroscopicité du bois estérifié dépend du traitement acide ou basique que l'échantillon a subi par la suite. La forme anionique (B-AS-O⁻) s'est avérée beaucoup plus hygroscopique que le bois non modifié, sa teneur en eau augmentant de manière continue pour atteindre 99,9 % après 6 jours (23,9 % dans le cas du bois non modifié) (Kohara et al., 2001). Il est cependant possible que la déprotonation de certains sites phénoliques de la lignine en milieu basique, soit en partie responsable de cette forte augmentation.

De manière inattendue, une diminution de l'hygroscopicité a été mesurée avec B-AS-OH, la teneur en eau du bois ainsi traité n'atteignant que 17,3 % après 6 jours. Une telle diminution a déjà été observée avec l'anhydride maléique (Bessadok et al., 2007). Il est probable que dans le cas de B-AS-OH, la fonction COOH ne soit pas assez hydrophile pour contrebalancer la diminution de l'hydrophilie engendrée par la substitution des fonctions hydroxyles. La formation de ponts hydrogène au niveau des fonctions COOH pourrait également limiter le gonflement de la paroi cellulaire et retarder la diffusion de l'eau à l'intérieur du bois.

1.1.3.2. Évaluation de la mouillabilité des bois modifiés (angle de contact)

La mouillabilité des bois modifiés a été évaluée par la mesure de l'angle de contact entre l'eau et la surface de plaquettes d'Eucalyptus modifiées dans les mêmes conditions que la sciure. Les gains de masse obtenus après modification de plaquettes sont présentés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : WPG et nombre de fonctions hydroxyles substituées, après estérification des plaquettes de bois à partir des anhydrides acétique et succinique.

Réactifs	WPG (%)	n_{OH} substitués (mmol/g bois sec)
Anhydride acétique	11,2	2,66
Anhydride succinique	17,6	1,76

$$n_{OH\ substitués} = ((0,01 \times WPG) / (\text{masse molaire du greffon} - 1)) \times 1000 ; \text{greffon} = -COCH_3 \text{ (43 g/mol) ou } -COCH_2CH_2COOH \text{ (101 g/mol)}$$

Le bois étant un matériau hydrophile et poreux, cet angle de contact a été mesuré au cours du temps. Les résultats sont présentés à la Figure 3.4.

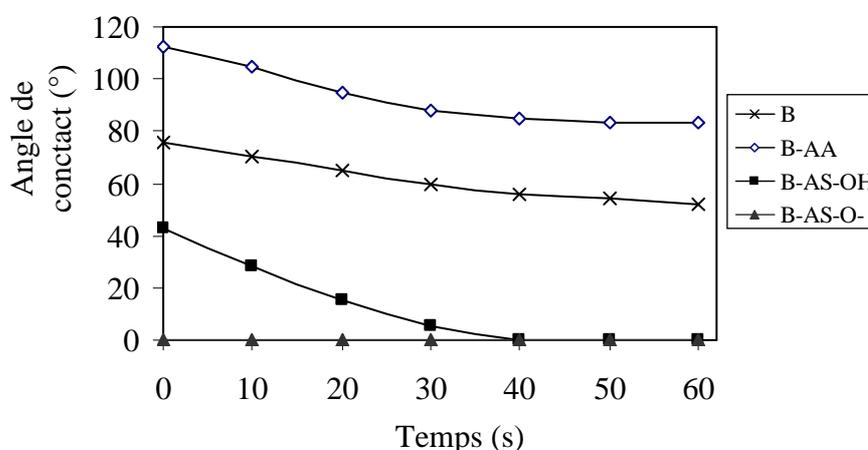


Figure 3.4 : Évolution de l'angle de contact entre l'eau et la surface du bois non modifié (B), acétylé (B-AA), ou succinylé (B-AS-OH : forme protonée ; B-AS-O⁻ forme ionique).

Bien que les plaquettes soient moins modifiées que la sciure (Tableau 3.3), l'acétylation entraîne une augmentation notable de l'angle de contact, indiquant que le bois ainsi modifié est beaucoup plus hydrophobe. La succinylation entraîne dans tous les cas une diminution de l'angle de contact, donc une augmentation du caractère hydrophile de la surface. Cette hydrophilie est particulièrement forte dans le cas de B-AS-O⁻ puisque, dès que la goutte est déposée, elle est absorbée par le matériau, (angle de contact non mesurable). Ainsi, malgré le ralentissement de la cinétique de sorption de l'eau vapeur observée avec B-AS-OH (Figure 3.3), l'affinité de ce bois vis-à-vis de l'eau liquide a fortement augmenté.

1.1.3.3. Étude relaxométrique de la mobilité de l'eau dans les différents bois modifiés

L'influence de la modification chimique sur la mobilité de l'eau à l'intérieur de la sciure de bois a ensuite été étudiée par relaxométrie. La distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans les différents bois modifiés est présentée à la Figure 3.5.

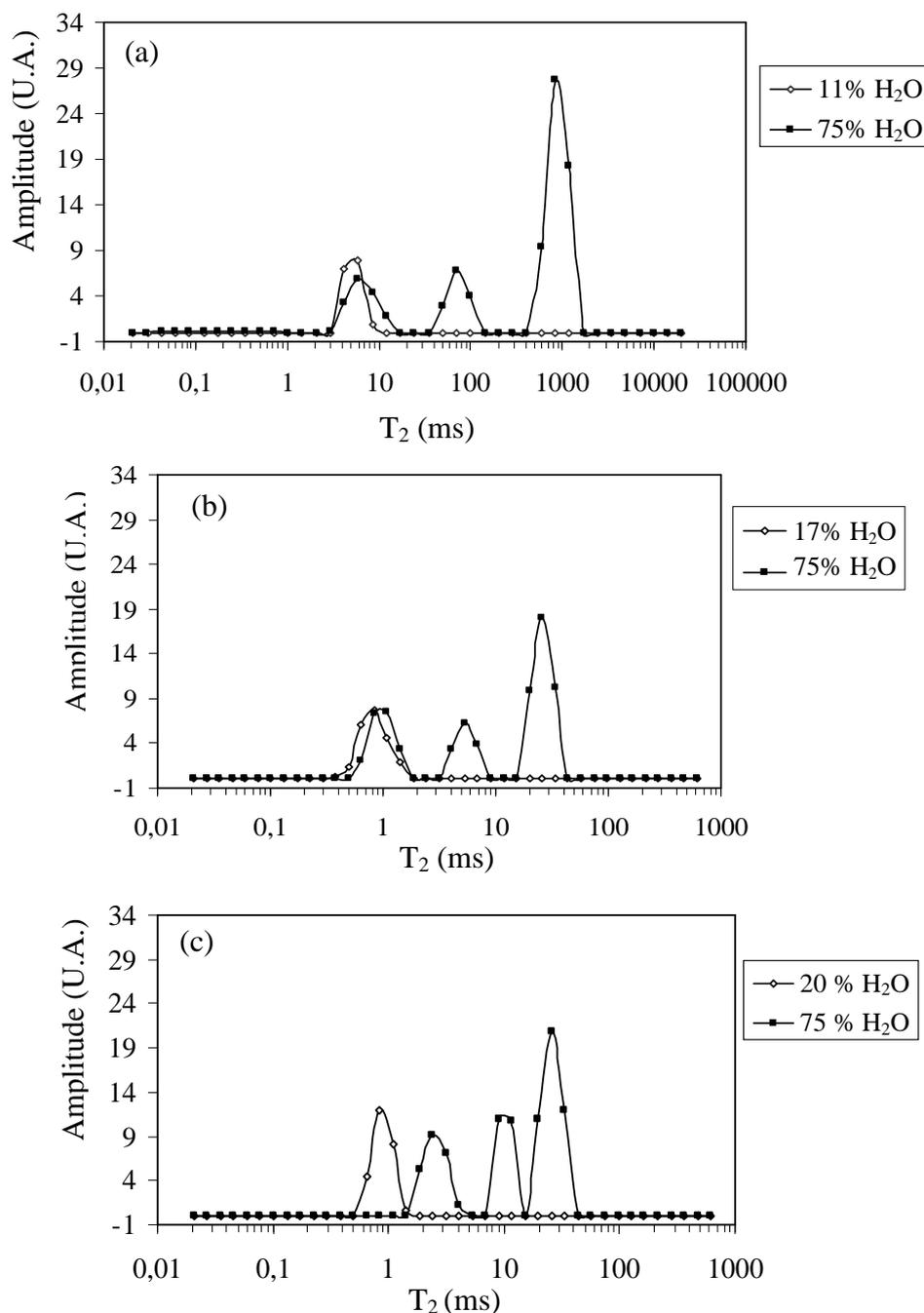


Figure 3.5 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la sciure d'Eucalyptus modifiée, pour différentes teneurs en eau : (a) bois acétylé (B-AA ; WPG = 20 %) ; (b) bois succinylé forme protonée (B-AS-OH : WPG = 27 %) ; (c) bois succinylé forme ionique (B-AS-O⁻ : WPG = 27 %).

Le pic à 4,1-6,9 ms, observé avec le bois acétylé B-AA, correspond à l'eau liée. Par rapport au bois non modifié (Figure 2.8a, Chapitre 2), ce pic est déplacé vers les temps T_2 longs, indiquant que l'eau liée est plus mobile après acétylation. On observe le même déplacement vers les temps longs au niveau de l'eau libre (comparaison avec Figure 2.8-b, Chapitre 2)

identifiée à 49,3-100 ms (eau des micropores) et 585-1190 ms (eau des lumens). Ces déplacements n'ont pas encore été complètement élucidés à ce stade de l'étude, mais ils pourraient être liés à la modification des interactions entre le substrat et l'eau, du fait de la présence des groupements acétyles hydrophobes. Une modification de la porosité du bois après acétylation n'est pas non plus exclue.

En ce qui concerne B-AS-OH, on n'observe aucune modification significative des T_2 de l'eau liée, ni de l'eau libre après la modification (cf. Figure 2.8, Chapitre 2), indiquant que ce traitement affecte peu la mobilité de l'eau dans le bois. Les fonctions COOH greffées étant hydrophiles, la force des interactions entre l'eau et le substrat n'est pas affaiblie dans ce cas. De plus, il existe probablement des différences de structure entre les parois cellulaires acétylées et succinylées : contrairement aux groupements acétyles, des interactions fortes peuvent exister entre les fonctions COOH et le bois (pont hydrogène par exemple). Le traitement basique (B-AS-O⁻) entraîne un déplacement des T_2 de l'eau liée et d'une partie de l'eau libre (eau des micropores) vers les temps longs. Un phénomène similaire avait déjà été observé après traitement du bois en milieu alcalin et avait été attribué à l'ionisation des groupes carboxyliques et phénoliques à l'intérieur du bois (Chapitre 2, Paragraphe 1.2.2).

1.2. Impact de l'estérification sur l'hydratation des composites bois/ciment

L'estérification du bois à partir des anhydrides acétique ou succinique a permis de modifier la balance hydrophile/hydrophobe de la matière lignocellulosique. Nous allons maintenant étudier l'influence de ces perturbations sur l'hydratation des composites bois/ciment.

1.2.1. Étude relaxométrique

Dans un premier temps, l'hydratation des composites CBC préparés à partir de sciure modifiée dans les conditions précédentes (cf. Tableau 3.1) a été étudiée par relaxométrie (Figure 3.6). La teneur en bois a été maintenue à $b/c = 0,2$ et le rapport $e/c = 0,50$ a été choisi.

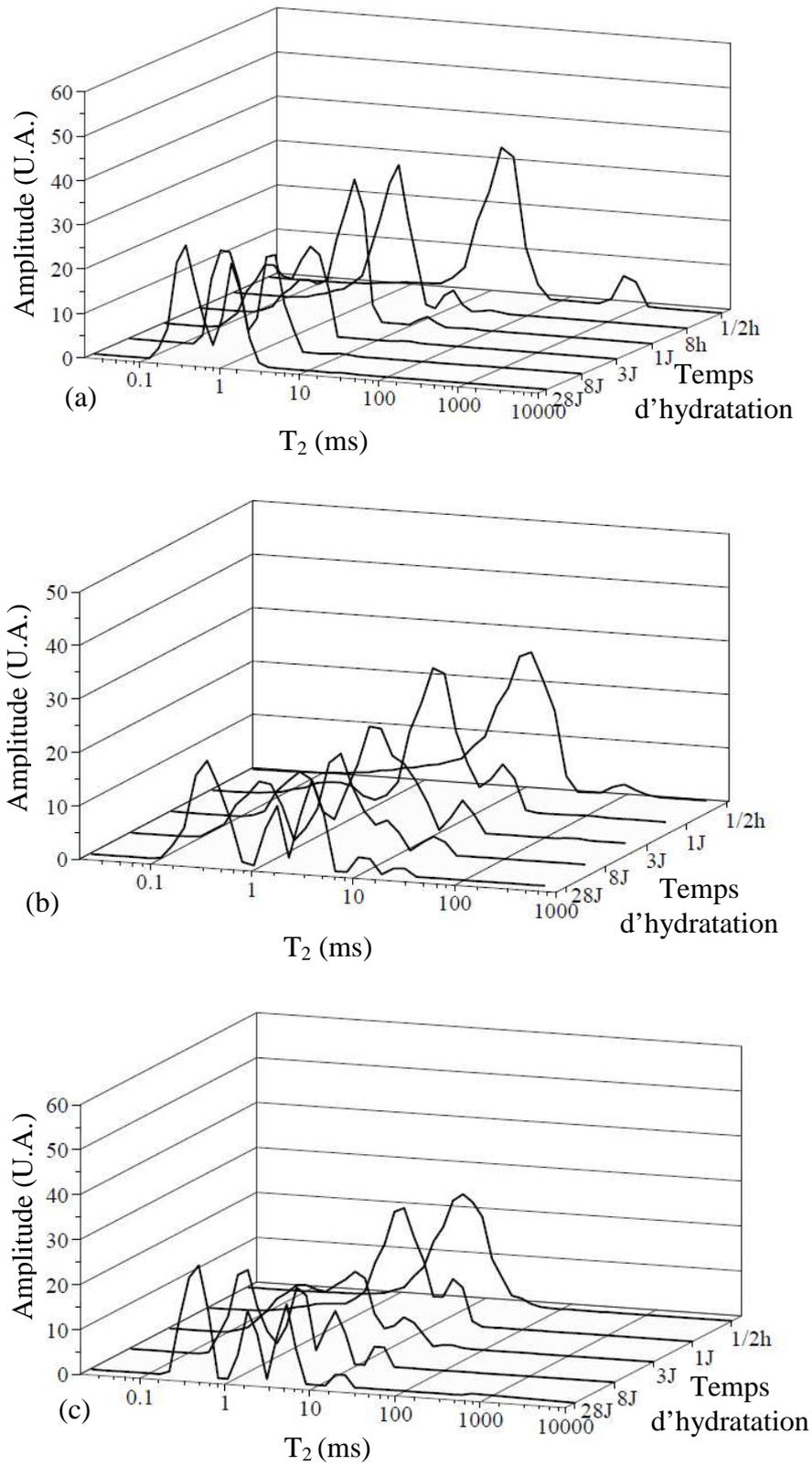


Figure 3.6: Distribution des temps de relaxation T_2 des composites préparés à partir d'*Eucalyptus saligna* acétylé et succinylé ($e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$), à différents stades de leur hydratation : a) B-AA (composite C6) ; b) B-AS-OH (C7) et c) B-AS-O⁻ (composite C8).

L'allure générale des spectres obtenus varie avec la nature de la modification réalisée. En ce qui concerne le composite C6, un nouveau pic non détecté dans le cas du composite témoin C1, est observé au début de l'hydratation vers 585-1190 ms. Ce pic, dont la contribution au signal RMN est de 8 %, a été attribué précédemment à l'eau libre présente dans les lumens du bois acétylé (cf. Figure 3.5-a). Ce pic disparaît après 8 h (Figure 3.6-a), indiquant un transfert d'eau rapide vers la matrice cimentaire.

Le pic vers 11,7-19,9 ms, observé lorsque l'eau capillaire du ciment est progressivement consommée (au delà de 1 jour, Figure 3.6a), est probablement associée à l'eau des micropores du bois, même si cette eau apparaît un peu moins mobile que lorsque le bois était analysé seul (cf. Figure 3.5). Sa contribution au signal est faible (2,6 %). À ce même stade de l'hydratation, la contribution de l'eau libre du bois dans le composite C1 était de 19 %. Le bois retient donc moins d'eau après acétylation. Après 28 jours d'hydratation, l'allure du spectre du composite C6 est similaire à celle du composite témoin C1.

L'évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation des composites C6, C7 et C8 est présentée Figure 3.7.

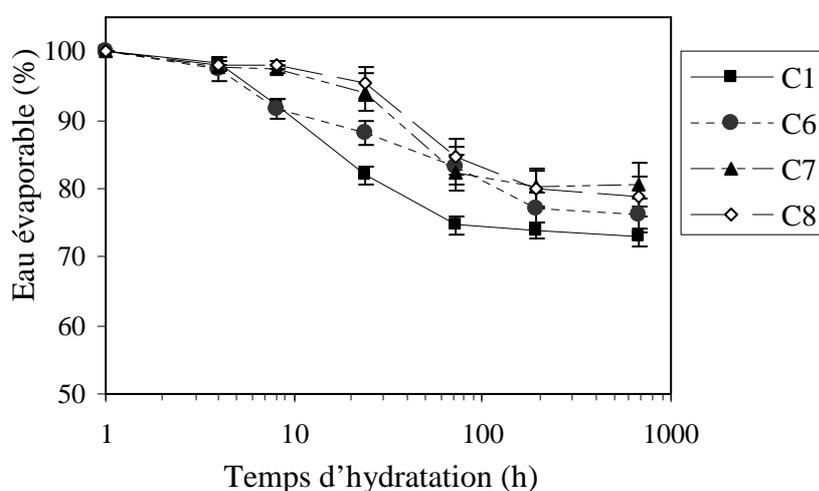


Figure 3.7 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation des composites C6 (B-AA), C7 (B-AS-OH) et C8 (B-AS-O⁻) et comparaison avec le composite témoin C1 ($e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$). Ces résultats sont les moyennes de trois répétitions.

Au début de l'hydratation, la teneur en eau évaporable du composite C6 décroît plus rapidement que celle du C1, témoignant d'une accélération de la prise. Mais après 8 h, on observe un ralentissement de l'hydratation. Après 28 jours, la quantité d'hydrates formés dans le composite C6 est inférieure à celle du composite C1, traduisant un effet inhibiteur.

En ce qui concerne les composites préparés à partir de bois succinylé, très peu de différences ont été notées entre C7 et C8, tant au niveau de la distribution des T_2 (Figure 3.6) que de l'évolution de la teneur en eau évaporable (Figure 3.7). Ce résultat peut facilement s'expliquer par la forte basicité du milieu, qui entraîne probablement une déprotonation rapide de la fonction COOH en COO^- . Contrairement à ce qui est observé avec le bois non modifié ou acétylé, le pic associé à l'eau libre à l'intérieur du bois vers 6,1-25,9 ms, est observable tout au long de la prise, même si son intensité tend à décliner au cours du temps (Figures 3.6-b et 3.6-c). En raison de son hydrophilie accrue, le bois succinylé a tendance à retenir l'eau, et donc, à ralentir son transfert vers la matrice.

Cette rétention d'eau par le bois succinylé pourrait donc être à l'origine de l'effet retardateur constaté dès le début de l'hydratation, la teneur en eau évaporable dans les composites C7 et C8 évoluant peu pendant les 24 premières heures (Figure 3.7). On note également un effet inhibiteur après 28 jours (moins d'hydrates formés dans C7 et C8 que dans C1). Un autre phénomène pourrait amplifier ces effets : la chélation d'une partie des ions Ca^{2+} présents dans la matrice cimentaire au niveau des fonctions COO^- greffées à l'intérieur du bois (Ohama, 1998).

À noter qu'après 28 jours d'hydratation, un pic supplémentaire est observé vers 2,41-5,31 ms dans le cas des composites C7 et C8. Il résulte probablement de la séparation des contributions de l'eau capillaire du ciment et de l'eau liée à l'intérieur du bois dans ce cas (déplacement du pic du bois vers les temps longs, comme sur la Figure 3.5).

1.2.2 Étude calorimétrique

1.2.2.1 Hydratation des composites préparés à partir de bois estérifié

L'hydratation des composites a été également étudiée par calorimétrie. Les courbes d'évolution de la température des CBC au cours de l'hydratation, sont présentées à la Figure 3.8 ($b/c = 0,2$ et $e/c=0,5$).

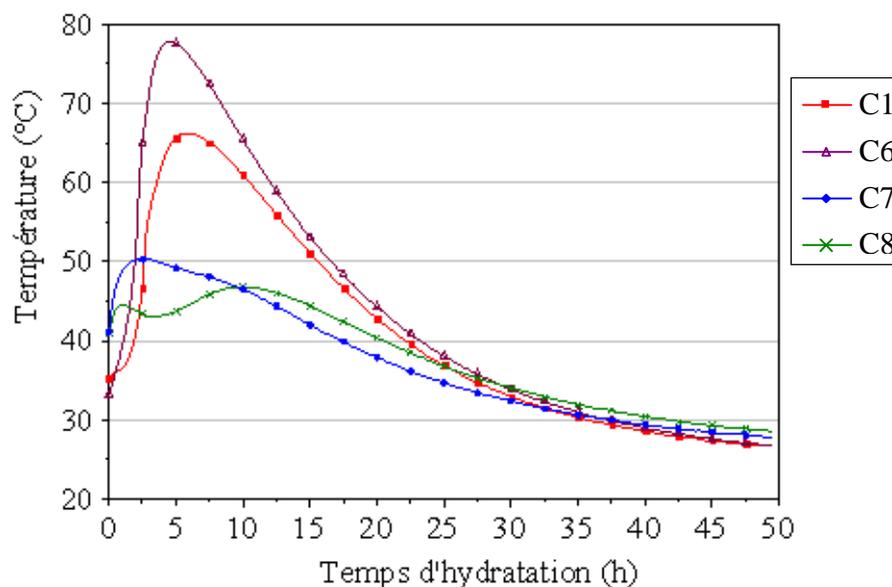


Figure 3.8 : Évolution de la température des composites C1, C6, C7 et C8 au cours de l'hydratation.

Ces courbes font état d'une importante libération de chaleur dans le cas du composite chargé en bois acétylé (composite C6). La température croît plus rapidement dans le composite C6 comparée au composite témoin C1, ce qui correspond à l'effet accélérateur mesurée par relaxométrie. En se basant uniquement sur les résultats calorimétriques, vu la différence significative de température maximale ($\approx 11^\circ\text{C}$) observée entre les composites C6 et le témoin C1, on pourrait conclure que l'acétylation du bois favorise la formation des hydrates. Or les résultats relaxométriques de la Figure 3.7 indiquent le contraire. L'importante libération de chaleur notée dans le cas du composite C6 ne peut donc pas s'expliquer uniquement par la formation des hydrates.

En ce qui concerne les composites à base de bois succinylé (C7 et C8), l'effet inhibiteur est confirmé par l'analyse calorimétrique (Figure 3.8). La légère augmentation de température mesurée dès les premières minutes a été attribuée à la chaleur libérée lors de la dissolution initiale du ciment. À noter que dans le cas de C7, la température maximale est légèrement plus élevée (50°C) et est atteinte plus rapidement. Cette différence peut s'expliquer par la présence des fonctions $-\text{COOH}$ qui favorisent la dissolution initiale du ciment. Les ions Na^+ présents dans la forme anionique peuvent également contribuer au phénomène.

1.2.2.2. Impact de l'hydrolyse des fonctions esters greffées sur l'hydratation

Il est possible qu'au cours de l'hydratation, une partie des fonctions esters greffées s'hydrolyse en raison du milieu fortement basique, engendrant les différences notées Figure 3.8. L'hydrolyse d'une partie des fonctions greffées semble en effet confirmée par la spectroscopie infrarouge (Figure 3.9). Pour cette analyse, les composites durcis (après 28 jours) ont été broyés, puis un échantillonnage de la matrice ciment a été extrait du mélange pour chaque type de composite, en évitant soigneusement toute contamination par le bois. Une vibration supplémentaire est observée vers 1566 cm^{-1} (Figure 3.9), dans le cas des composites préparés à partir de bois estérifié. Cette vibration pourrait correspondre à la vibration d'élongation des fonctions COO^- formées après hydrolyse des esters, attendue dans cette zone (Silva *et al.*, 2002).

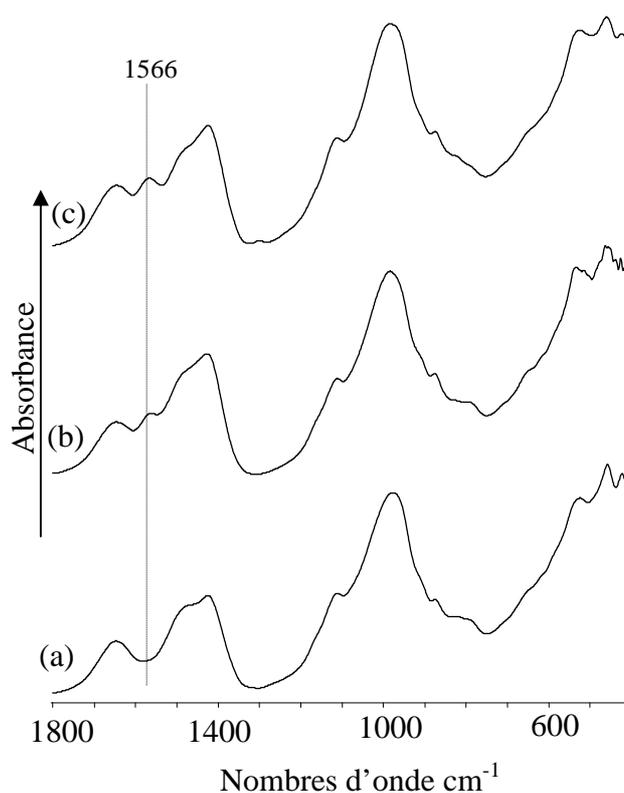


Figure 3.9 : Spectres IRTF, entre $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, du ciment seul dans les CBC préparés à partir de bois estérifié, après 28 jours d'hydratation : a) bois non modifié (C1) ; b) : B-AA (C6) ; c) B-AS-OH (C7) (Pastille de KBr 1/100 ; Résolution 4 cm^{-1}).

Pour confirmer cette hypothèse, des composites de ciment et de bois non modifié ($b/c = 0,2$ et $e/c = 0,5$) contenant de l'acide acétique ou succinique ont été préparés et analysés par infrarouge (Figure 3.10). Ces acides ont été introduits dans des proportions équivalentes au

nombre de groupes hydroxyles substitués à l'intérieur du bois (n_{OH} substitués, Tableau 3.1), i.e. au nombre de moles d'acide susceptible d'être libéré dans le ciment si l'hydrolyse est totale.

La bande de vibration vers 1566 cm^{-1} apparaît clairement Figure 3.10, confirmant l'hypothèse d'une hydrolyse des fonctions greffées dans le cas des composites préparés à partir de bois estérifié. Cette hydrolyse n'est cependant que partielle puisque l'intensité de la bande à 1566 cm^{-1} est beaucoup plus faible sur la Figure 3.9.

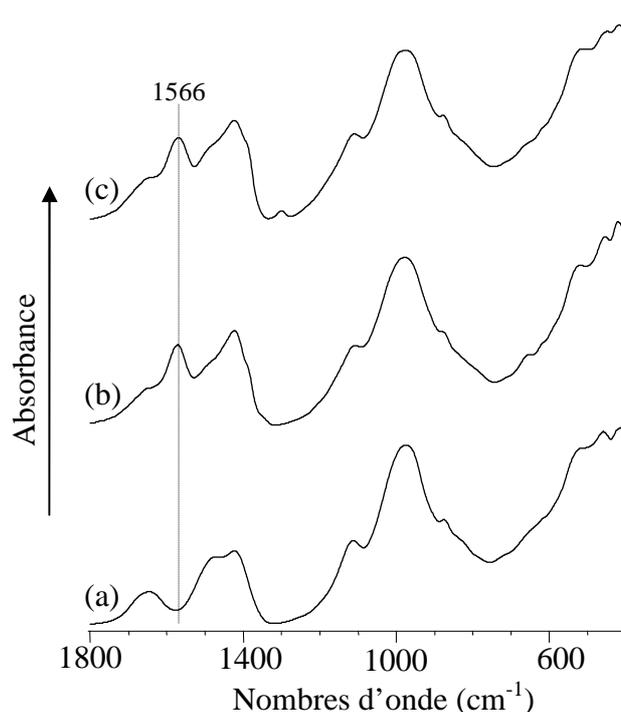


Figure 3.10 : Spectres IRTF, entre $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, du ciment seul dans les CBC contenant de l'acide acétique ou succinique, après 28 jours d'hydratation : a) C1 : bois/ciment seul ; b) C9 : bois/ciment/acide acétique ; c) C10 : bois/ciment/acide succinique (Pastille de KBr, 1/100 ; Résolution 4 cm^{-1}).

L'évolution de la température des mélanges bois/ciment/acide au cours de l'hydratation sont présentées à la Figure 3.11. Les résultats obtenus à partir des acides introduits sous forme leur forme ionique (carboxylates) sont également présentés (composites C11 et C12).

On ne retrouve pas avec ces systèmes, les effets observés avec le bois modifié, quelle que soit la forme (protonée ou anionique) de la molécule ajoutée. L'augmentation de la température maximale observée après acétylation du bois, ne se produit pas lorsque l'acide acétique ou l'acétate de sodium sont ajoutés au ciment. L'acide acétique accélère la dissolution initiale du ciment, mais n'entraîne pas de libération de chaleur supplémentaire. L'acétate de sodium retarde légèrement en revanche l'hydratation.

Dans les composites C10 et C12, l'acide succinique ou le succinate de sodium ont tendance à inhiber le processus d'hydratation du ciment plus fortement que dans le cas des composites C7 et C8. De plus, contrairement au bois succinylé, seul l'incorporation de l'acide semble accélérer la dissolution initiale du ciment.

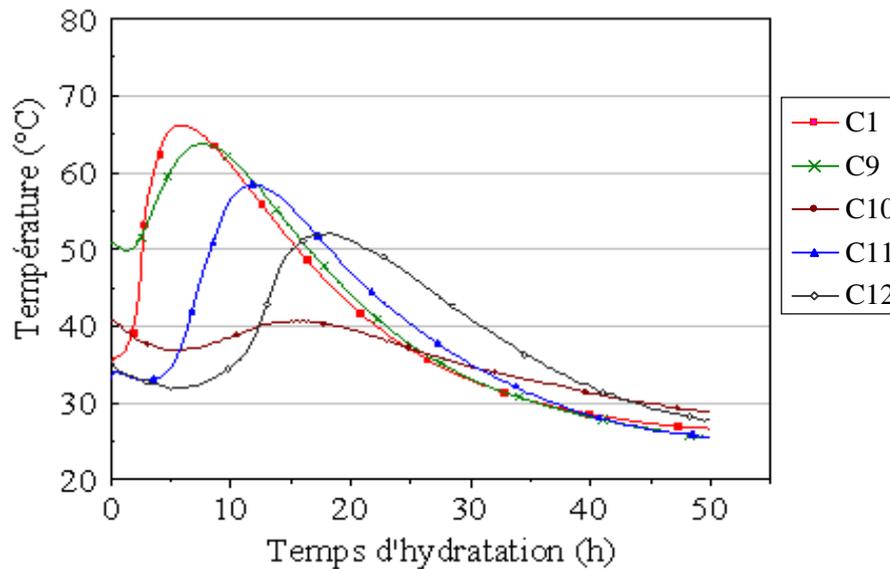


Figure 3.11 : Evolution de la température des composites bois/ciment contenant des acides sous forme protonée ou anionique au cours de l'hydratation : C1 : bois/ciment seul ; C9 : bois/ciment/acide acétique ; C10 : bois/ciment/acide succinique ; C11 : bois/ciment/acétate de sodium ; C12 : bois/ciment/succinate de sodium.

En conclusion, même si une hydrolyse partielle des fonctions esters greffées se produit au cours de la prise du ciment, elle n'est pas entièrement responsable des effets accélérateurs ou inhibiteurs mis en évidence par calorimétrie et relaxométrie.

2. Incorporation d'adjuvants chimiques dans la matrice ciment

Dans une deuxième approche, l'impact de deux adjuvants chimiques sur les propriétés des CBC a été étudié : un accélérateur de prise, le chlorure de calcium, et un agent hydrophobisant, l'octyltriéthoxysilane.

2.1. Modification de la matrice ciment par un accélérateur de prise : le chlorure de calcium (CaCl_2)

2.1.1 Étude relaxométrique

2.1.1.1. Système ciment/ CaCl_2

Dans un premier temps, le système ciment/ CaCl_2 a été étudié par relaxométrie. La teneur en CaCl_2 par rapport au ciment a été fixée à 0,04 (rapport massique) et le rapport $e/c = 0,5$ a été choisi. Le chlorure de calcium est préalablement dissous dans l'eau de gâchage. La distribution des temps de relaxation T_2 au cours de l'hydratation est présentée à la Figure 3.12 (pâte P5).

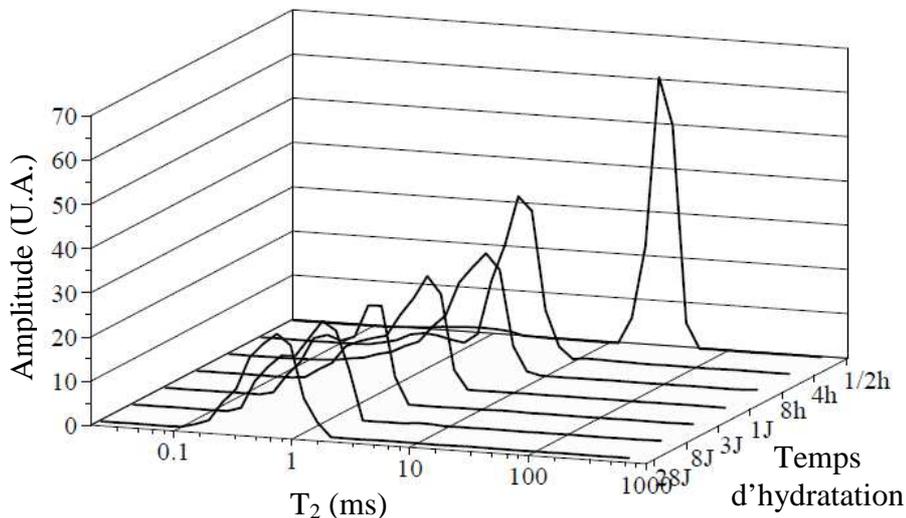


Figure 3.12 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la pâte ciment contenant du chlorure de calcium (pâte P5), à différents stades de l'hydratation. $\text{CaCl}_2/\text{ciment} = 0,04$; $e/c = 0,5$.

Au début de l'hydratation (30 min), aucune différence notable n'est détectée entre les pâtes P5 et P1 (ciment seul), le pic de l'eau capillaire apparaissant vers 15,3-43,9 ms. L'accélération de l'hydratation du ciment en présence de CaCl_2 est nettement visible après 4 h : par rapport à P1 (cf. Figure 2.1), elle se traduit par un déplacement beaucoup plus rapide du pic de l'eau capillaire vers les T_2 courts (1,4-6,9 ms dans P5 et 11,7-25,9 ms dans P1, après 4 h). Après 28 jours, la distribution de T_2 présente un seul pic large vers 0,17-1,4 ms. Dans la pâte P1, on observait deux pics : l'eau du gel vers 0,10-0,64 ms et l'eau capillaire vers 0,84-1,4 ms. Il y a eu un déplacement de l'eau du gel vers les temps plus longs en présence de CaCl_2 , conduisant à un recouvrement des pics de l'eau du gel et capillaire. La

structure du gel de C-S-H est donc modifiée par l'incorporation de CaCl_2 (pores plus gros). Ces résultats sont en accord avec ceux de Juenger & Jennings (2001) et Juenger *et al.* (2005), qui ont montré par une autre voie, que CaCl_2 augmentait la porosité du gel C-S-H (méthode par adsorption d'azote et microscopie à transmission aux rayons X).

L'accélération de la prise en présence de CaCl_2 est confirmée par l'évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation (Figure 3.13). La formation des hydrates est plus importante pendant les 24 premières heures (il n'y a pas de période dormante), mais la tendance s'inverse ensuite. Après 28 jours, la quantité d'hydrates formés est légèrement supérieure dans la pâte P1.

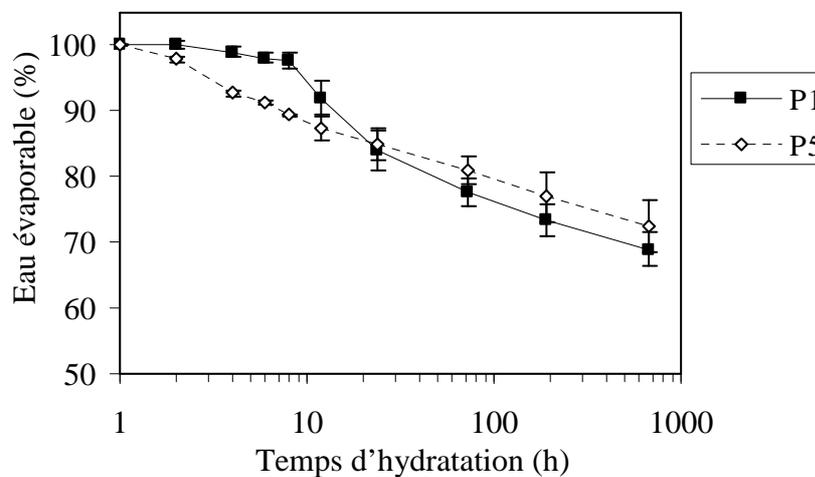


Figure 3.13 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation des pâtes P1 (ciment seul) et P5 (ciment + CaCl_2). $e/c=0,5$; $\text{CaCl}_2/\text{ciment} = 0,04$. Ces résultats sont les moyennes de trois répétitions.

2.1.1.2. Système ciment/bois/ CaCl_2

La distribution des temps de relaxation T_2 du système ciment/bois/ CaCl_2 au cours de l'hydratation est présentée à la Figure 3.14 (composite C13 : $e/c=0,5$; $b/c=0,2$; $\text{CaCl}_2/\text{ciment} = 0,04$). L'évolution de la teneur en eau évaporable est présentée à la Figure 3.15.

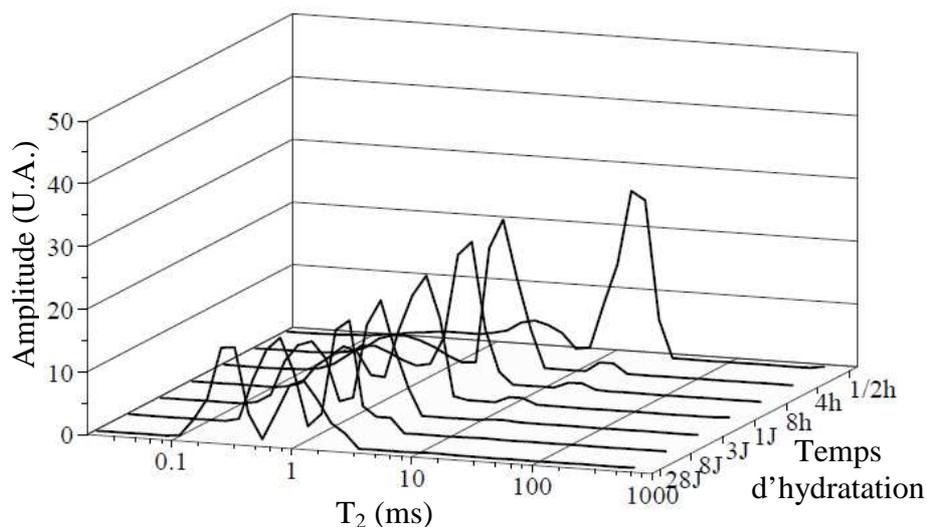


Figure 3.14 : Distribution des temps de relaxation T_2 du système bois/ciment/ CaCl_2 au cours de l'hydratation (composite C13 : $e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$; $\text{CaCl}_2/\text{ciment} = 0,04$).

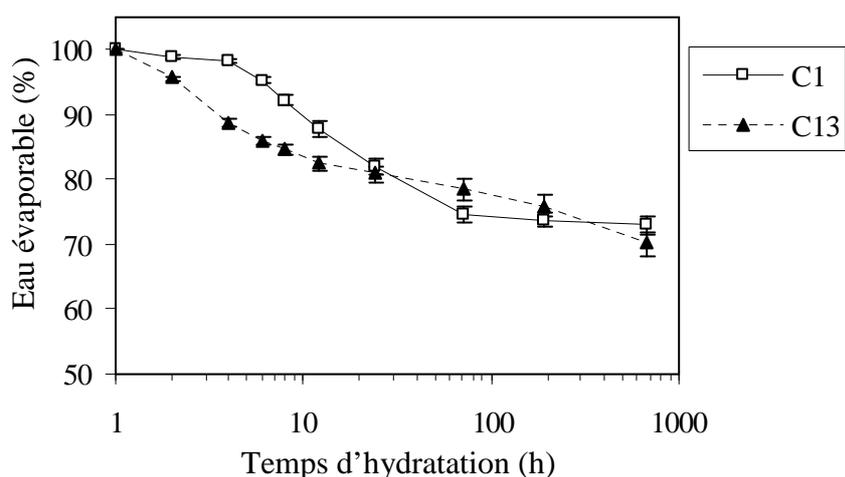


Figure 3.15 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation du composite C13 ($e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$; $\text{CaCl}_2/\text{ciment} = 0,04$) et comparaison avec le composite C1 ($b/c=0,2$ et $e/c=0,5$). Ces résultats sont les moyennes de trois répétitions.

Par rapport à C1, l'hydratation du ciment en présence de CaCl_2 se traduit encore une fois par un déplacement beaucoup plus rapide du pic de l'eau capillaire vers les T_2 courts, ainsi que par une consommation plus rapide de l'eau évaporable au cours des premières heures. Il y a donc accélération de la prise, comme dans la pâte P5.

Dans le composite C13, après 4 h, la proportion d'eau libre à l'intérieur du bois est nettement inférieure à celle observée dans le cas du composite témoin C1, après 1 jour d'hydratation (cf. Chapitre 2, Paragraphe 2.1.1). La structuration rapide du ciment accélère probablement dans ce cas le transfert d'eau du bois vers la matrice. Contrairement à la pâte P5, l'eau du gel

dans le composite C13 apparaît à des temps T_2 courts vers 0,101-0,494 ms, ce qui semble indiquer à nouveau une modification de la porosité du C-S-H en présence de bois.

2.1.2 Étude calorimétrique

Le suivi calorimétrique de l'hydratation du ciment seul en présence de CaCl_2 a d'abord été réalisé (Figure 3.16). La température maximale est atteinte plus rapidement dans la pâte P5 (1,5 h dans P1 et 7,5 h dans la pâte témoin P1), ce qui est en accord avec l'évolution de la teneur en eau évaporable Figure 3.14 et confirme l'effet accélérateur de CaCl_2 .

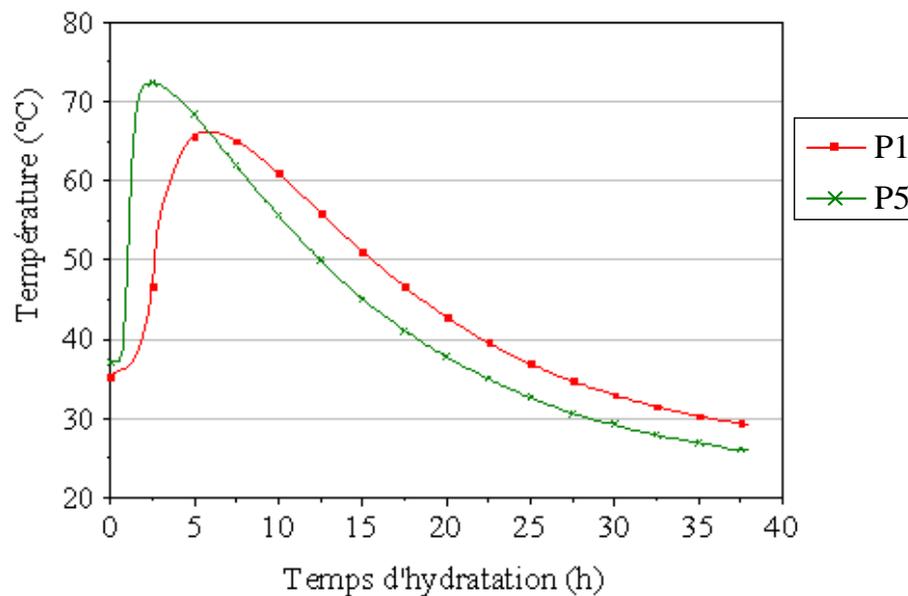


Figure 3.16 : Évolution en fonction du temps d'hydratation de la température des pâtes P1 (ciment seul) et P5 (ciment + CaCl_2). $e/c=0,5$; $\text{CaCl}_2/\text{ciment} = 0,04$.

Les résultats du suivi calorimétrique de l'hydratation du système ciment/bois/ CaCl_2 similaires à ceux de la Figure 3.16 ne sont pas présentés.

2.1.3 Analyse microscopique IRTF

Le composite C13 a été étudié par spectroscopie IRTF, dans les mêmes conditions que précédemment (Chapitre3, Paragraphe 1.2.2.2.) mais cette analyse n'a pas été suffisamment pertinente pour être discutées ici.

2.2 Modification de la matrice ciment par un agent hydrophobisant : l'octyltriéthoxysilane [OTES : C₈H₁₇-Si(OEt)₃]

2.2.1 Réactivité des alcoxysilanes en milieu aqueux : le procédé sol-gel

Les alcoxysilanes comme l'octyltriéthoxysilane (OTES) sont des molécules de formule R_nSi(OR')_(4-n) (n = 0, 1, 2 ou 3) qui, grâce à leurs fonctions alcoxysilanes hydrolysables, peuvent être utilisées pour modifier la surface de nombreux substrats inorganiques comme le ciment. Les tri- et tétra-alcoxysilanes, très réactifs, sont généralement choisis pour ce type de modification, via le procédé sol-gel (Brinker, 1990). Ce procédé est schématisé Figure 3.17, dans le cas d'un substrat inorganique porteur de groupements hydroxyles et traité par un trialcoxysilane : le silane est hydrolysé dans une première étape, puis polymérisé par oxalation (polycondensation avec formation d'eau ou d'alcool, qui conduit à des ponts oxygène). Parallèlement, le substrat réagit avec le polysiloxane formé, via un certain nombre de liaisons, hydrogène et covalentes (condensation avec perte d'eau).

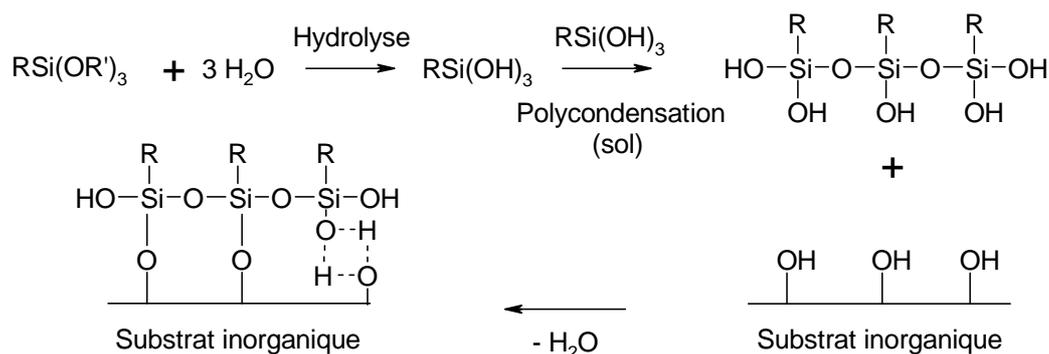


Figure 3.17 : Mécanisme général du procédé sol-gel à partir d'un trialcoxysilane

La nature des polysiloxanes formés dépend de l'équilibre entre les mécanismes de croissance (polycondensation) et d'interaction avec le substrat, cet équilibre étant conditionné par de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la concentration en eau, la température ou le pH (Osterholtz & Pohl, 1992 ; Riegel *et al.*, 1998 ; Tejedor-Tejedor *et al.*, 1998 ; Minet *et al.*, 2005 ; Jiang *et al.*, 2007 ; Brochier-Salon *et al.*, 2008). L'encombrement stérique des groupements alcoyles joue également un rôle prépondérant sur la stabilité hydrolytique des alcoxysilanes ; le triméthoxysilane (par exemple) s'hydrolysera plus rapidement que le triéthoxysilane dans la première étape.

2.2.2 Étude relaxométrique

2.2.2.1. Système OTES/solution alcaline

Dans un premier temps, l'octyltriéthoxysilane (OTES) a été analysé par relaxométrie, d'abord pur (Figure 3.18), puis en présence d'une solution alcaline (simulation du milieu cimentaire, Figure 3.20). La solution alcaline décrite au chapitre 2, paragraphe 1.2.2 a été utilisée (pH = 13,3). La concentration en OTES dans la solution alcaline a été déterminée sachant que la teneur *OTES/ciment* a été fixée à 0,02 (rapport massique) et le rapport *e/c* à 0,5 (cela correspond à un rapport massique *OTES/solution* de 0,04).

À titre de comparaison, un silane inorganique, le tétraéthoxysilane (TEOS), a également été analysé et reporté Figures 3.18 et 3.19.

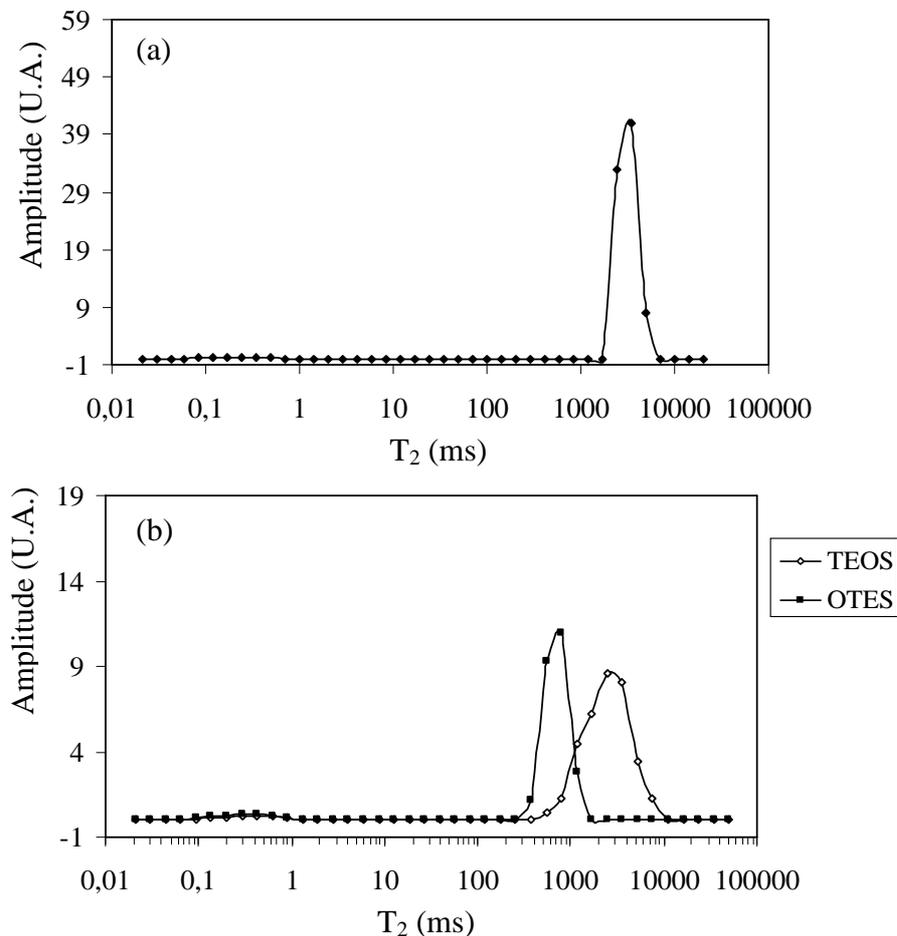


Figure 3.18 : Distribution des temps de relaxation T_2 de : a) eau déionisée : (b) de OTES et de TEOS purs.

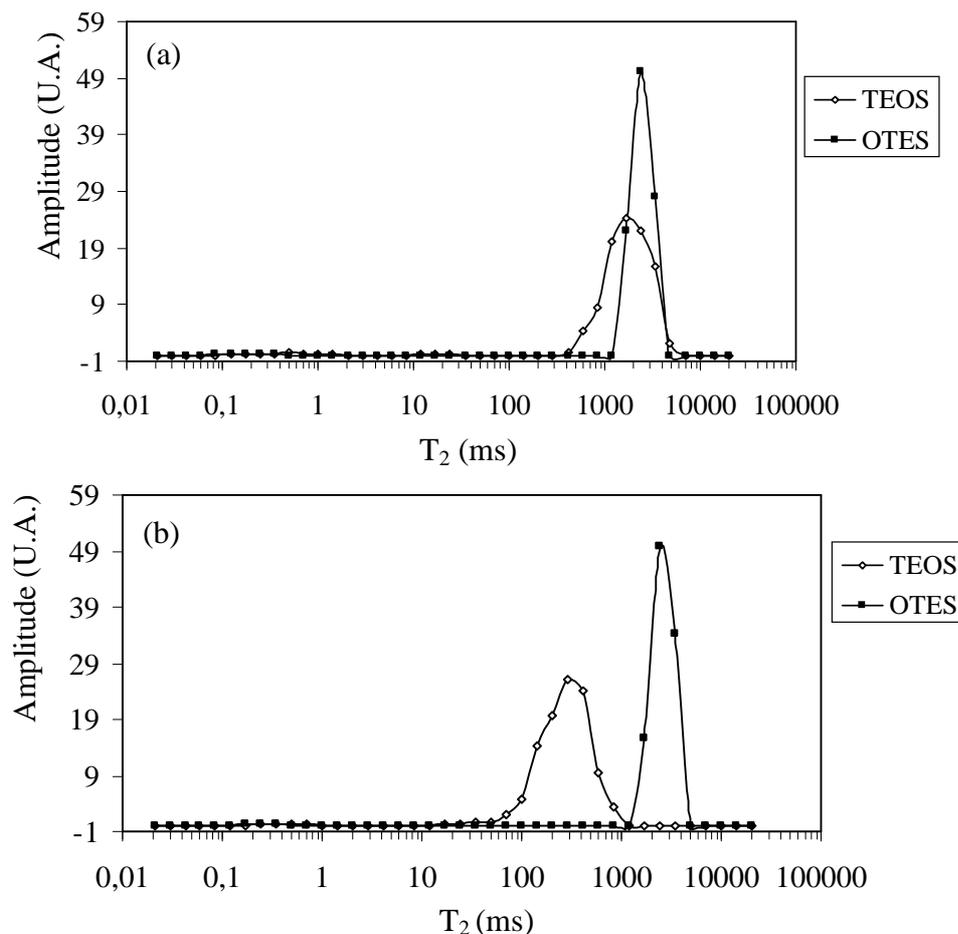


Figure 3.19 : Distribution des temps de relaxation T_2 de OTES et de TEOS en solution alcaline : a) après 30 min ; b) après 24 h (pH = 13,3).

Le domaine de T_2 des protons de OTES pur apparaît vers 544–1160 ms, alors que celui de l'eau est observé vers 1690-4870 ms. Lorsque OTES est mélangé à la solution alcaline, après 30 min, on observe deux phases dans le tube RMN et un seul pic correspondant au pic de l'eau dans le spectre des T_2 (Figure 3.19a). Le pic des protons de OTES n'est donc pas détecté, probablement en raison de la faible quantité d'OTES présente dans l'eau (et les paramètres de la mesure sont optimisés pour observer les protons de l'eau). Le système ne semble pas évoluer puisque, après 24 h, on observe toujours deux phases dans le tube RMN et le signal n'est pas modifié Figure 3.19-b. Il n'y a donc apparemment pas hydrolyse des fonctions éthoxysilanes dans ces conditions. Pour confirmer ce résultat, nous avons analysé un autre alcoxyasilane, plus réactif vis-à-vis de la solution alcaline, le tétraéthoxysilane (TEOS). Dans ce cas, on observe deux phases 30 min après le mélange, puis l'apparition d'un gel dans le tube RMN après 24 h. Contrairement à ce qui était observé pour OTES, le domaine des T_2 (Figure 3.19) est plus large que celui de l'eau pure et se déplace vers les T_2 courts au cours du temps. Dans ce cas, il y a donc bien hydrolyse des fonctions éthoxysilanes

et formation d'un gel (Figure 3.17) dans lequel l'eau est de moins en moins mobile au fur et à mesure que les polysiloxanes sont formés.

2.2.2.1. Système ciment / OTES

Le système ciment/OTES a été étudié par relaxométrie et comparé au système ciment/TEOS pour lequel le silane est plus réactif.

La teneur en silane par rapport au ciment a été fixée à 0,02 (rapport massique) et le rapport $e/c = 0,5$ a été choisi. Le silane est préalablement introduit dans l'eau de gâchage. La distribution des temps de relaxation T_2 au cours de l'hydratation est présentée Figures 3.20 et 3.21 (pâtes P6 et P7).

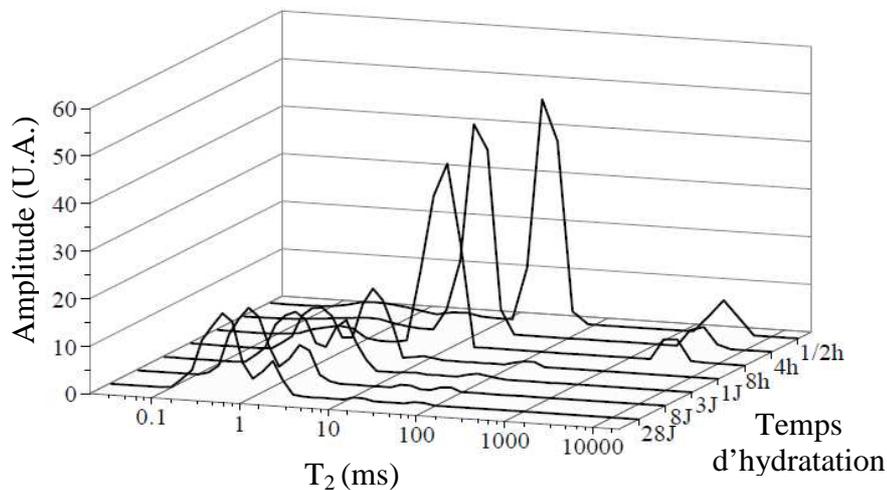


Figure 3.20 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la pâte ciment contenant OTES (pâte P6) au cours de l'hydratation. $OTES/ciment = 0,02$; $e/c = 0,5$.

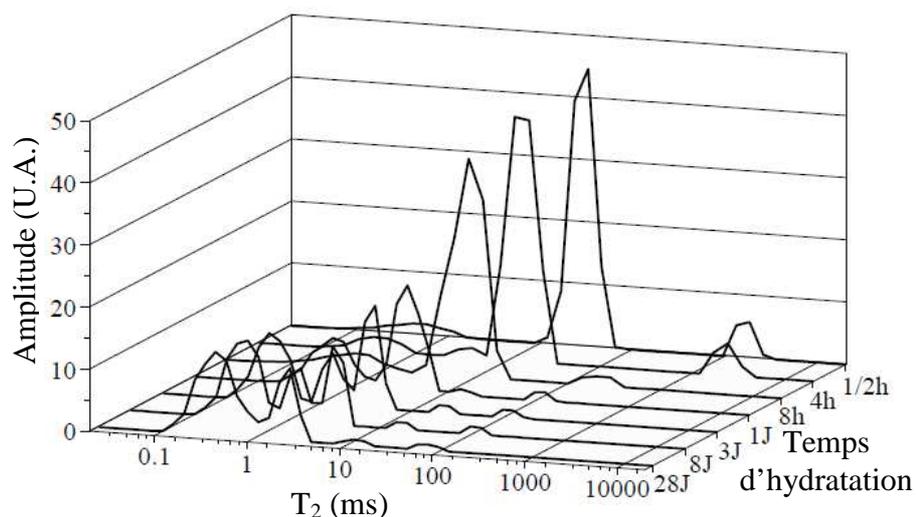


Figure 3.21 : Distribution des temps de relaxation T_2 de la pâte ciment contenant du TEOS (pâte P7) au cours de l'hydratation. $TEOS/ciment = 0,02$; $e/c=0,5$.

Comparé à la pâte P1 sans silane (Chapitre 2, Figure 2.1), un nouveau pic émerge vers 1940-4260 ms dans les pâtes P6 (OTES) et 1340-1870 ms dans la pâte P7 (TEOS), 30 min après le gâchage. Ces pics évoluent vers les temps courts dans un premier temps, puis tendent à se stabiliser après 1 jour.

Ces pics ont été attribués à l'eau du gel des silanes, observée précédemment dans le système TEOS/solution alcaline. Le mélange étant fortement agité lors du gâchage, l'hydrolyse d'OTES semble cette fois-ci se produire, mais plus lentement que dans le cas de TEOS (l'évolution du T_2 est plus lente dans la pâte P6). Après 1 jour, cette eau du gel des silanes apparaît sous forme d'un doublet de faible intensité dans P6 (vers 6,92-15,3 et 96,9-164 ms) et dans P7 (19,9-25,9 ms et 96,9-164 ms). Cette faible intensité s'explique par la consommation progressive de l'eau contenue dans le gel initial et la formation des polysiloxanes (Figure 3.17). Le doublet indique qu'il existe deux types de pores dans ce gel après 28 jours. La quantité d'eau présente dans ces pores est très faible dans le cas d'OTES.

Par rapport à la pâte P1, on n'observe pas de différences notables au niveau de l'évolution des T_2 du ciment en présence de silane (pores capillaires et pores du gel).

L'évolution de la teneur en eau évaporable dans les pâtes P1, P6 et P7 au cours de l'hydratation est donnée à la Figure 3.22.

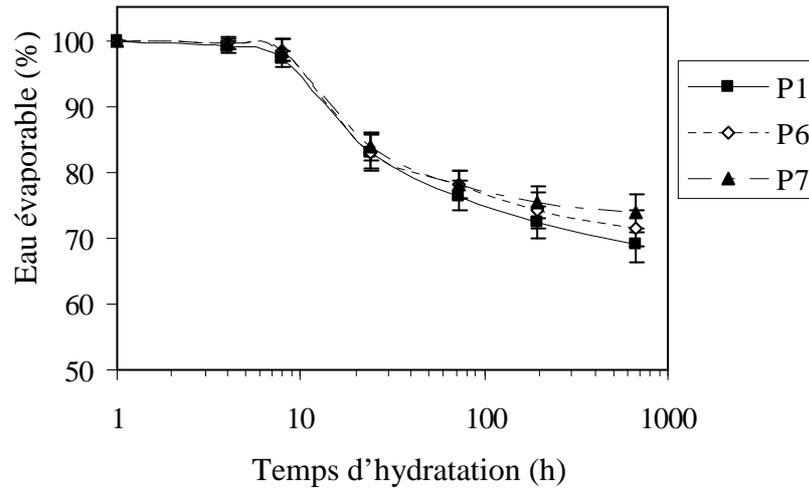


Figure 3.22 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation des pâtes P1 (ciment seul), P6 ($OTES/ciment = 0,02$) et P7 ($TEOS/ciment = 0,02$). Ces résultats sont les moyennes de trois répétitions.

On constate que les silanes influencent peu l'hydratation du ciment pendant les premières heures mais tendent à inhiber la formation des hydrates après 72 h. L'effet de TEOS est plus important, probablement en raison de sa plus forte réactivité et de son caractère inorganique (interaction plus importante avec le ciment).

2.2.2.1. Système ciment/bois/OTES

Les distributions des T_2 des systèmes bois/ciment/OTES et bois/ciment/TEOS au cours de l'hydratation, sont présentées Figures 3.23 et 3.24 (composites C14 et C15, respectivement ; $e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$; $silane/ciment = 0,02$). L'évolution de la teneur en eau évaporable est présentée à la Figure 3.25.

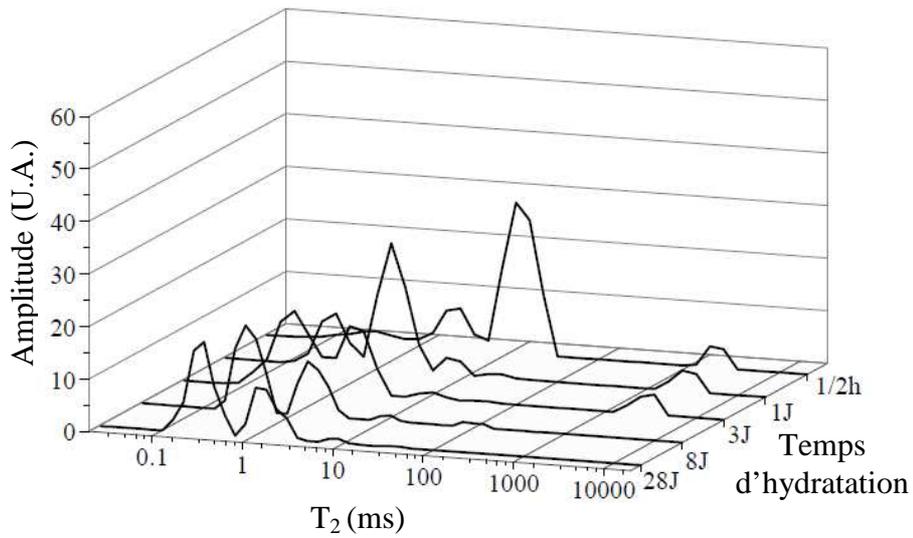


Figure 3.23 : Distribution des temps de relaxation T_2 au cours de l'hydratation du composite C14 ($e/c = 0,5$; $b/c = 0,2$; $OTES/ciment = 0,02$).

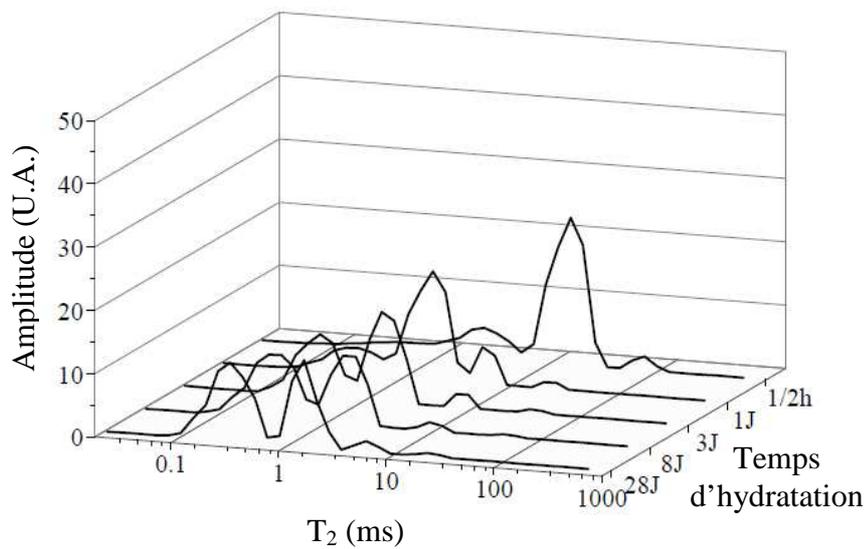


Figure 3.24 : Distribution des temps de relaxation T_2 au cours de l'hydratation du composite C15 ($e/c = 0,50$; $b/c = 0,2$; $TEOS/ciment = 0,02$).

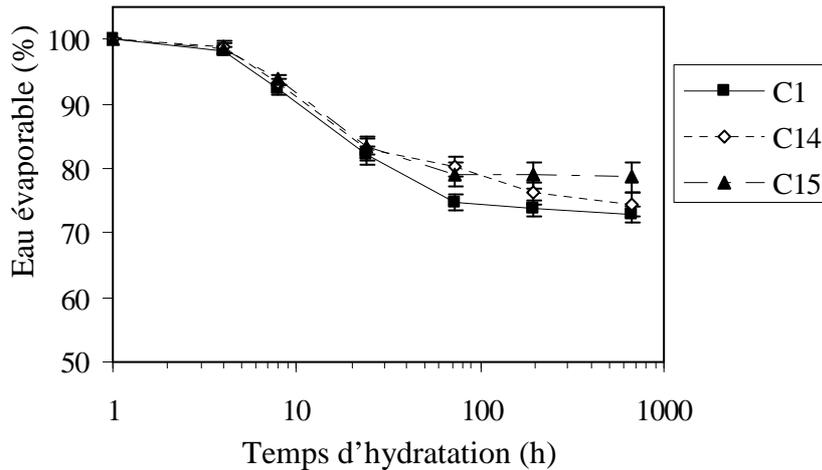


Figure 3.25 : Évolution de la teneur en eau évaporable au cours de l'hydratation des composites C14 et C15 ($e/c = 0,50$; $b/c=0,2$; $silane/ciment = 0,02$). Ces résultats sont les moyennes de trois répétitions.

En présence de bois, l'hydrolyse d'OTES est fortement ralentie puisque le pic attribué à l'eau du gel des silanes évolue beaucoup plus lentement au cours du temps. En effet, il n'a pratiquement pas évolué après trois jours (il est toujours observé vers 1690-3420 ms) et ne se stabilise qu'après 8 jours. Un effet contraire est observé avec TEOS, le pic de l'eau du gel des silanes étant fortement déplacé vers les temps courts dès les premières 30 min (il apparaît alors vers 57,2-96,9 ms). Ce ralentissement ou cette accélération de l'hydrolyse des silanes en présence de bois n'ont pas été expliqués à ce stade de l'étude, mais ils pourraient être liés à une variation du pH dans le milieu cimentaire, du fait de la présence du bois. L'effet des adjuvants classiquement utilisés dans les formulations cimentaires peut donc être fortement altéré par la présence de bois. La relaxométrie, en permettant l'observation de ces phénomènes, apparaît donc comme un outil intéressant pour optimiser les formulations cimentaires.

Par rapport au composite C1 de référence (Figure 2.12), l'évolution des T_2 associés au bois et au ciment n'est pas spécialement perturbée par la présence des silanes. On note simplement un léger effet inhibiteur en présence de TEOS (Figure 3.25).

La présence de silane dans les composites a été confirmée par spectroscopie IRTF. Après 28 jours d'hydratation, les composites C14 et C15 ont été broyés et un échantillonnage de la matrice ciment a été analysé en évitant toute contamination par le bois (Figure 3.26).

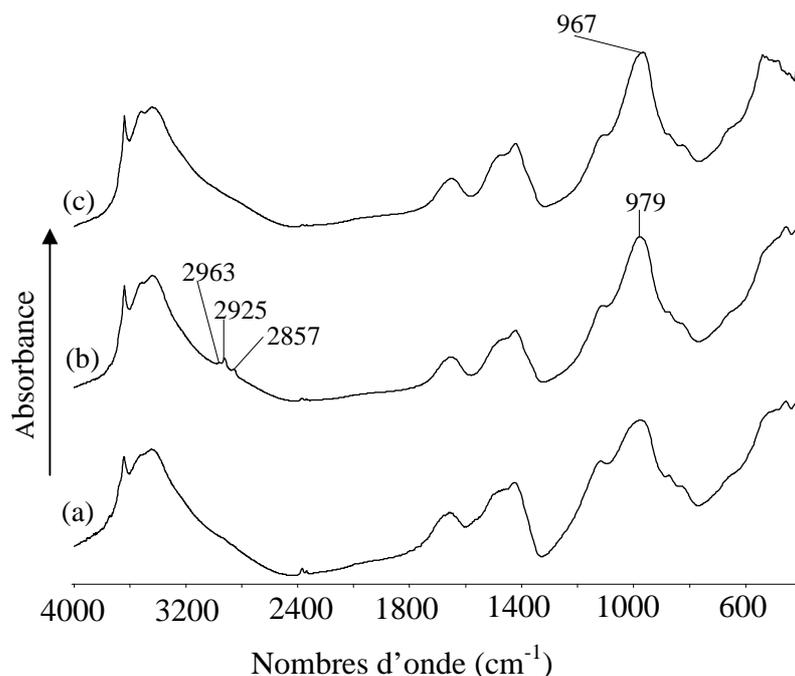


Figure 3.26 : Spectres IRTF entre 4000-400 cm^{-1} du ciment seul dans les CBC préparés en présence de silane après 28 jours d'hydratation : a) C1 (composite sans silane) ; b) C14 (OTES) ; c) C15 (TEOS). $e/c=0,50$; $b/c=0,2$; $\text{silane/ciment} = 0,02$ (Pastille de KBr, 1/100 ; Résolution 4 cm^{-1}).

Les bandes caractéristiques des silanes, repérées directement sur les spectres, ont été attribuées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Attribution de bandes de vibrations associées aux silanes à l'intérieur des composites C14 et C15.

Zone de vibration (cm^{-1})	Attribution
2962	$\nu_{\text{as}} [\text{CH}_3]_{\text{octyle}}$
2925	$\nu_{\text{as}} [\text{CH}_2]_{\text{octyle}}$
2857	$\nu_{\text{s}} [\text{CH}_2]_{\text{octyle}}$
979-967	$\nu [\text{Si-O}]$

ν : vibration d'élongation; δ : déformation dans le plan; γ : déformation hors du plan; s: symétrique. as: asymétrique

L'absence de bandes de vibration d'élongation C-H dans le composite C15 tend à confirmer que les fonctions éthoxysilanes ont bien été hydrolysées, l'éthanol formé ayant probablement été éliminé par évaporation.

2.2.3 Étude calorimétrique

2.2.3.1. Système ciment/OTES

L'évolution de la température du mélange ciment/OTES au cours de l'hydratation est présentée à la Figure 3.27 (pâte P6). Pour comparaison, l'évolution de la température du système TEOS/ciment est également reportée (pâte P7).

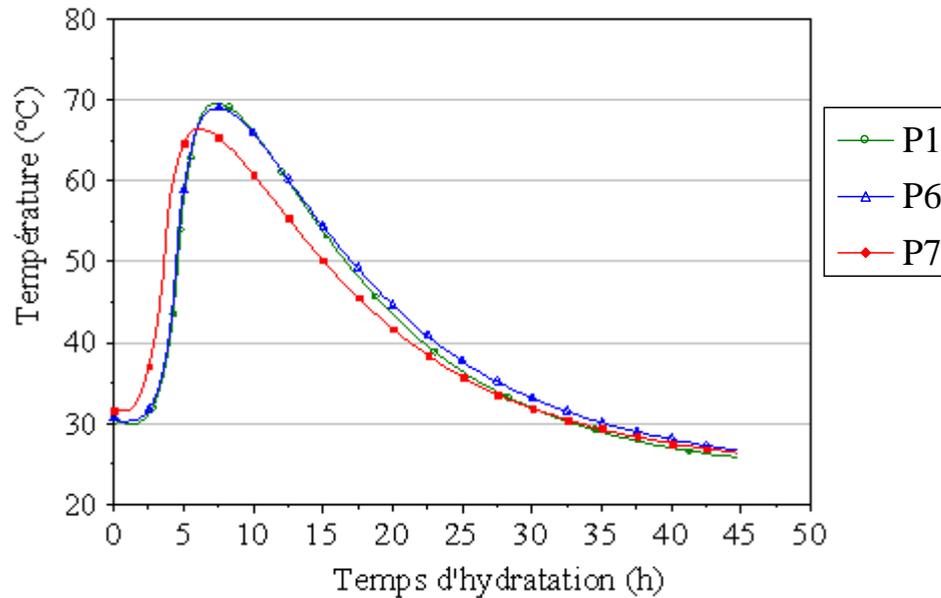


Figure 3.27 : Évolution de la température du ciment en présence de silanes au cours de l'hydratation. P1 : pâte sans silane ; P6 : pâte + OTES ; P7 : pâte + TEOS ($e/c = 0,5$; $silane/ciment = 0,02$).

L'évolution de la température des pâtes est très peu perturbée par la présence des silanes, confirmant les résultats de la relaxométrie. On note un léger effet accélérateur en présence de TEOS.

2.2.3.2. Système ciment/bois/OTES

L'évolution de la température des CBC est également très peu perturbée par la présence des silanes (courbes similaires à celles de la Figure 3.27).

2.2.4 Analyse microscopique (MEB)

L'analyse microscopique MEB a été effectuée sur des échantillons prélevés au cœur des composites, après 28 jours d'hydratation.

Sur les micrographies du composite préparé en présence d'OTES (C14), on observe des tâches sombres, attribuées au polysiloxane formé lors de l'hydratation et la condensation de OTES (Figure 3.28). Ce polysiloxane est dispersé dans la matrice sous forme de petites particules de taille micrométrique.

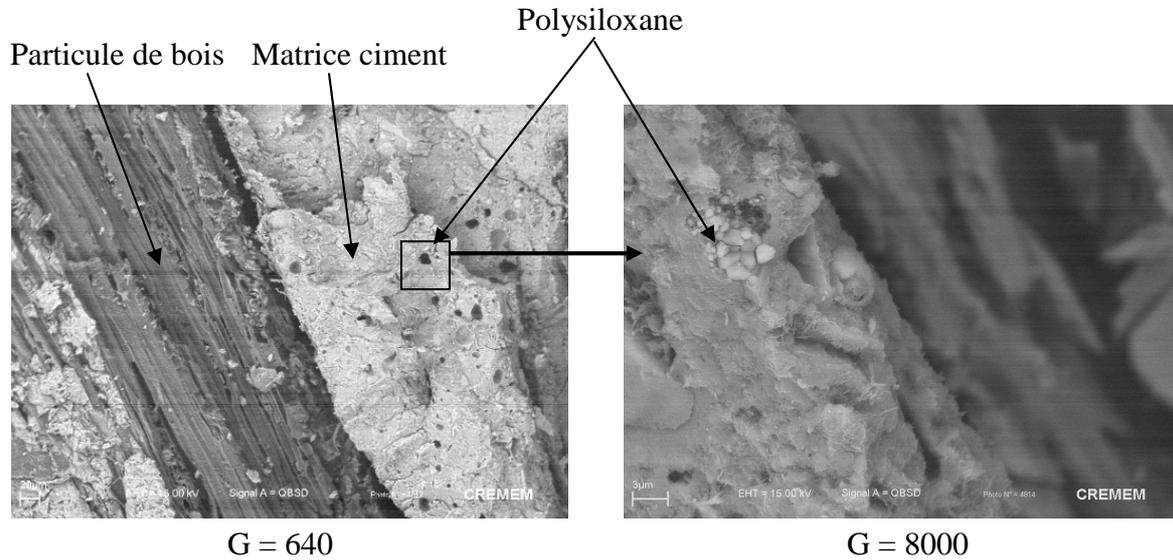


Figure 3.28 : Micrographies MEB du composite C14, préparé en présence de OTES ($e/c = 0,5$; $b/c=0,2$; $OTES/ciment = 0,02$) [a, b] G = grossissement.

Ces tâches n'ont pas été observées dans le cas du composite préparé en présence de TEOS. Contrairement à OTES, ce composé est inorganique et hydrophile, et conduit à un polysiloxane minéral. Il participe donc probablement aux processus d'hydratation du ciment en s'incorporant dans les C-S-H, expliquant par la même les différences de comportement observées en relaxométrie et calorimétrie, par rapport à OTES.

Conclusion

L'impact de certaines modifications chimiques du bois ou de la matrice sur l'hydratation du ciment, lors de la préparation des CBC, a été évalué au cours de ce chapitre.

L'étude de l'hydratation du ciment par la relaxométrie a révélé différents comportements en fonction des fonctions chimiques greffées à l'intérieur du bois ou de l'adjuvant chimique incorporé dans la matrice. Les effets accélérateurs, retardateurs ou inhibiteurs engendrés par ces modifications ont pu être mis en évidence, grâce à cette technique. Une modification des transferts d'eau entre le bois et la matrice ciment ont également été observés : l'acétylation du bois ou l'incorporation de CaCl_2 accélère ce transfert, alors que la succinylation le ralentit. En revanche, l'ajout d'un agent hydrophobisant comme OTES, ne modifie pas les processus d'hydratation, ni les transferts d'eau entre le bois et la matrice. La microscopie MEB a montré que le polysiloxane formé après hydrolyse et condensation de OTES, était dispersé dans la matrice, sous forme de petites particules de taille micrométrique. Une étude relaxométrique comparative a été réalisée à partir de TEOS (un alcoxysilane inorganique) et a montré que OTES et TEOS ne se comportaient pas du tout de la même manière lors de l'hydratation du ciment, ce qui n'avait pas été détecté par la calorimétrie.

La relaxométrie apparaît donc comme un outil puissant, qui pourrait s'avérer très utile pour optimiser les formulations cimentaires lors de l'élaboration des CBC.

Chapitre 4

Propriétés macroscopiques des CBC

Ce chapitre est consacré à l'étude de certaines propriétés physico-chimiques des composites bois/ciment étudiés aux chapitres 2 et 3. Le comportement des composites durcis vis-à-vis de l'eau, ainsi que leurs performances mécaniques, ont particulièrement été évalués. La majeure partie des expériences a été réalisée à partir d'*Eucalyptus saligna* non extrait ; seule l'étude des composites préparés à partir de bois acétylé ou succinylé a nécessité une extraction préalable.

1. Étude des interactions entre les CBC et l'eau

1.1. Composites préparés à partir de bois non modifié et sans adjuvant

L'humidité a une forte influence sur les propriétés des CBC. Coutts (1984), Soroushian & Marikunte (1992), El-Ashkar et al. (2007) ont par exemple montré que le séchage améliorait la résistance mécanique (résistance à la flexion et en compression) et diminuait la ténacité. Mais la teneur en eau du matériau peut également avoir une influence sur sa durabilité. En effet, la plupart des mécanismes de détérioration des CBC dépendent de la teneur en eau et des échanges avec l'extérieur. On peut citer entre autres les déformations causées par les cycles de séchage-humidification ou gel-dégel, les dégradations de la matière végétale liées à la dissolution de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), et les altérations de couleur engendrées par le phénomène d'efflorescence (dépôt de sels à la surface du matériau occasionnant des hétérogénéités de teinte) (Fan *et al.*, 1999 ; Merkley & Luo, 2004 ; Mohr *et al.*, 2006). La compréhension des mécanismes de transport d'eau est donc essentielle pour améliorer la qualité de ces composites.

Dans ce travail, les interactions entre les CBC et l'eau ont été étudiées, d'abord en évaluant la rétention d'eau du matériau exposé à l'eau vapeur ou l'eau liquide, puis en analysant la distribution des T_2 de l'eau à l'intérieur des différents échantillons, par la relaxométrie.

1.1.1. Conditionnement en atmosphère humide

Pour ces expériences, des CBC avec différents teneurs en bois ont été préparés. Des échantillons cylindriques ont été prélevés au cœur des éprouvettes, après 28 jours d'hydratation, et séchés jusqu'à masse constante. Ces échantillons ont ensuite été équilibrés à

différentes humidités relatives (HR). La Figure 4.1 présente l'évolution de la teneur en humidité à l'équilibre (EMC) des matériaux suivants : pâte P1 ($e/c = 0,5$; pas de bois) ; composite C16 ($b/c = 0,2$; $e/c = 0,5$) ; composite C17 ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,5$) ; composite C18 ($b/c = 0,6$; $e/c = 0,5$). Les teneurs en eau sont exprimées en pourcentage par rapport à la masse sèche des échantillons.

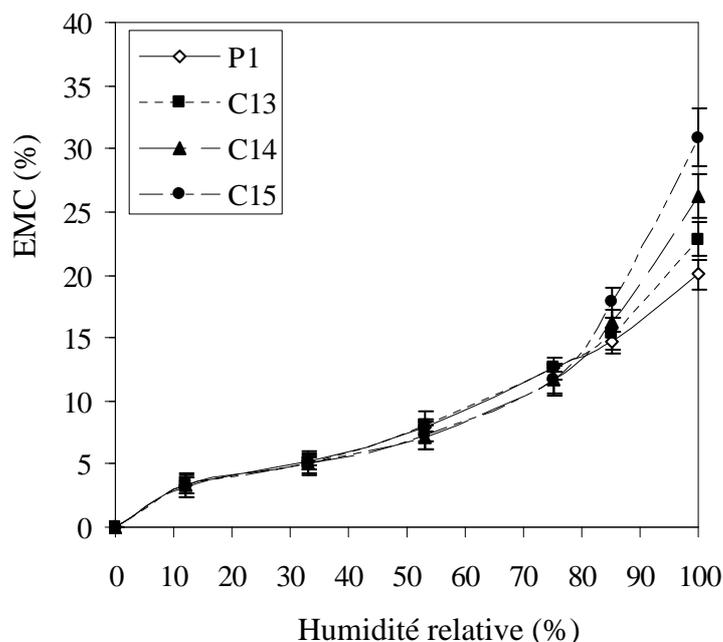


Figure 4.1 : Isothermes de sorption de la pâte P1 et des composites C16, C17 et C18. Ces résultats sont les valeurs moyennes de trois répétitions.

Ces isothermes de sorption sont en accord avec les isothermes des matériaux macroporeux de type II, selon la classification IUPAC (1985). Tous les échantillons ont un comportement similaire en dessous de $HR = 75\%$. Au-delà ($HR > 75\%$), la proportion d'eau adsorbée augmente avec la teneur en bois. Les particules de bois semblent donc contribuer de manière significative à l'adsorption d'eau par les composites lorsque l'humidité relative est importante.

La distribution de l'eau dans les composites équilibrés à différentes valeurs de HR a été déterminée par relaxométrie. Les résultats obtenus à 12, 33, 75 et 100 % HR pour les différents matériaux, sont présentés Figures 4.2 à 4.5.

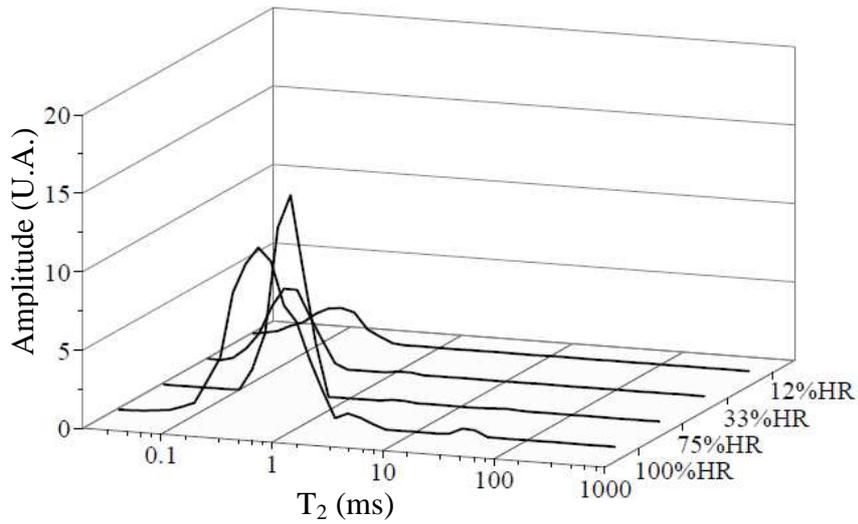


Figure 4.2 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans la pâte P1 équilibrée à différentes humidités relatives ($e/c = 0,5$).

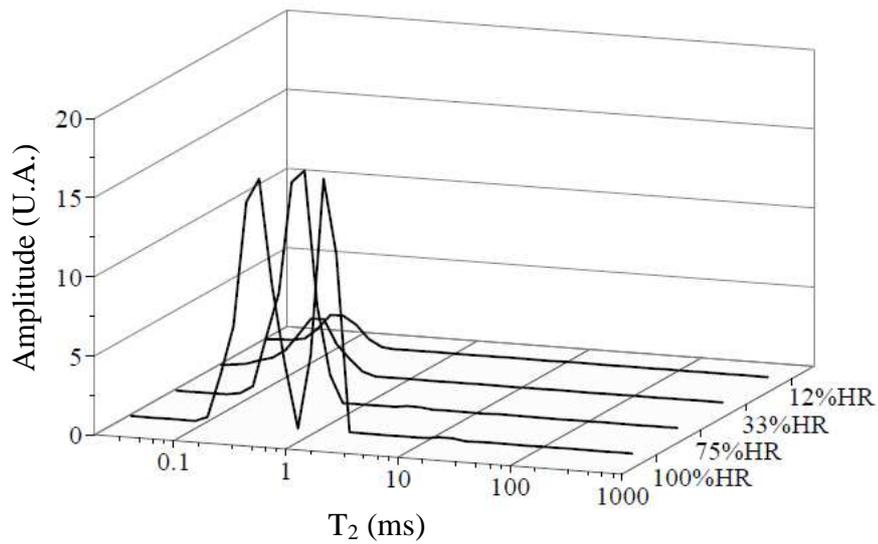


Figure 4.3 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C16 équilibré à différentes humidités relatives ($b/c = 0,2$; $e/c = 0,5$).

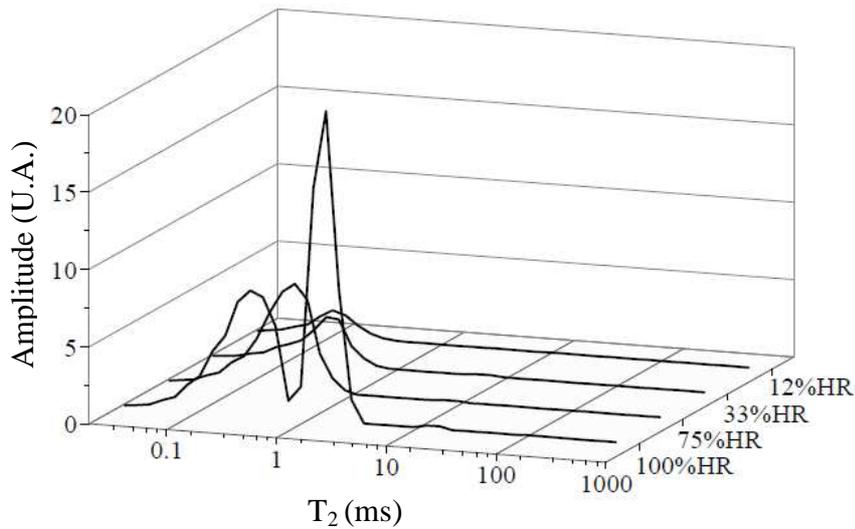


Figure 4.4 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C17 équilibré à différentes humidités relatives ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,60$).

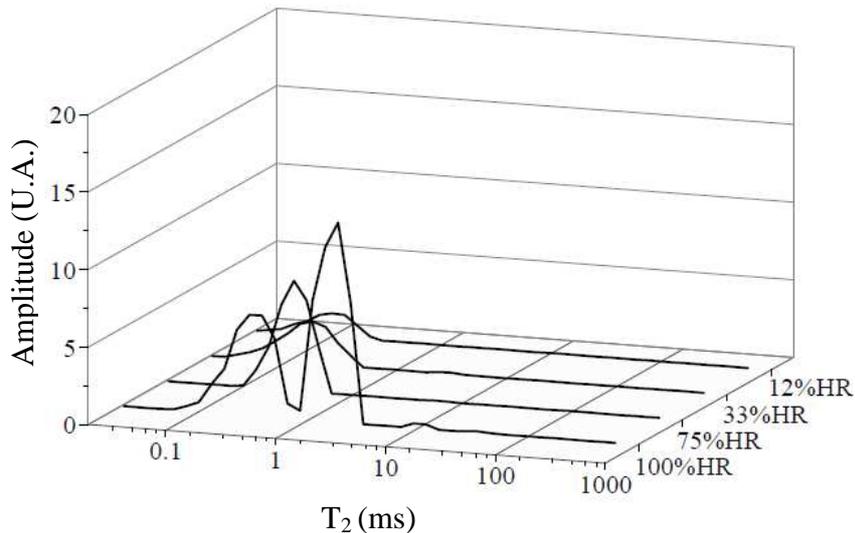


Figure 4.5 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C18 équilibré à différentes humidités relatives ($b/c = 0,6$; $e/c = 0,75$).

Un seul pic, attribué à l'eau du gel de C-S-H, est observé dans le ciment seul en dessous de $HR = 75\%$. Lorsque HR augmente, son intensité augmente et il est progressivement déplacé vers les T_2 longs ($0,021-0,291$ ms à 33% $HR \rightarrow 0,101-0,494$ ms à 75% $HR \rightarrow 0,101-1,85$ ms à 100% HR). Ce déplacement peut s'expliquer par le remplissage, d'abord des pores de petite taille, puis des plus gros pores, lorsque HR augmente. En effet, il existe deux types de pores du gel dans le ciment : ceux du gel de C-S-H interne (ou C-S-H HD), de dimension $r_p \leq 2$ nm ; et ceux du gel de C-S-H externe (ou C-S-H LD) de dimension 2 nm $\leq r_p \leq 5$ nm (Baroghel-Bouny, 2007, Jennings *et al.*, 2007). Le gonflement du gel de C-S-H avec

l'augmentation de la teneur en eau pourrait également contribuer au processus. On observe également un élargissement de la distribution de ce T_2 lorsque HR augmente, de même que l'apparition d'un pic de faible intensité vers 1,85-4,08 ms, attribué à l'eau capillaire. Un pic de faible intensité apparaît également vers 19,9-33,7 ms lorsque HR = 100 %, indiquant la présence de quelques pores de taille plus importante à l'intérieur du matériau (probablement dus à la présence de bulles d'air lors du gâchage).

Le comportement des CBC ressemble à celui du ciment seul en dessous de 75 % HR (Figures 4.2 à 4.5) : les pores du gel se remplissent progressivement d'eau, lorsque HR augmente. Après le conditionnement à 100 % HR, on voit apparaître un nouveau pic de forte intensité vers 0,84-2,41 ms, attribué essentiellement à l'eau liée du bois, la contribution de l'eau capillaire du ciment étant très faible (voir Figure 4.2). L'intensité relative de ce pic croît à mesure que la teneur en bois à l'intérieur du composite augmente : elle passe de 38 % dans C16 à 54 % dans C17 et 63 % dans C18, confirmant les résultats de la Figure 4.1.

Il apparaît donc que, dans le domaine des humidités relatives $HR \leq 75 \%$, c'est la matrice de ciment qui est principalement responsable de l'adsorption d'eau. Les particules de bois ne contribuent au phénomène qu'au-delà de 75 % HR.

Un pic de très faible intensité est observé vers 11,7-33,7 ms dans tous les composites. Il pourrait s'agir d'eau libre à l'intérieur du bois, mais la faible intensité de ce pic suggère que les micropores à l'intérieur des parois cellulaires ainsi que les lumens restent majoritairement vides. L'existence de ces vides à l'intérieur des CBC, même lorsque l'humidité relative de l'air est importante, pourrait expliquer pourquoi les composites bois/ciment résistent bien aux cycles de gel-dégel (Soroushian *et al.*, 1994 ; Blankenhorn *et al.*, 1999 ; Merkley & Luo, 2004). En effet, les vides d'air constituent un volume tampon dans lequel la phase interstitielle du composite peut geler sans créer de dommages dans le matériau (Gagné & Linger, 2008).

1.1.2. Immersion dans l'eau

L'absorption d'eau après immersion, a été évaluée après 2 h et 24 h d'immersion. Les teneurs massiques en eau de la pâte P1 et des composites C16, C17 et C18, ont été déterminées par rapport à la masse sèche des échantillons (Figure 4.6).

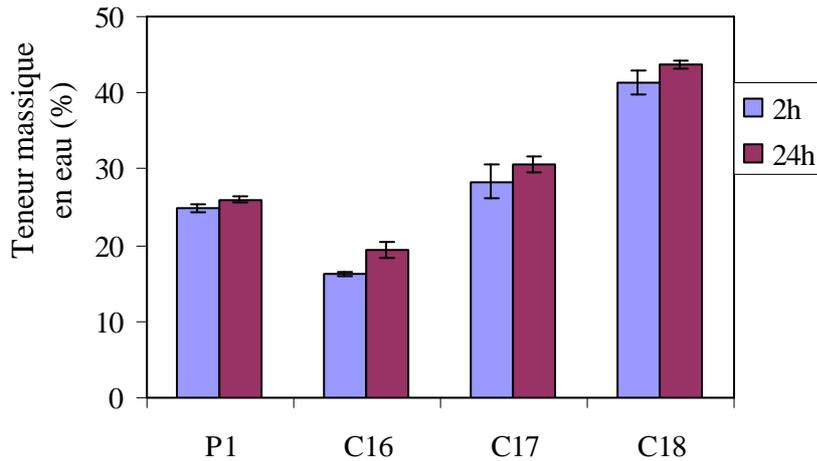


Figure 4.6 : Teneurs massiques en eau de la pâte P1 ($e/c = 0,5$) et des composites C16 ($b/c = 0,2$, $e/c = 0,5$), C17 ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$) et C18 ($b/c = 0,6$; $e/c = 0,75$) après immersion dans l'eau pendant 2 h et 24 h. Ces résultats sont les valeurs moyennes de trois répétitions.

On constate qu'entre 2 h et 24 h, la teneur en eau des échantillons évolue très peu, la plus grande partie de l'eau étant absorbée au cours des deux premières heures. Par rapport à la pâte P1, on observe une diminution de l'absorption d'eau du matériau, lorsque le bois est introduit dans un rapport $b/c = 0,2$ (composite C16). La teneur en eau dans le CBC augmente ensuite progressivement avec la teneur en bois (composites C17 et C18).

Les échantillons ont été analysés par relaxométrie et les résultats présentés Figures 4.7 à 4.10.

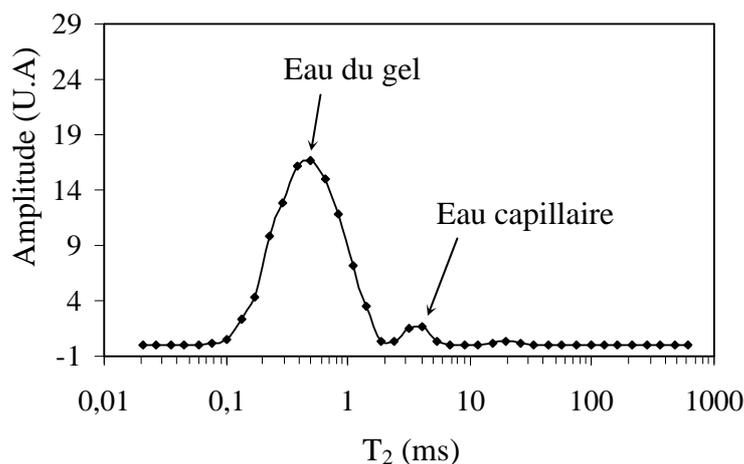


Figure 4.7 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le ciment seul ($e/c = 0,5$) après 24 h d'immersion dans l'eau.

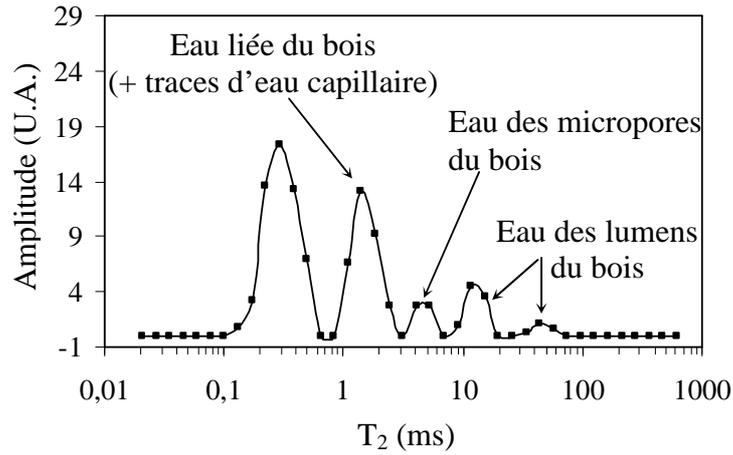


Figure 4.8 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C16 ($b/c = 0,2$; $e/c = 0,5$) après 24 h d'immersion dans l'eau.

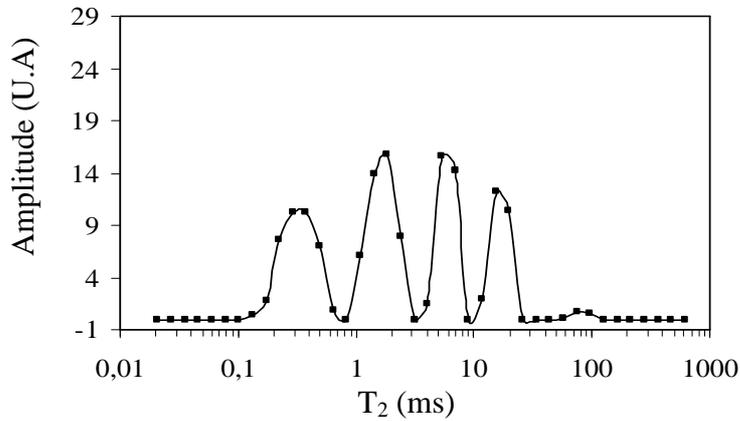


Figure 4.9 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C17 ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$) après 24 h d'immersion dans l'eau.

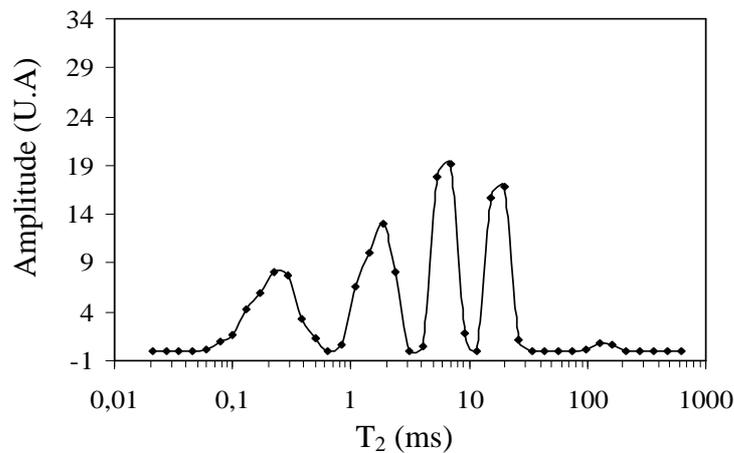


Figure 4.10 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C18 ($b/c = 0,6$; $e/c = 0,75$) après 24 h d'immersion dans l'eau.

L'immersion dans l'eau du ciment seul conduit à un spectre similaire à celui obtenu après le conditionnement à 100 % HR (Figure 4.7). Dans les CBC en revanche (Figures 4.8 à 4.10), on détecte à la fois la présence d'eau liée à l'intérieur des parois cellulaires, et d'eau libre dans les micropores et les lumens du bois (cf. Chapitre 2, paragraphe 2.1.2). L'intensité du pic de l'eau libre qui émerge aux T_2 longs dans la zone entre 43,9-164 ms reste cependant faible par rapport à l'intensité obtenue lorsque le bois est saturé d'eau (Figure 2.8), indiquant que ce type de pore n'est pas rempli. Il reste donc des poches d'air dans les CBC, même après 24 h d'immersion. Dans le spectre du composite C16 (Figure 4.8), on s'aperçoit que la proportion d'eau libre est beaucoup plus faible que dans les composites C17 et C18, ce qui pourrait expliquer pourquoi une plus faible teneur en eau est mesurée dans ce cas, Figure 4.7. Il est possible que le composite C16 absorbe moins d'eau parce que la porosité capillaire du ciment est plus faible. En effet, à rapport e/c égal (0,5), il y a moins d'eau disponible pour l'hydratation dans le composite C16 que dans la pâte P1, puisqu'une partie de l'eau est absorbée par le bois (cf. Chapitre 2, Paragraphe 1.1.2). Cela revient donc à hydrater le ciment avec un rapport e/c plus faible, et nous avons montré que la porosité capillaire du ciment durci augmentait avec le rapport e/c . Dans le cas des composites C17 et C18, la perte d'eau liée au bois a été compensée en augmentant le rapport e/c ($e/c = 0,6$ et $0,75$, respectivement).

1.2. Composites préparés à partir de bois estérifié

L'impact de l'acétylation et de la succinylation du bois sur le comportement à l'eau des composites a été étudié dans ce chapitre. Les échantillons ont été préparés à partir de bois acétylé (B-AA) ou succinylé forme protonée (B-AS-OH), avec une teneur bois $b/c = 0,4$ et un rapport $e/c = 0,6$.

1.2.1. Conditionnement en atmosphère humide

Seuls les résultats obtenus après le conditionnement à 25°C et 100 % HR sont présentés (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Teneurs massiques en eau des composites C17 (bois non modifié), C19 (B-AA) et C20 (B-AS-OH) équilibrées à 25°C et 100 % HR ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$). Ces résultats sont les valeurs moyennes de trois répétitions.

<i>Composite</i>	<i>Teneur en eau (%)</i>
C17 (bois non modifié)	$26,2 \pm 1,8$
C19 (B-AA)	$39,9 \pm 0,5$
C20 (B-AS-OH)	$30,2 \pm 1,2$

Le composite préparé à partir de bois acétylé (C19) a présenté de façon inattendue un caractère très hydrophile. L'utilisation de bois acétylé a donc apparemment modifié la nature de la matrice ciment, ce qui se traduit par une augmentation de la perméabilité à l'eau du matériau. En effet, au chapitre 3.1.2, les analyses relaxométriques, calorimétriques et IRTF ont montré que l'acétylation et la succinylation modifiaient l'hydratation du ciment (retard de l'hydratation, formation de l'acétate ou du succinate de calcium). La perméabilité du ciment semble cependant moins affectée par la succinylation, le composite C20 présentant une hydrophilie moins importante. La différence de solubilité entre l'acétate et le succinate de calcium peut également contribuer au phénomène observé, la solubilité de l'acétate et du succinate de calcium étant respectivement de 34,7 et 1,29 g/100g d'eau à 25°C).

En ce qui concerne, la distribution des T_2 , on note la présence d'eau libre dans le bois des composites C19 et C20 (Figures 4.11 et 4.12), ce qui n'avait pas été observé dans le composite C17 (Figure 4.4).

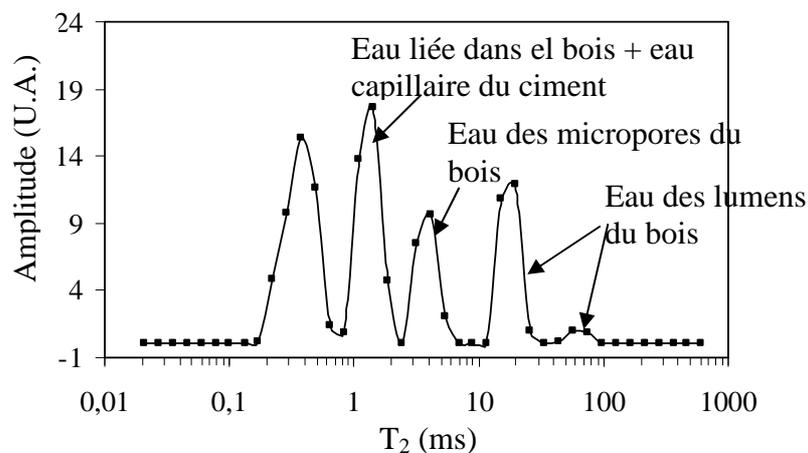


Figure 4.11 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C19 (B-AA ; $b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$) équilibré à 100 % HR.

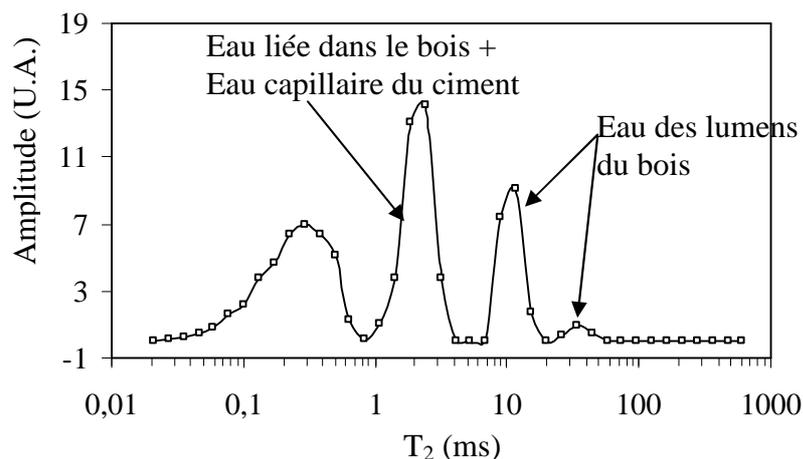


Figure 4.12 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le composite C20 (B-AS-OH ; $b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$) équilibré à 100 % HR.

La présence d'eau libre dans le bois du composite C20 n'est pas surprenante puisque nous avons montré que la succinylation augmentait l'hydrophilie du bois (cf. Chapitre 3, Paragraphe 1.1.3). Par contre, c'est beaucoup plus inattendu pour le cas du bois acétylé, ce dernier étant plutôt hydrophobe. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'hydrolyse totale des fonctions acétyle et succinyle après plusieurs semaines de conditionnement à 100 % HR.

1.2.2. Immersion dans l'eau

Les teneurs massiques en eau des composites C17, C19 et C20, après immersion dans l'eau pendant 2 h et 24 h, sont présentées Figure 4.13.

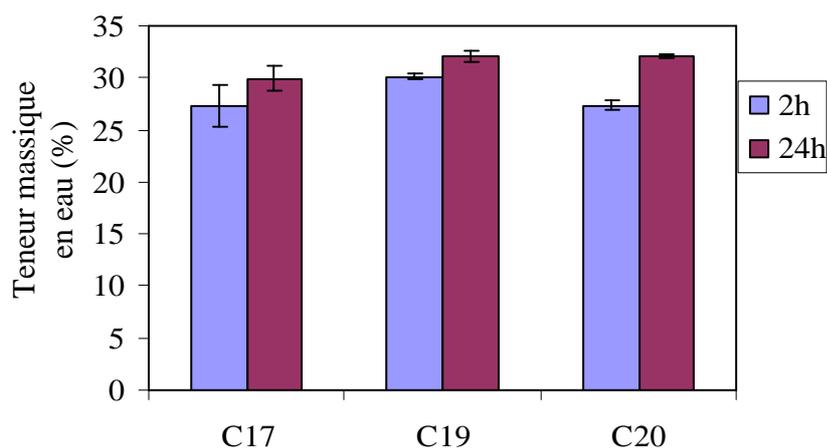


Figure 4.13 : Teneurs massiques en eau des composites C17 (bois non modifié), C19 (B-AA) et C20 (B-AS-OH) après immersion dans l'eau pendant 2 h et 24 h ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,60$). Ces résultats sont les valeurs moyennes de trois répétitions.

Par rapport au composite C17, il y a peu de différences entre les composites. Les composites préparés à partir de bois estérifié absorbent légèrement plus d'eau après 24 h d'immersion. Ainsi, l'acétylation du bois ne permet pas de diminuer la rétention d'eau par les composites. Au niveau de la distribution des T_2 , il y a peu de différences entre les composites C19 et C20 (Figure 4.14). L'estérification dans les deux cas conduit à une augmentation de l'intensité du pic de l'eau présente dans les plus gros pores du bois, ainsi que son déplacement vers les temps longs (pic vers 349-955 ms). La faible différence de comportement observée entre C19 et C20 tend à confirmer qu'une hydrolyse des esters se produit lors du contact prolongé avec l'eau.

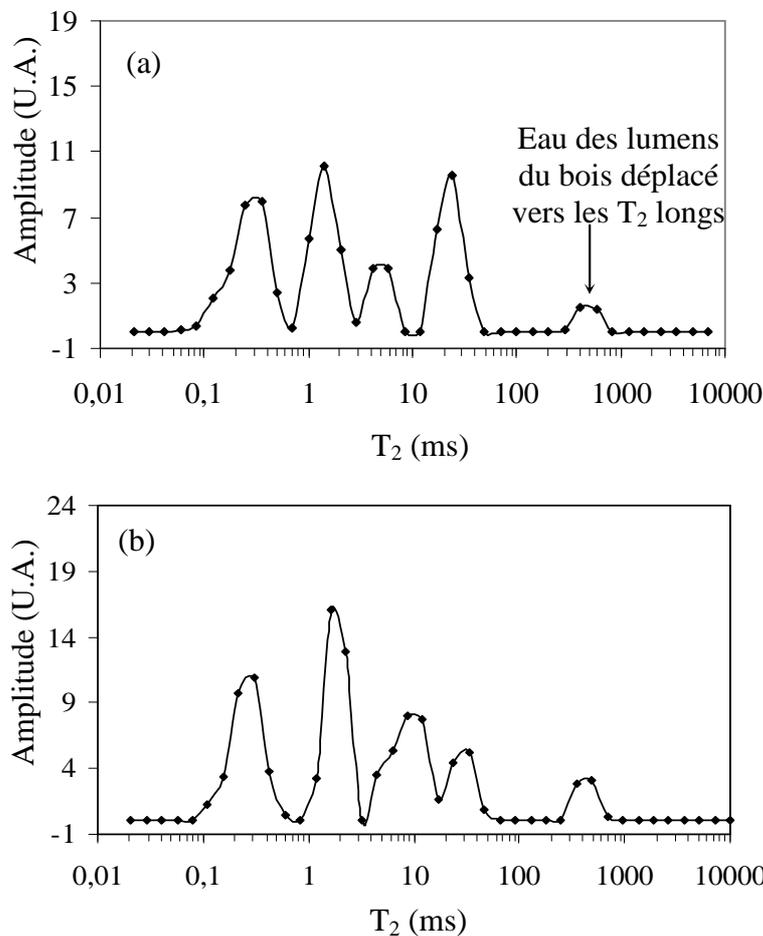


Figure 4.14 : Distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans les composites C19 (B-AA) et C20 (B-AS-OH) après 24 h d'immersion dans l'eau ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$).

1.3 Composites préparés en présence d'adjuvants

L'impact de l'incorporation de CaCl_2 , OTES et TEOS sur le comportement des CBC vis-à-vis de l'eau a été évalué (composites C21, C22 et C23, respectivement). Les échantillons ont été préparés avec un rapport $e/c = 0,60$ et une teneur en bois $b/c = 0,4$.

1.3.1. Conditionnement en atmosphère humide

Les teneurs massiques en eau mesurées à l'équilibre, après conditionnement des composites à 25°C et 100 % HR, sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Teneurs massiques en eau des composites C21 (CaCl_2), C22 (OTES) et C23 (TEOS) équilibrées à 25°C et 100 % HR ($b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$; $\text{CaCl}_2/\text{ciment} = 0,04$; $\text{silane}/\text{ciment} = 0,02$).

<i>Composite</i>	<i>Teneur en eau (%)</i>
C17 (bois non modifié)	$26,2 \pm 1,8$ %
C21 (CaCl_2)	$24,6 \pm 1,2$
C22 (OTES)	$22,3 \pm 0,9$
C23 (TEOS)	$27,3 \pm 1,4$

Ces résultats sont les valeurs moyennes de trois répétitions.

Par rapport au composite C17, on note une légère diminution de l'adsorption d'eau par le composite en présence de l'agent hydrophobisant OTES. Dans les autres cas, l'hygroscopie du matériau est peu modifiée.

La distribution des T_2 n'est pas non plus perturbée par la présence des adjuvants (Figure 4.15), deux pics étant observés, comme dans le composite C17 (eau du gel du ciment + eau liée du bois).

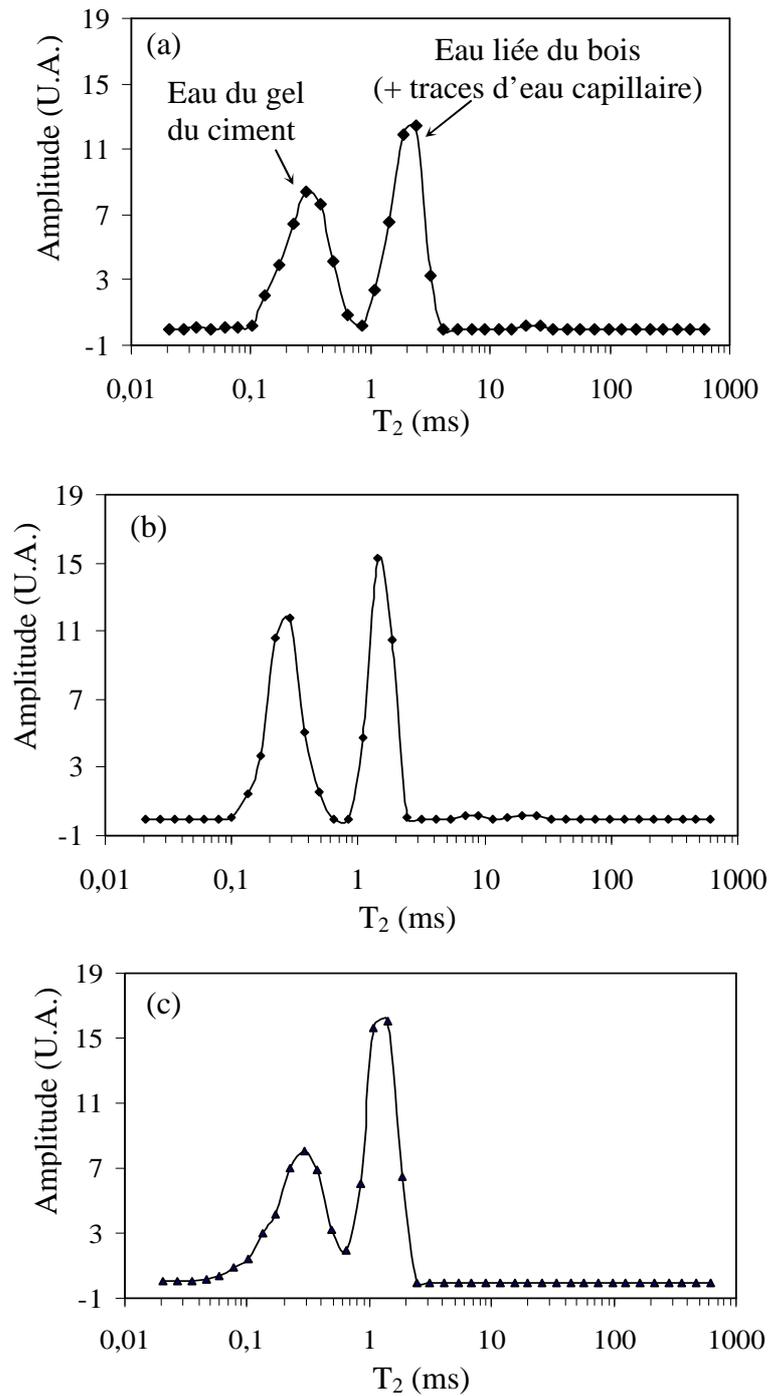


Figure 4.15 : Distribution des T_2 de l'eau dans les composites contenant des adjuvants et équilibrés à 25°C et 100 % HR : a) C21 ($CaCl_2/ciment = 0,04$) ; b) C22 ($OTES/ciment = 0,02$) ; C23 ($TEOS/ciment = 0,02$). $b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$.

1.3.2 Immersion dans l'eau

Les résultats obtenus après immersion dans l'eau des composites pendant 2 h et 24 h, sont présentés à la Figure 4.16.

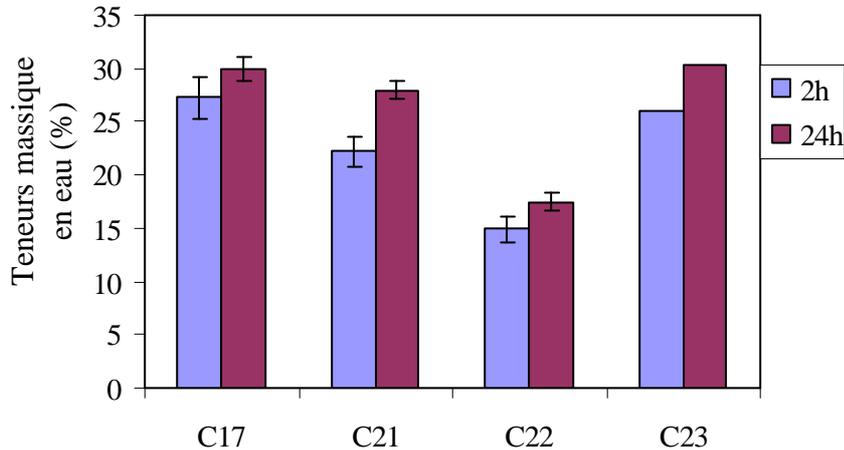


Figure 4.16 : Teneurs massiques en eau des composites C17 (bois non modifié), C21 (CaCl_2), C22 (OTES) et C23 (TEOS), après immersion dans l'eau pendant 2 h et 24 h. Ces résultats sont les valeurs moyennes de trois répétitions.

La présence de l'agent hydrophobisant OTES entraîne logiquement une diminution significative de l'absorption d'eau par le matériau. Sa mouillabilité a d'ailleurs largement été modifiée (Figure 17).



Figure 4.17 : Goutte d'eau déposée à la surface d'un ciment contenant OTES (pâte P6). L'angle de contact mesuré pendant les 60 premières secondes est de 136° .

La teneur en eau du composite C22, traité par le silane inorganique TEOS, n'est pas modifiée. En revanche, on note un ralentissement de l'absorption d'eau par le composite contenant CaCl_2 (non expliqué à ce stade de l'étude).

En ce qui concerne la distribution des T_2 , la présence d'OTES dans la matrice ciment se traduit par une forte diminution de la teneur en eau liquide dans les pores du bois (micropores et lumen) (Figure 4.18).

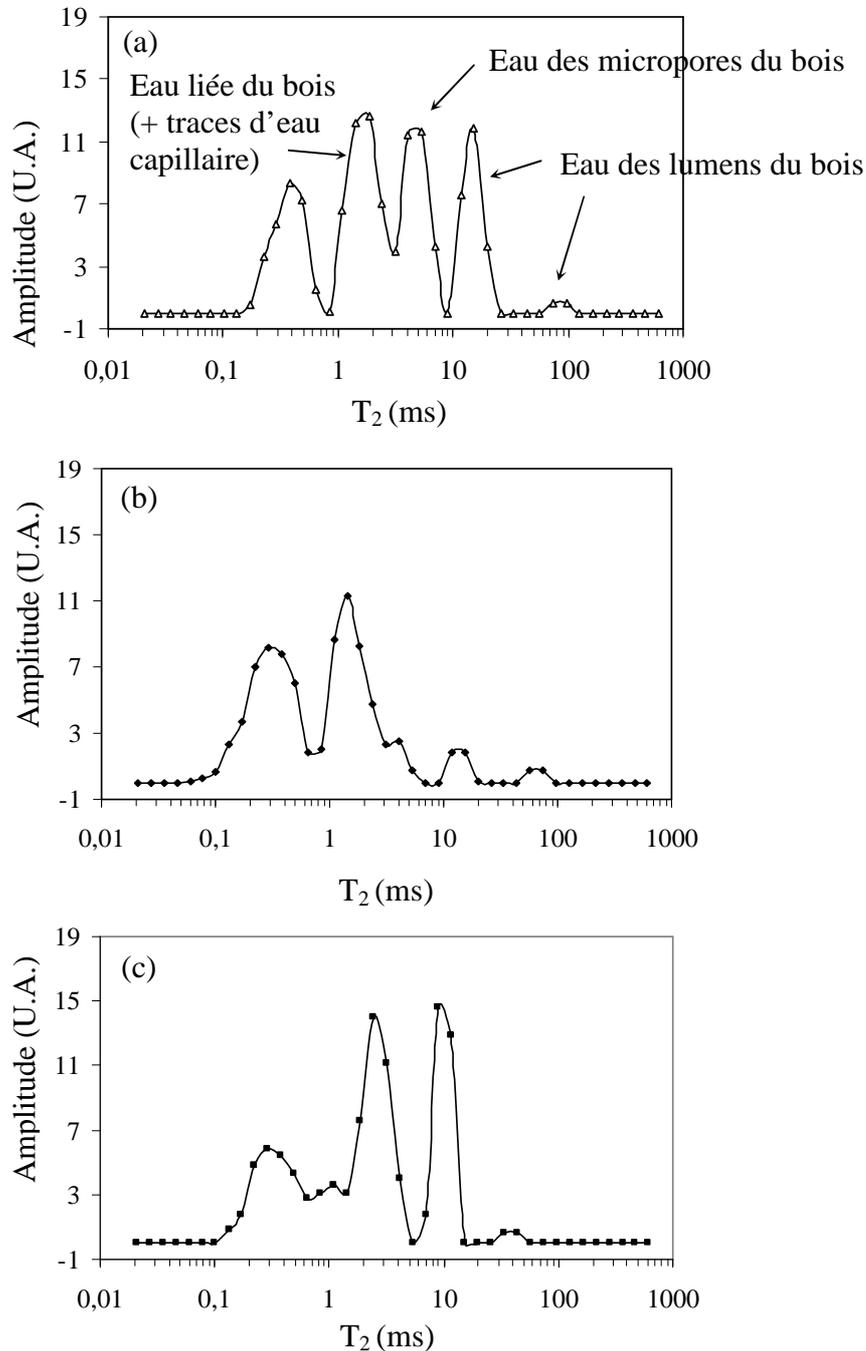


Figure 4.18 : Distribution des T_2 de l'eau dans les composites contenant des adjuvants et immergés dans l'eau pendant 24 h : a) C21 ($CaCl_2/ciment = 0,04$) ; b) C22 ($OTES/ciment = 0,02$) ; C23 ($TEOS/ciment = 0,02$). $b/c = 0,4$; $e/c = 0,6$.

OTES réduit donc l'absorption d'eau par les composites en limitant la pénétration de l'eau dans le bois, mais sans affecter réellement la perméabilité à la vapeur d'eau. Ce phénomène

est intéressant car une certaine perméabilité à la vapeur d'eau est nécessaire au niveau des matériaux de construction : cela permet de limiter la condensation indésirable de la vapeur d'eau à la surface du matériau.

La présence de CaCl_2 ne modifie pas la distribution des T_2 (figure 4.18-a). Par contre, en présence de TEOS, on note un déplacement des pics de l'eau libre du bois vers les temps courts, et une modification de l'intensité relative des pics (Figure 4.18-c). Ces phénomènes sont difficilement explicables à ce stade de l'étude, mais ils confirment que OTES et TEOS ont un impact très différent sur la microstructure du matériau.

2. Propriétés mécaniques des CBC

Les performances mécaniques des matériaux bois/ciment étudiés dans ce chapitre ont été évaluées par la compression uniaxiale. Ces essais ont été réalisés après 28 jours d'hydratation.

2.1 Composites préparés à partir de bois non modifié et sans adjuvant

Les courbes contrainte-déformation ($\sigma = f(\varepsilon)$) de la pâte P1 ($e/c = 0,5$) et des composites C16 ($b/c = 0,2 ; e/c = 0,5$), C17 ($b/c = 0,4 ; e/c = 0,6$) et C18 ($b/c = 0,6 ; e/c = 0,75$) sont présentées à la Figure 4.19. Pour des raisons techniques (rupture explosive), la courbe contrainte-déformation dans le cas de la pâte P1 n'a pas été enregistrée jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

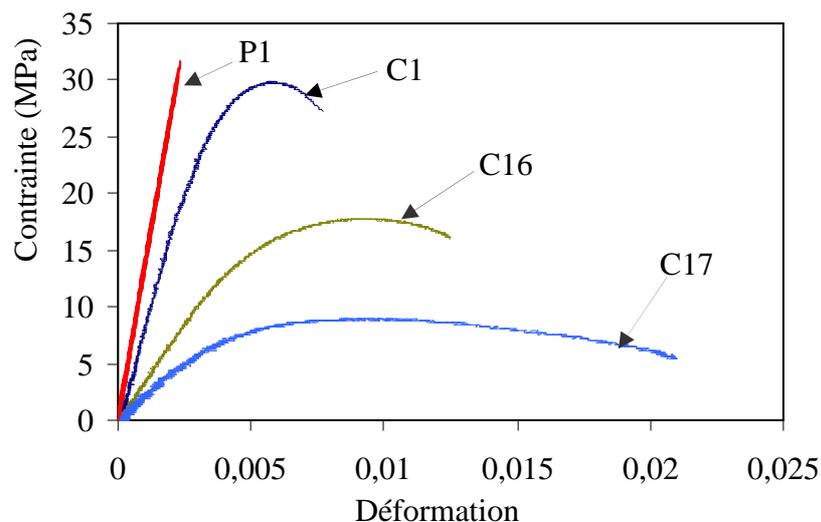


Figure 4.19 : Courbes contrainte-déformation en compression de la pâte P1 et des composites C1 ($b/c = 0,2 ; e/c = 0,5$), C16 ($b/c = 0,4 ; e/c = 0,6$) et C17 ($b/c = 0,6 ; e/c = 0,75$).

Deux phases de comportement ont été observées quelle que soit la teneur en bois, en accord avec les données de la littérature (Wolfe & Gjinolli, 1999 ; Kamdem, 2006):

- Phase I : comportement quasi élastique linéaire.

La majeure partie de la charge dans cette phase est supportée par la matrice ciment. La déformation de cette dernière s'accompagne de la déformation des particules de bois : les particules de bois, plus déformables, contribuent à la réduction du module d'élasticité du composite, observée lorsque b/c est augmenté. Celui-ci a été déterminé par la tangente à l'origine de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$.

- Phase II : développement et propagation de la fissuration.

À partir d'une certaine contrainte, le comportement des composites devient non linéaire, à cause de l'apparition des microfissures. La pente $d\sigma/d\varepsilon$ de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ diminue progressivement et finit par s'annuler à la contrainte maximale (contrainte de rupture = résistance en compression du matériau). Après la rupture, les CBC conservent une certaine cohésion qui leur permet de supporter la charge appliquée même lorsqu'ils sont très endommagés. La charge est dans la portion post-pic principalement supportée par les particules de bois.

La masse volumique sèche et les caractéristiques mécaniques obtenues à partir de ces courbes ont été rassemblées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Caractéristiques mécaniques en compression de la pâte P1 et des composites C16, C17 et C18. Ces résultats sont les valeurs moyennes de six répétitions.

<i>Composite</i>	ρ ($g.cm^{-3}$)	E (GPa)	ε_u ($\times 10^3$)	σ_u (MPa)
P1	$1,49 \pm 0,02$	$13,6 \pm 1,8$	-	-
C16	$1,40 \pm 0,03$	$8,2 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,7$	$31,5 \pm 1,2$
C17	$1,13 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,9$	$8,1 \pm 1,2$	$16,4 \pm 1,5$
C18	$0,89 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,6$	$9,8 \pm 0,7$	$8,06 \pm 1,8$

ρ : masse volumique sèche ; E : module d'élasticité ; ε_u : déformation à la rupture ; σ_u : résistance en compression

La masse volumique diminue lorsque la teneur en bois augmente, car la porosité du matériau augmente en particulier du fait de la présence des lumens (Figure 4.20).

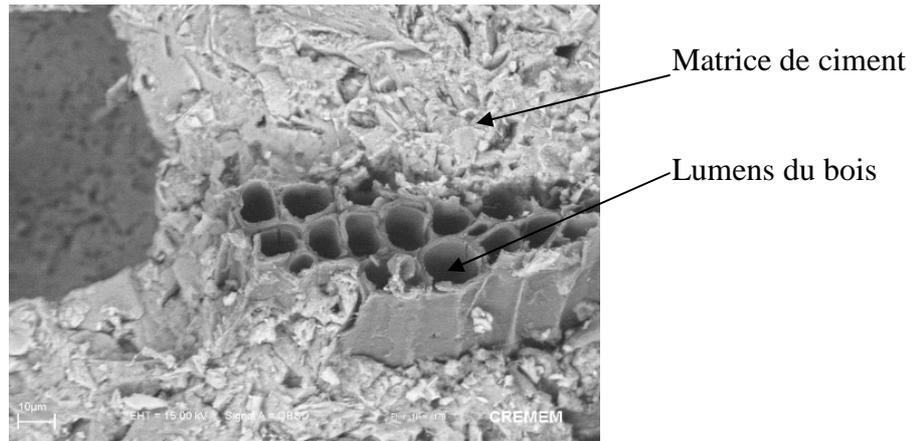


Figure 4.20 : Micrographie MEB montrant les lumens du bois dans la matrice de ciment (composite C1). Grossissement $G = 2000$.

L'augmentation de la porosité introduite par les particules de bois explique également la diminution de la résistance en compression mesurée dans les CBC par rapport au ciment seul. Ces phénomènes sont observés d'une manière générale lorsque des granulats légers plus poreux, plus déformables, et moins résistants sont incorporés dans le ciment (Reynouard & Pijaudier-Cabot, 2005, Neville, 2000).

2.2 Composites préparés à partir du bois estérifié

L'influence de l'estérification du bois sur les performances mécaniques des composites a dans un deuxième temps été évaluée. Les caractéristiques mécaniques en compression des composites C20 (B-AA; $b/c = 0,4$) et C21 (B-AS-OH ; $b/c = 0,4$) ont été déterminées après 28 jours d'hydratation (Tableau 4.4).

Tableau 4.4 : Impact de l'estérification du bois sur les caractéristiques mécaniques des CBC. Ces résultats sont les valeurs moyennes de six répétitions.

Composite	ρ ($g.cm^{-3}$)	E (GPa)	ϵ_u ($\times 10^3$)	σ_u (MPa)
C17 (bois non modifié)	$1,13 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,9$	$8,1 \pm 1,2$	$16,4 \pm 1,5$
C20	$1,14 \pm 0,03$	$3,5 \pm 0,5$	$13,4 \pm 1,2$	$14,3 \pm 0,3$
C21	$1,14 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,9$	$6,4 \pm 1,2$	$16,6 \pm 1,2$

ρ : masse volumique sèche ; E : module d'élasticité ; ϵ_u : déformation à la rupture ; σ_u : résistance en compression

L'acétylation conduit à une diminution de la résistance en compression du CBC et du module d'élasticité. Elle conduit par ailleurs à une augmentation de la déformation à la rupture du

composite. Ce comportement a été attribué à la modification de la matrice de ciment induite par la présence des groupes acétyles dans le bois (cf. Chapitre 3, Paragraphe 1.2.) : la matrice ciment devient plus déformable.

En revanche, la succinylation du bois modifie très peu la résistance en compression et le module d'élasticité. Contrairement à l'acétylation, elle diminue la déformation à la rupture du composite, ce dernier conservant un comportement linéaire quasiment jusqu'à la rupture. Cet effet semble indiquer une bonne adhésion entre les particules de bois et le ciment.

2.3. Composites préparés en présence des adjuvants

Les caractéristiques mécaniques en compression des composites C21 ($e/c = 0,6$; $b/c = 0,4$; $CaCl_2/ciment = 0,04$), C22 ($e/c = 0,6$; $b/c = 0,4$; $OTES/ciment = 0,02$) et C23 ($e/c = 0,6$; $b/c = 0,4$; $TEOS/ciment = 0,02$) ont été déterminées après 28 jours d'hydratation (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Impact de la présence d'adjuvants sur les caractéristiques mécaniques des composites. Ces résultats sont les valeurs moyennes de six répétitions.

<i>composite</i>	ρ ($g.cm^{-3}$)	E (GPa)	ε_u ($\times 10^3$)	σ_u (MPa)
C17(matrice non modifiée)	$1,13 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,9$	$8,1 \pm 1,2$	$16,4 \pm 1,5$
C21	$1,22 \pm 0,02$	$5,6 \pm 0,6$	$8,4 \pm 1,4$	$23,4 \pm 1,5$
C22	$1,18 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,8$	$7,7 \pm 1,2$	$16,2 \pm 2,3$
C23	$1,17 \pm 0,04$	$4,86 \pm 0,9$	$8,4 \pm 0,7$	$17,3 \pm 1,7$

ρ : masse volumique sèche ; E : module d'élasticité ; ε_u : déformation à la rupture ; σ_u : résistance en compression

L'addition du chlorure de calcium augmente la résistance en compression du composite (C21). Le module d'élasticité est logiquement meilleur.

En ce qui concerne les composites modifiés par les alcoxy-silanes (C22, C23), les résistances en compression restent relativement similaires à celui du composite témoin (C17). Ces résultats restent en accord avec les observations effectuées au chapitre 3 selon lesquelles l'hydratation du ciment est peu affectée par l'emploi de ces molécules.

Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement des composites durcis vis-à-vis de l'eau, liquide ou vapeur, a été étudié par relaxométrie RMN. Lorsque les CBC sont conditionnés en atmosphère humide, deux types de comportement sont observés : dans le domaine des humidités relatives $HR \leq 75 \%$, c'est la matrice de ciment qui est principalement responsable de l'adsorption d'eau, le bois n'intervenant qu'au-delà de 75 % HR. Les particules de bois ne contribuent au phénomène d'adsorption de la vapeur d'eau de manière significative, qu'à des humidités relatives élevées. Dans tous les cas, la relaxométrie RMN a montré que les gros pores du bois restaient majoritairement vides, même après 24 h d'immersion dans l'eau. L'existence de ces vides à l'intérieur des CBC, même lorsque l'humidité relative de l'air est importante, pourrait expliquer pourquoi les composites bois/ciment résistent bien aux cycles de gel-dégel.

En ce qui concerne les composites préparés à partir de bois estérifié, l'étude relaxométrique a montré que l'acétylation ne permettait pas de diminuer l'hydrophilie des composites, bien que ce type de bois soit *a priori* hydrophobe. L'utilisation de bois acétylé a apparemment augmenté la porosité de la matrice ciment, ce qui s'est traduit par une augmentation de la perméabilité à l'eau du matériau. De plus, les fonctions acétyles ont, semble-t-il, été hydrolysées à l'intérieur du composite, après le contact prolongé avec l'eau. La succinylation du bois a, quant à elle, peu modifié l'hydrophilie du matériau.

L'addition d'OTES (agent hydrophobisant) dans la matrice ciment, a conduit à une forte diminution de la teneur en eau liquide dans les micropores et lumens du bois, après 24 h d'immersion dans l'eau. OTES réduit l'absorption d'eau par les composites, en limitant la pénétration de l'eau dans le bois, et sans affecter réellement la perméabilité à la vapeur d'eau. Ce phénomène est intéressant car une certaine perméabilité à la vapeur d'eau est nécessaire au niveau des matériaux de construction. La présence de CaCl_2 ou de TEOS dans le matériau modifie peu son hydrophilie.

Les performances mécaniques en compression des composites ont également été évaluées par l'essai de compression uniaxiale. L'acétylation du bois conduit à une diminution de la résistance en compression des composites et du module d'élasticité, la déformation à la rupture étant dans ce cas fortement augmentée. La succinylation du bois a peu affecté les performances mécaniques des composites. L'addition de chlorure de calcium dans la matrice

ciment augmente la résistance en compression alors que l'addition des silanes (OTES et TEOS) la modifie très peu.

Conclusion générale

La relaxométrie RMN du proton (20MHz) a été utilisée au cours de ce travail pour étudier d'une part, les phénomènes mis en jeu dans les composites bois/ciment (CBC) lors de la phase d'hydratation, et d'autre part, le comportement des composites durcis conditionnés en atmosphère humide ou immergés dans l'eau.

Dans une première partie, la relaxométrie a permis de suivre tout au long de la prise la transformation de l'eau évaporable en hydrates et l'évolution de la microstructure du ciment (ce que ne permet pas la méthode calorimétrique). Elle a également permis d'observer les transferts d'eau entre la matière végétale et la matrice de ciment. L'analyse de ces transferts a montré que le bois agissait comme une éponge qui, d'abord capte l'eau, puis en restitue une partie à la matrice ciment.

La technique s'est avérée également efficace pour évaluer la compatibilité entre les différentes essences de bois et le ciment. Sur ce point, la différence de comportement du ciment en présence d'*Eucalyptus saligna* (bois compatible) ou d'*Afzelia bipendensis* (bois incompatible), a été clairement observée. L'analyse des extractibles a montré qu'*Afzelia bipendensis* contenait des proportions relativement importantes de composés phénoliques, ces derniers étant vraisemblablement responsables de l'inhibition de l'hydratation par ce bois. Cette forte teneur en composés phénoliques pourrait être exploitée en tant que source de tannins utilisables pour le collage du bois, en remplacement des résines à base de phénols.

Dans une deuxième partie, l'impact de certaines modifications chimiques du bois ou de la matrice sur l'hydratation du ciment a été évalué. Différents comportements ont été observés en fonction des fonctions chimiques greffées à l'intérieur du bois ou de l'adjuvant chimique incorporé dans la matrice. Les effets accélérateurs, retardateurs ou inhibiteurs engendrés par ces modifications ont pu être mis en évidence, grâce à cette technique. Une modification des transferts d'eau entre le bois et la matrice ciment a également été observée : l'acétylation du bois ou l'incorporation de CaCl_2 accélère ce transfert, alors que la succinylation le ralentit. En revanche, un agent hydrophobisant comme le n-octyltriéthoxysilane (OTES), ne modifie pas les processus d'hydratation, ni les transferts d'eau entre le bois et la matrice. Une étude relaxométrique comparative a été réalisée à partir de tétraéthoxysilane (TEOS) et a montré que OTES et TEOS ne se comportaient pas du tout de la même manière lors de l'hydratation du ciment.

Dans une troisième partie, l'étude relaxométrique de la distribution de l'eau dans les CBC équilibrés dans différents environnements humides a montré que dans le domaine des humidités relatives $HR \leq 75\%$, c'est la matrice de ciment qui est principalement responsable de l'adsorption d'eau. Les particules de bois ne contribuent au phénomène qu'au-delà de 75% HR. Les gros pores du bois sont restés dans tous les cas majoritairement vides, même après 24 h d'immersion dans l'eau. L'existence de ces vides à l'intérieur des CBC pourrait expliquer pourquoi ces matériaux résistent bien aux cycles de gel-dégel.

Le comportement vis-à-vis de l'eau des composites élaborés à partir de bois estérifié est semble-t-il tributaire de la modification de la matrice ciment engendrée par le greffage lors de l'hydratation. L'acétylation du bois ne permet pas de diminuer l'hydrophilie des composites, bien que ce type de bois soit *a priori* hydrophobe. L'utilisation de bois acétylé a apparemment augmenté la porosité de la matrice ciment, ce qui s'est traduit par une augmentation de la perméabilité à l'eau du matériau. De plus, les fonctions acétyles ont semble-t-il été hydrolysées à l'intérieur du composite, après le contact prolongé avec l'eau. La succinylation du bois a, quant à elle, peu modifié l'hydrophilie du matériau.

L'addition de OTES dans le ciment réduit l'absorption d'eau par les composites, sans réellement affecter la perméabilité à la vapeur d'eau. Ce phénomène est intéressant, car une certaine perméabilité à la vapeur d'eau est nécessaire au niveau des matériaux de construction. La présence de CaCl_2 ou de TEOS dans le matériau modifie peu son hydrophilie.

Les performances mécaniques des composites étudiés ont été parallèlement évaluées, par la compression uniaxiale. L'acétylation du bois conduit à une diminution de la résistance en compression des composites et du module d'élasticité, la déformation à la rupture étant dans ce cas fortement augmentée. La succinylation du bois a peu affecté les performances mécaniques des composites. L'addition de chlorure de calcium dans la matrice ciment augmente la résistance en compression alors que l'addition des silanes (OTES et TEOS) la modifie très peu. Les phénomènes observés ont été dans tous les cas en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'hydratation par la relaxométrie.

La relaxométrie RMN apparaît donc comme un outil puissant, qui pourrait s'avérer très utile pour optimiser les formulations cimentaires lors de l'élaboration des CBC. Cette approche originale et non destructive permet de suivre simultanément l'avancement chimique de l'hydratation du ciment, l'évolution de la microstructure et les transferts d'eau de l'intérieur

du bois vers la matrice ciment. Aucune autre technique de caractérisation n'avait jusqu'à présent réuni autant de compétences.

Elle pourrait être utilisée, par exemple, pour étudier les phénomènes mis en jeu lors du durcissement accéléré des CBC par injection du dioxyde de carbone (carbonation). L'efficacité d'autres traitements du bois, tels que la silanisation, la pyrolyse et la minéralisation, pourrait être également évaluée. Cette technique peut en outre être utilisée pour le contrôle de qualité de ce type de matériau. De nouveaux appareils RMN, plus mobiles et moins coûteux, sont d'ailleurs en développement (NMR Mouse...). L'intérêt de la technique dépasse largement le cadre des composites bois/ciment. Elle peut s'appliquer à d'autres types de composites à base de bois et autres matériaux de construction.

Chapitre 5

Partie expérimentale

1. Produits chimiques et solvants

1.1. Produits chimiques

Anhydride acétique (Aldrich, 99%), Anhydride succinique (Sigma-Aldrich, 95%), Bromure de potassium (Sigma-aldrich, 99%), Chlorure de calcium (Prolabo, 95-97%), Hydroxyde de sodium (Fischer chemicals, 97%), Hydroxyde de Potassium (Normapur, 85,8%), Hydroxyde de calcium (Fisher Chemicals, 97%), Octyltriéthoxysilane (Dow Corning, 98%), Pyridine (Aldrich, 99%), Réactif de Folin-Ciocalteu (Fluka), Tetraéthoxysilane (Dow Corning, 98%)

1.2. Solvants

N,N-Diméthylformamide (Sigma-aldrich, 99%), Acétone (Prolabo, 99%), Éthanol (prolabo, 95%), Toluène (prolabo, 99,99%), Cyclohexane (Sigma-Aldrich, 99%), Dichlorométhane (Fischer scientific, 99%), Eau déionisée (système de purification d'eau Millipore[®], SWRE Milli-Q).

2. Les matières premières

2.1. Le ciment

Le ciment utilisé est un ciment Portland blanc CEMI 52,5 N CE CP2 selon la norme NF EN 197-1. Des échantillons de ciment (sacs de 25 Kg) produits à l'usine de Cruas nous ont été gracieusement fournis par les Ciments Calcia.

2.2. Le bois

Deux espèces tropicales ont été utilisées au cours cette étude : *Eucalyptus saligna* et *Afzelia bipendensis* (Doussié). L'*Eucalyptus saligna* a été récolté dans les plantations de l'ouest-Cameroun. L'*Afzélia bipendensis* (Doussié) nous a été fourni par les exploitants forestiers qui s'approvisionnent dans les forêts naturelles de l'Est-Cameroun.

2.2.1. Conditionnement du bois

Les tronçons de bois ont été préalablement séchés à l'air libre dans le laboratoire pendant plusieurs mois. Ils ont été ensuite réduits en plaquettes ou en copeaux de bois, puis en sciure au moyen d'un broyeur à lames Retsch. À noter que nous n'avons pas fait de distinction entre

l'aubier et le duramen. La sciure de bois a été en dernier lieu fractionnée à l'aide de tamis normalisés AFNOR NF 11-501 :

- la fraction 0,16 mm-0,40 mm (analyse des extractibles)
- la fraction 0,40 mm-1 mm (étude de l'hydratation)
- la fraction 1 mm-4 mm (étude des propriétés macroscopiques)

2.2.2. Méthodes d'extraction

La sciure ou les plaquettes de bois ont été extraites au Soxhlet successivement par le mélange toluène/éthanol (2:1v:v) puis par l'eau. La durée de chaque extraction est de 8 h. Après extraction, la sciure extraite est séchée à l'air libre pendant une nuit (16 h) sous une hotte aspirante de laboratoire, puis stockée dans une poche plastique.

Concernant la caractérisation des substances extractibles, le fractionnement a été réalisée successivement par le cyclohexane, le dichlorométhane, le mélange toluène/éthanol (2:1v v), l'acétone puis l'eau. La durée de chaque extraction est de 8 h. Les fractions d'extraits ont été récupérées après évaporation sous vide du solvant d'extraction (Rotavapor Heidolph WB 2000), puis séchées à 60°C pendant 2 h. Après le séchage, elles sont conservées dans un dessiccateur.

3. Techniques d'analyse générales

3.1. Relaxométrie RMN basse résolution (20 MHz)

3.1.1. Appareillage

L'analyseur RMN utilisé est un Minispec NMS120 Bruker travaillant en mode impulsional. Le champ magnétique est assuré par un aimant permanent de 0,47 Tesla thermostaté à 40°C. La fréquence de résonance du proton correspondante est de 20 MHz.

Les mesures ont été réalisées avec une sonde de 10 mm. Le temps mort de la sonde est de 7 μ s. Les impulsions à $\pi/2$ et π durent respectivement 2,85 μ s et 5,6 μ s. La sonde permet l'introduction d'échantillons de 15-20 mm de hauteur. Les échantillons sont placés au centre de la bobine de radiofréquence de manière à ce que l'ensemble soit considéré lors de la mesure. Nous avons utilisé pour nos expériences des tubes cylindriques en verre borosilicaté à fond plat de 8 mm de diamètre intérieur et de 18 mm de hauteur.

Un circuit d'eau contenant un antigel (éthylène glycol) permet de contrôler la température de l'échantillon. Ce circuit d'eau est entretenu par un Circulateur HAAKE. La température a été maintenue à 20°C pour toutes les expériences.

3.1.2. Mesure de temps de relaxation spin-spin T_2

La séquence d'échos de spins de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) a été utilisée :

$$90^\circ_x - (\tau - 180^\circ_y - \tau)_n - RD \quad (5.1)$$

La contribution au signal des protons du matériau varie avec le temps entre les échos 2τ . Les protons qui relaxent très rapidement sont de moins en moins détectés lorsque le temps entre les échos augmente. La qualité du signal RMN dépend également des paramètres tels le gain, le nombre de scans et le délai d'attente entre les scans (RD).

Les expériences préliminaires nous ont permis de définir les meilleurs paramètres pour l'acquisition du signal ; le choix de ces paramètres devant prendre en compte l'évolution de la pâte de ciment dans le temps :

- *le temps entre les échos 2τ*

Le temps entre les échos $2\tau = 200 \mu\text{s}$ a été choisi. Ce temps est suffisamment long pour permettre uniquement la détection des protons de la phase liquide du ciment et du bois.

- *le nombre d'échos (n)*

Le nombre d'échos (n) a été fixé à 600 pour toutes les expériences.

- *le nombre de scans ou d'accumulation*

Une augmentation du nombre de scans permet d'augmenter le rapport signal/bruit, mais allonge également la durée de l'expérience. Au cours de ce travail de thèse, nous avons choisi un nombre de scans compris entre 256 et 1000. Lors de l'étude de l'hydratation du ciment, le nombre de scans au début du processus doit être le plus faible possible, soit 256 dans notre cas. Au-delà de 24 h d'hydratation, le nombre de scans a été porté à 1000.

- *le délai d'attente (RD)*

Il est indispensable que le système revienne à son état d'équilibre avant chaque nouvelle séquence d'impulsions. Un délai d'attente entre les scans (RD) est alors nécessaire. Nous avons imposé un délai d'attente allant de 3 s à 10 s en fonction des types de protons analysés dans le matériau.

3.1.3. Traitement mathématique

La distribution de temps de relaxation T_2 a été obtenue par décomposition du signal RMN par la méthode CONTIN. Le programme CONTIN est disponible sur le site web www.provencher.com/pages/contin.html.

3.2. Calorimétrie

L'appareillage est constitué d'un vase de Dewar de capacité 1 L, d'un thermocouple type J et d'un collecteur de données Testo 177-T4. Le collecteur de données a été programmé pour enregistrer la température du système tous les quarts d'heure.

Les échantillons ont été préparés dans des poches en polyéthylène. Le polyéthylène a été utilisé parce qu'il présente peu d'affinité pour le ciment. La masse de ciment utilisée pour les expériences de calorimétrie est de 100 g. La masse des autres constituants est déterminée à partir des rapports massiques eau/ciment (e/c) et bois/ciment (b/c). Après le malaxage, le thermocouple est inséré au cœur de l'échantillon et connecté au collecteur Testo. Les poches sont alors placées dans un vase de Dewar pendant toute la durée de l'expérience.

3.3. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à partir d'un spectromètre Perkin-Elmer Paragon 1000 PC IRTF, à une résolution de 4 cm^{-1} (50 scans). La poudre à analyser (ciment hydraté, bois non modifié ou modifié, extraits) est intimement mélangée au KBr, puis l'ensemble est pressé pendant 10min pour former des pastilles. Dosage massique des pastilles : $\text{bois}/\text{KBr} = 3 \text{ mg}/300 \text{ mg}$, $\text{ciment}/\text{KBr} = 3 \text{ mg}/300 \text{ mg}$ et $\text{extraits}/\text{KBr} = 1 \text{ mg}/300 \text{ mg}$.

3.4. Microscopie électronique à balayage MEB

Les observations MEB ont été réalisées au Centre de Ressources en Microscopie Électronique et microanalyse (CREMEM). Un microscope électronique à balayage Zeiss EVO-50 équipé d'un détecteur Roentec-XFlash a été utilisé. Cet appareil fonctionne avec une tension d'accélération des électrons au filament de 15 kV, et un courant d'émission de $100 \mu\text{A}$.

Les échantillons, de section $8 \times 8 \text{ mm}^2$, ont été prélevés au cœur de nos matériaux. La surface observée est obtenue par une simple fracture de l'échantillon. Cette surface est recouverte d'une couche de palladium avant analyse.

3.5. Conditionnement en atmosphère humide

Les échantillons ont été conditionnés jusqu'à atteindre une masse constante, dans des enceintes, dont l'humidité relative est contrôlée par des solutions salines saturées. Les sels utilisés sont rassemblés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Humidité relative HR (%) des solutions salines saturées, à 25°C.

<i>Sel</i>	<i>LiCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>Mg(NO₃)₂</i>	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>Eau</i>
<i>HR (%)</i>	12	33	53	75	85	100

Toutes les expériences ont été réalisées dans le sens de l'adsorption. La sciure de bois est préalablement séchée à 105°C pendant (16 h). Le séchage du ciment hydraté et des CBC est réalisé plus lentement, à 60°C (pendant 2 semaines).

3.6. Tests mécaniques : compression uniaxiale

3.6.1. Préparation des échantillons

Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'un malaxeur normalisé Perrier (voir Figure 5.1). Les particules de bois et le ciment sont d'abord intimement mélangés dans le malaxeur pendant 2 min à vitesse lente. La quantité d'eau de gâchage est ensuite ajoutée et le malaxeur remis en marche à vitesse lente pendant 4 min.



Figure 5.1 : Malaxeur Perrier utilisé pour la préparation des composites bois/ciment

Les composites obtenus sont coulés dans des moules de dimensions 160 x 40 x 40 mm³. Les moules sont ensuite recouverts avec un film en polyéthylène pendant la prise afin de limiter la perte d'eau.

Le démoulage est effectué après 24 h. Durant la première phase de durcissement (2 semaines), les éprouvettes 160 x 40 x 40 mm³ sont conservées dans des poches de polyéthylène afin de limiter les échanges d'humidité avec l'environnement. Après cette phase, elles ont été découpées en éprouvettes de dimension 20x20x60 mm³ puis séchées à 25°C et 75 % d'humidité relative pendant deux autres semaines. Les tests mécaniques sont réalisés après 28 jours d'hydratation.

3.6.2. Les tests de compression uniaxiale

Les essais de compression uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes de dimension 20x20x60 mm³ (voir Figure 5.2). Les capteurs HBM permettent de mesurer la déformation latérale de l'éprouvette pendant l'essai. La vitesse de chargement est de 5 mm.min⁻¹.

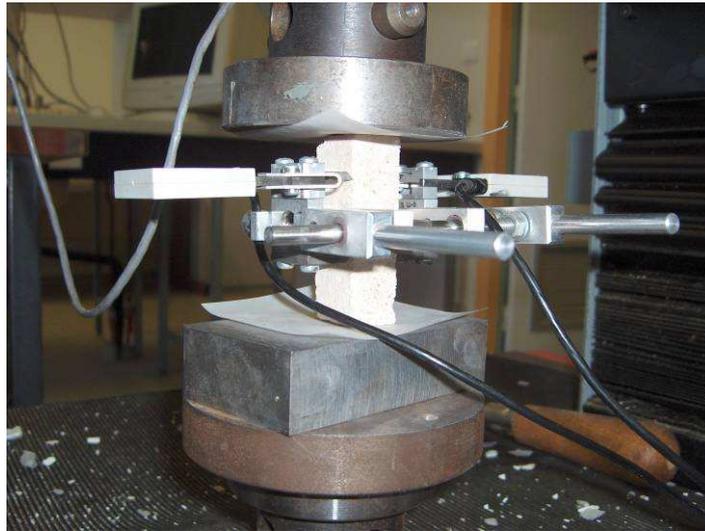


Figure 5.2 : Éprouvette 20x20x60 mm³ soumis à un essai de compression uniaxiale avec capteur de déformation latérale HBM.

La contrainte en compression σ est déterminée par la relation :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5.2)$$

où F est la force appliquée et S la section de l'échantillon ($\approx 20 \times 20$ mm²). La résistance en compression est égale à la contrainte maximale appliquée. Le module d'élasticité correspond à la pente de la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation.

4. Procédures expérimentales relatives au Chapitre 2

4.1. Étude de l'hydratation du ciment seul par relaxométrie

On pèse 10 g de ciment dans une poche en polyéthylène. La quantité d'eau de gâchage utilisée est donnée par le rapport massique e/c (par exemple 5 g d'eau si $e/c = 0,50$). Elle est pesée dans la même poche que le ciment. Le malaxage est effectué manuellement pendant environ 3 min. La pâte obtenue est directement coulée dans le tube RMN, puis conservée à 20°C dans un bain d'eau.

Avant toute mesure RMN, le tube est sorti du bain et placé dans la sonde RMN. Un temps d'attente de 15 min est alors respecté pour la stabilisation de l'aimantation magnétique.

4.2. Étude des interactions eau/bois

- Teneurs en eau en dessous du PSF :

De la sciure de bois préalablement extraite et séchée à 105°C (16 h), est équilibrée à 25°C, dans des enceintes contenant des solutions salines saturées (voir paragraphe 3.5).

- Teneurs en eau au-dessus du PSF :

De la sciure de bois préalablement équilibrée à 100 % HR a été utilisée. La quantité d'eau nécessaire pour atteindre la teneur en eau souhaitée est directement introduite dans le tube RMN.

4.3. Impact de la solution alcaline cimentaire sur le bois

La sciure de bois sèche (105°C pendant 12 h), est trempée dans la solution alcaline simulant le milieu cimentaire (Chen *et al.*, 2007) à raison de 1 g de sciure pour 100 mL de solution, puis laissée au repos pendant toute la durée du traitement (24 h). La sciure est ensuite filtrée sous vide puis lavée à l'eau. L'opération consiste à soumettre l'échantillon à des cycles de trempage et rinçage.

Dans certains cas, un second traitement acide a été effectué, via un lavage à l'acide chlorhydrique (pH = 2,75), la sciure de bois trempée dans la solution alcaline et lavée à l'eau est ensuite lavée à la solution d'acide chlorhydrique.

La sciure de bois après traitement est séchée à 105°C (16 h), puis rehumidifiée suivant les procédures décrites précédemment (Paragraphe 4.2).

4.4. Étude de l'hydratation des CBC par relaxométrie

Dans une poche en polyéthylène, on pèse 10 g de ciment et 2 g de sciure de bois (masse sèche) que l'on mélange intimement. La teneur en eau de la sciure de bois est entre 10 % et 12 % (bois équilibrée à 25°C et 75 % HR). Le rapport massique bois/ciment ($b/c = 0,2$) est exprimé par rapport à la masse de bois sec. La masse d'eau de gâchage est pesée en tenant compte de l'eau à l'intérieur du bois. Le malaxage est réalisé manuellement. Le composite obtenu est directement coulé dans le tube RMN et conservé dans un bain d'eau à 20°C.

4.5. Caractérisation des extraits.

4.5.1. Dosage des phénols totaux

Les composés phénoliques contenus dans les fractions d'extraits ont été dosés par la méthode de Folin-Ciocalteu (Boizot et Charpentier, 2006). Le réactif de Folin-Ciocalteu est un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) qui en milieu alcalin est réduit par les composés phénoliques en oxydes bleus de tungstène et de molybdène. L'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la quantité de phénols de l'échantillon.

Un spectromètre UV Perkin Elmer Lambda 18 a été utilisé pour mesurer l'absorbance de solutions d'extraits, et de la gamme étalon de solutions aqueuses d'acide gallique. La droite d'étalonnage absorbance-concentration obtenue à partir de la gamme étalon est présentée à la Figure 5.3.

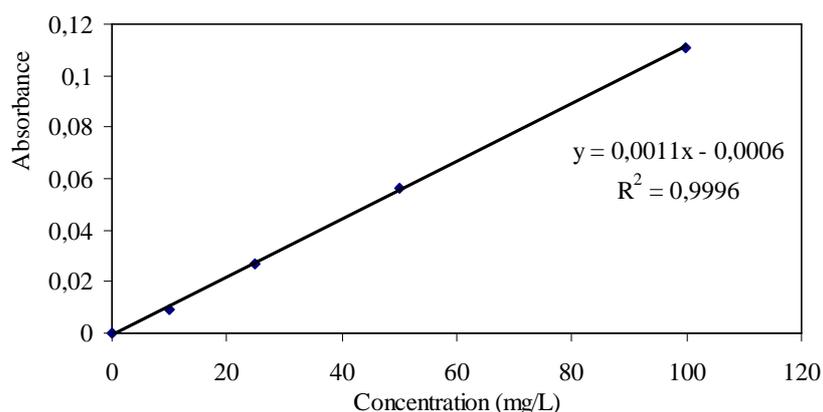


Figure 5.3 : Droite d'étalonnage concentration-absorbance, après traitement de l'acide gallique par le réactif de Folin-Ciocalteu ($\lambda = 750$ nm).

Pour déterminer la quantité de composés phénoliques présents dans les fractions d'extraits, on dissout environ 100 mg de chaque fraction dans 10 mL d'eau déionisée sous agitation pendant 1 h. Les extraits n'étant pas totalement solubles dans l'eau, le résidu solide est éliminé par filtration sous vide.

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on mélange successivement sous agitation magnétique 1 mL d'extrait aqueux, 50 mL d'eau, 5 mL du réactif de Folin-Ciocalteu, 20 mL de solution de carbonate de sodium 20 % (masse/volume) et de l'eau pour compléter le volume à 100 mL. Après un temps d'attente de 30 min, nécessaire à la stabilisation de la réaction, l'absorbance de la solution est mesurée à 750 nm en prenant l'eau comme référence.

La quantité de polyphénols présents dans les fractions d'extraits est déterminée à partir de la droite d'étalonnage et exprimée en mg équivalent d'acide gallique par g de bois sec.

4.5.2. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

L'appareil utilisé est un Thermo Separation Products P200 muni d'un détecteur à barrette de diodes UV-visible Thermo Finnigan UV 6000 LP (balayage 220-430 nm), d'une colonne de silice Lichrospher 5 μm (100Å) greffée C18 (longueur 250 mm, diamètre intérieur 4,6 mm), et d'un passeur d'échantillons Thermo Separation Products AS 300.

On injecte 20 μL d'extrait aqueux précédemment préparé (Paragraphe 4.5.1.) dans la colonne. Les éluants sont l'acétonitrile et l'eau acidifiée [eau/acide formique (99:1)]. Le débit a été fixé à 1 mL/min. Pendant les 5 premières minutes de l'analyse, l'éluant est uniquement l'eau acidifiée. La proportion d'acétonitrile croît ensuite progressivement pour atteindre 10 % après 10 min, puis 30 % après 50 min et 100 % après 55 min. Ces dernières conditions sont maintenues pendant 10 min supplémentaires.

4.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

L'appareil utilisé est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse (Thermo Electron Trace GC Ultra) couplé à un spectromètre de masse (Thermo Electron Trace DSQ). La ligne de transfert est portée à 250°C. Le chromatographe comporte un injecteur PTV fonctionnant en mode splitless et une colonne RTX 5 MS (longueur 15 m, diamètre 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 μm ; phase stationnaire composée de 5 % de diphenyl et 95 % de diméthyl polysiloxane). La température de la colonne est maintenue à 40°C pendant 1 min, puis incrémentée à raison de 15°C.min⁻¹ jusqu'à 320°C, température qui est ensuite maintenue pendant 15 min. Le gaz vecteur est l'hélium. La source du spectromètre de masse portée à

250°C est une source à bombardement électronique (70 eV). L'identification des molécules a été réalisée à l'aide de la bibliothèque du Laboratoire et de la banque de données NIST incorporée à l'appareillage.

5. Procédures expérimentales relatives au Chapitre 3

5.1. Estérification de la matière lignocellulosique

5.1.1. Estérification du bois

La modification chimique a été réalisée sur du bois (sciure ou plaquettes) préalablement extrait et séché à 105°C pendant 16 h. L'opération est conduite suivant une procédure standard en deux étapes :

a) Etape I : Réaction chimique entre le bois et les anhydrides d'acides.

Le bois d'*Eucalyptus saligna*, le mélange solvant/catalyseur, puis le réactif (anhydride acétique ou anhydride succinique) sont successivement introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'une colonne desséchante de $CaCl_2$. Le mélange est ensuite porté à 105°C pendant 6 h sous agitation. Les proportions relatives des différents constituants du mélange exprimées par gramme de bois sec sont : réactif (anhydride acétique ou anhydride succinique) 14 mmol/g, catalyseur (pyridine) 0,7 mmol/g et solvant N,N-diméthylformamide (DMF) 10 mL/g.

b) Etape II : Extraction à l'acétone.

Cette étape permet d'éliminer les molécules qui n'ont pas été greffées sur le bois (solvant, catalyseur, reste de réactif). Le bois estérifié est extrait au Soxhlet par l'acétone pendant 8 h.

Après extraction, le bois estérifié est séché à 105°C pendant 16 h puis pesé. Le gain de masse WPG est alors déterminé :

$$WPG(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (5.3)$$

où m_1 est la masse de la sciure sèche avant l'estérification et m_2 la masse de la sciure estérifiée sèche.

5.1.2. Forme acide et forme anionique du bois succinylé

Dans un erlenmeyer, le bois succinylé est trempé dans une solution d'acide sulfurique ($1,60 \times 10^{-3}$ M, pH = 2,8) ou une solution d'hydrogencarbonate de sodium (1M, pH = 8,75)

pendant 5 min sous agitation. Le rapport volume de solution sur masse de bois modifiée est 10 mL/g. Après filtration sous vide et lavage à l'eau, le bois (forme acide ou anionique) est séché à 105°C pendant 12 h.

5.1.3. Conditionnement en atmosphère humide

On pèse 0,3 g de sciure de bois sèche (105°C pendant 16 h), modifiée ou non, dans un creuset. Ce dernier est ensuite placé dans une enceinte à 100 % HR et 25°C. L'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps est déterminée par pesée ; la teneur en eau adsorbée est calculée par rapport à la masse initiale.

5.1.4. Goniométrie : mesure de l'angle de contact

Une goutte d'eau (25 μ L) est déposée à la surface de l'échantillon à aide d'une micro-seringue. L'évolution dans le temps (de 0 à 60 s) de l'angle de contact entre la goutte d'eau et la surface en question, est alors déterminée par traitement automatique d'images, à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis, ou simplement par traitement manuel (Figure 5.4).

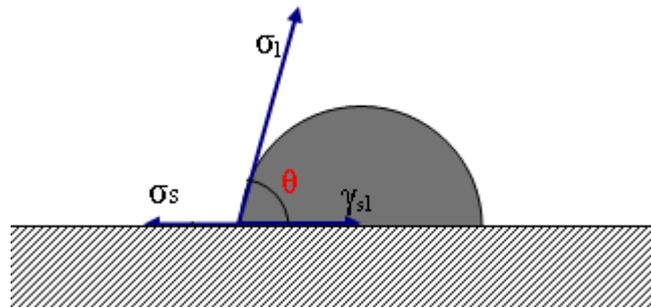


Figure 5.4 : Angle de contact θ d'une goutte d'eau à la surface d'un solide. σ_s et σ_l représentent respectivement la tension de surface de la phase solide et de la phase liquide, et γ_{sl} la tension interfaciale entre les deux phases.

5.1.5. Distribution de temps de relaxation T_2 de l'eau dans les bois modifiés

Teneurs en eau inférieures au PSF : la sciure de bois modifiée sèche (105°C pendant 16 h) est conditionnée à 25°C et 100 % HR pendant des temps variables.

Teneurs en eau supérieures au PSF : la quantité d'eau nécessaire est directement introduite dans le tube RMN.

5.1.6. Étude de l'hydratation par relaxométrie

Le ciment et la sciure de bois estérifiée sèche (105°C pendant 16 h) sont pesés et intimement mélangés dans une poche en polyéthylène. Le rapport massique $b/c = 0,2$ est exprimé par rapport à la masse de bois non modifié sèche. La quantité d'eau de gâchage est ensuite pesée de telle sorte que $e/c = 0,50$ et ajoutée au mélange. Le malaxage est réalisé manuellement. Le composite obtenu est enfin coulé dans le tube RMN.

5.1.7. Caractérisation du ciment hydraté par Infrarouge

Les composites sont broyés dans un mortier en porcelaine. Les particules de bois sont soigneusement séparées du ciment hydraté, à l'aide d'un tamis AFNOR d'ouverture de maille 80 μm (n° 18). Cette opération permet de prélever presque uniquement la poudre de ciment, la granulométrie du bois utilisée pour la préparation des composites étant supérieure à 0,4 mm.

5.2. Incorporation d'adjuvants chimiques dans la matrice ciment

5.2.1. Modification de la matrice ciment par un accélérateur de prise : le chlorure de calcium (CaCl_2).

Les procédures décrites dans les paragraphes 3.2, 4.1 et 4.4 ont été utilisées. Le chlorure de calcium à ajouter est au préalable dissout dans l'eau de gâchage. La quantité est donnée par le rapport de la masse de chlorure de calcium sur la masse de ciment ($\text{CaCl}_2/c = 0,04$).

5.2.2. Modification de la matrice ciment par un agent hydrophobisant : l'octyltriéthoxysilane [OTES : $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-Si}(\text{OEt})_3$]

5.2.2.1 Réactivité des alcoxysilanes en milieu aqueux : le procédé sol-gel

On pèse dans le tube RMN 0,3 g de solution alcaline. La quantité de silane à ajouter est déterminée par les rapports $e/c = 0,5$ et $\text{silane}/c = 0,02$, soit un rapport $\text{silane}/\text{solution alcaline} = 0,04$. La solution alcaline et les silanes sont mélangés dans le tube RMN. Le mélange est manuellement agité pendant 5 min, puis laissé au repos jusqu'à l'analyse RMN.

5.2.2.2. Étude relaxométrique et calorimétrique de l'hydratation

Les procédures décrites dans les paragraphes 3.2, 4.1 et 4.4 ont été utilisées. Les alcoxysilanes ont été mis en suspension dans l'eau de gâchage. La quantité d'alcoxysilanes

utilisée est donnée par le rapport de la masse de l'alcoxysilane sur la masse de ciment ($silane/c = 0,02$).

5.6. Procédures expérimentales relatives au Chapitre 4

5.6.1. Conditionnement en atmosphère humide

La pâte P1 (ciment seul) et les CBC ont été élaborés et conditionnés suivant les procédures décrites au paragraphe 3.6. Après 28 jours d'hydratation, des échantillons (8 mm de diamètre et 1,5mm de hauteur) sont prélevés au cœur des éprouvettes 20x20x60 mm³. Ils sont ensuite séchés à 60°C pendant 2 semaines, puis conditionnés à différentes humidités relatives (cf. Paragraphe 3.5). Après la pesée et l'analyse par relaxométrie, les échantillons sont séchés à 105°C pendant 16 h puis pesés. La teneur massique en eau est déterminée par rapport à la masse de l'échantillon séché à 105°C.

5.6.3. Immersion dans l'eau

La pâte P1 (ciment seul) et les CBC ont été élaborés et conditionnés suivant les procédures décrites au paragraphe 3.6. Après 28 jours d'hydratation, les éprouvettes 20x20x60 mm³ sont immergées dans l'eau, et pesées après 2 h et 24 h. La teneur massique en eau est déterminée par rapport à la masse de l'éprouvette séchée à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

5.6.1. Masse volumique sèche

La pâte P1 (ciment seul) et les CBC ont été élaborés et conditionnés suivant les procédures décrites au paragraphe 3.6. La masse volumique sèche est déterminée sur des éprouvettes 20x20x60 mm³, séchées à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante (48 h). Les composites secs sont pesés et les dimensions mesurées à l'aide d'un pied à coulisse à lecture digitale ($\pm 0,01$ mm).

Bibliographie

- Aamr-Daya, E., Langlet, T., Benazzouk, A., Quéneudec, M. (2008). Feasibility study of lightweight cement composite containing flax by-product particles: Physico-mechanical properties. *Cement & Concrete Composites* 30: 957-963.
- Acker, P. (2004). Swelling, shrinkage and creep: a mechanical approach to cement hydration. *Materials and Structures / Concrete Science and Engineering* 37: 237-243.
- Adolphs, J. (2005). Surface energies of hardened cement paste depending on relative humidity. *Materials and Structures* 38: 443-448.
- Agopyan, V., Savastano, H. Jr., John, V.M., Cincotto, M.A. (2005). Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. *Cement & Concrete Composites* 27: 527-536.
- Ahvazi, B., Argyropoulos, D.S. (2000). Proton spin-lattice relaxation time measurements of solid wood and its constituents as a function of pH: part I. *Wood Science and Technology* 34: 45-53.
- Ajoung, E.-M.A., Breese, M.C. (1998). Fourier transform infrared characterization of pai wood (*Azelia africana* Smith) extractives. *Holz und Roh-Werkstoff* 56 : 139-142
- Aligizaki, K.K. (2006). Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements. Taylor & Francis, London.
- Alpár, T., Takáts, P., Hatano, Y. (2003). Porosity of cement-bonded particleboards hardened by CO₂ injection and cured by hydration. *Jarq* 37: 263 - 268.
- Andreasson, B., Forsström, J., Wagberg, L. (2003). The porous structure of pulp fibres with different yields and its influence on paper strength. *Cellulose* 10: 111-113.
- Andreasson, B., Forsström, J., Wagberg, L. (2005). Determination of fiber pore structure: influence of salt, pH and conventional wet strength resins. *Cellulose* 12 : 253-265.
- Anonyme (1980). Doussié. *Revue Bois et Forêts des Tropiques* 189 : 37-54
- Araujo, C.D., MacKay, A.L., Hailey, J.R.T., Whittall, K.P., Le, H. (1992). Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: application to white spruce. *Wood Science and Technology* 26: 101-113.
- Belzki, A.K., Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* 24: 221-274.
- Bessadok, A., Marais, S., Gouanve, F., Colasse, L., Zimmerlin, I., Roudesli, S., Métayer, M. (2007). Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology* 67: 685-697

- Beyea, S.D., Balcom, B.J., Bremner, T.W., Prado, P.J., Cross, A.R., Armstrong, R.L., Grattan-Bellew, P.E. (1998). The influence of shrinkage-cracking on the drying behaviour of white Portland cement using single-point imaging (SPI). *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 13: 93-100.
- Bhattacharja, S., Moukwa, M., D'orazio, F., Jehng, J.-Y., Halperin, W.P. (1993). Microstructure determination of cement pastes by NMR and conventional techniques. *Advanced Cement Based Materials* 1: 67-76.
- Bishop, M., Bott, S.G., Barron, A.R. (2003). A new mechanism for cement hydration inhibition: solid-state chemistry of calcium nitrilotris(methylene)triphosphonate. *Chemistry Materials* 15: 3074-3088.
- Blankenhorn, P.R., Labosky Jr., P., DiCola, M., Stover, L.R. (1994). Compressive strength of hardwood-cement composites. *Forest Products Journal* 44: 59– 62.
- Blankenhorn, P.R., Silsbee, M.R., Blankenhorn, B.D., DiCola, M., Kessler, K. (1999). Temperature and moisture effects on selected properties of wood fiber-cement composites. *Cement and Concrete Research* 29: 737-741.
- Blankenhorn, P.R., Blankenhorn, B.D., Silsbee, M.R., DiCola, M. (2001). Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of wood fiber-cement composites. *Cement and Concrete Research* 31:1049–1055.
- Blümich, B. (2000). "NMR imaging of materials." Oxford University Press, New York.
- Bohris, A.J., Goerke, U., McDonald, P.J., Mulheron, M., Newling, B., Le Page, B. (1998). A broad line NMR and MRI study of water and water transport in Portland cement pastes. *Magnetic Resonance Imaging* 16 : 455-461.
- Boizot, N., Charpentier J.-P. (2006). Méthode d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier. *Cahier des Techniques de l'INRA, Numéro spécial* : 79-82.
- Borgia, G.C., Bortolotti, V., Brown, R.J.S., Castaldi, P., Fantazzini, P., Soverini, U. (1994). A comparison among different inversion methods for multi-exponential NMR relaxation data. *Magnetic Resonance Imaging* 12: 209-212.
- Bouguerra, A., Ledhem, A., de Barquin, F., Dheilly, R.M., Queneudec, M. (1998). Effect of microstructure on the mechanical and thermal properties of lightweight concrete prepared from clay, cement and wood aggregates. *Cement and Concrete Research* 28: 1179-1190.
- Bouton, J. (2001). *Contrôle de matériaux. Mesures 736* : 81-86.
- Brandt, A.J. (2009). "Cement-based materials: Materials, Mechanical Properties and Performances" 2nd edition, Taylor & Francis.
- Brinker, C.J. 1990. "Sol-gel science: the chemistry and physics of sol-gel processing." Academic Press, Inc.(ed), San Diego.

- Brochier Salon, M.-C., Bayle, P.-A., Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N. (2008). Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 312: 83-91.
- Bröker, F.W., Simatupang, M.H. (1974). Dimensionsstabilisierung zementgebundener Holzwerkstoffe. *Holz und Roh-Werkstoff* 32: 188-193.
- Brouwers, H.J.H. (2004). The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1. *Cement and Concrete Research* 34: 1697-1716.
- Brouwers, H.J.H. (2005). The work of Powers and Brownyard revisited: Part 2. *Cement and Concrete Research* 35: 1922-1936.
- Brownstein, K.R., Tarr, C.E. (1979). Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review A* 19: 2446-2453.
- Butterfield, B.G. (2003) Wood anatomy in relation to wood quality in "Wood quality and its biological basis" Barnett J.R. and Jeronimidis G. (eds), CRC Press.
- Casey, J. (1980). "Pulp and paper chemistry and chemical technology." 3ed. Wiley Interscience, New York, Volume 1.
- Chang, S.-T., Chang, H.-T. (2001). Inhibition of the photodiscoloration of wood by butyrylation. *Holzforchshung* 55(3): 255-259.
- Chang, S.-T., Chang, H.-T. (2003). Improvements in dimensional stability and lightfastness of wood by butyrylation using microwave heating. *Journal of Wood Science* 49: 455-460.
- Chappuis, J. (1999). A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 156: 223-241.
- Chen, Y., Julio F. Davalos, J.F., Ray, I., Hyeong-Yeol Kim, H.-Y. (2007). Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures. *Composite Structures* 78: 101-111.
- CIMbéton (2005). Les constituants des bétons et des mortiers. Fiches techniques Tome 1, (www.infociments.fr).
- Coutts, R.S.P. (1984). Autoclaved beaten wood fiber reinforced cement composites. *Composites* 15: 139-143.
- Coutts, R.S.P (2005). A review of Australian research into natural fibre cement composites. *Cement & Concrete Composites* 27: 518–526.
- D'orazio, F., Bhattacharja, S., Halperin, W.P., Eguchi, K., Mizusaki, T. (1990). Molecular diffusion and nuclear magnetic resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. *Physical review B* 42: 9810-9818.

- Damidot, D. (1990). Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne.
- David, B., Nonat, A., Simonnet, C. (2000). Connaître le Béton, Principes et développements in "Construire avec les bétons." Moniteur, CIMbéton, Paris: 39-353.
- Defo, M., Cloutier, A., Riedl, B. (2004). Wood-cement compatibility of some eastern Canadian woods by isothermal calorimetry. *Forest Products Journal* 54: 49-56.
- Del Meneís, C.H.S., de Castro, V.G., de Souza, M.R. (2007). Production and properties of medium density wood-cement boards produced with oriented strands and silica fume. *Maderas Ciencia y Tecnología* 9: 105-115.
- Diamond, S. (2004). The microstructure of cement paste and concrete - a visual primer. *Cement & Concrete Composites* 26: 919-933.
- Dirol, D., Deglise, X. (2001a). "Mécanique et ingénierie des matériaux. Durabilité des bois." Hermes science, Paris.
- Dirol, D., Deglise, X. (2001b). "Durabilité des bois et problèmes associés." Hermes sciences, Paris.
- Dorlot, J.-M., Baïlon, J.-P., Masounave, J. (1986). "Des matériaux." 2^{ième} édition, Édition de l'École Polytechnique de Montréal.
- Dreux, G., Festa, J. (1998). "Nouveau guide du béton et de ses constituants." Eyrolles, Paris
- Dulbecco, P., Luro, D. (1998). "L'essentiel sur le bois." CTBA
- El-Ashkar, N.H., Nanko, H., Kurtis, K.E. (2007). Effect of Moisture State on Mechanical Behavior and Microstructure of Pulp Fiber-Cement Mortars. *Journal of Materials in Civil Engineering* 19: 691-699.
- Evans, P.D. (1998). Weather resistance of wood esterified with dicarboxylated acid anhydrides. *Holz und Roh-Werkstoff* 56: 294.
- Evans, P.D., Owen, N.L., Schmid, S., Webster, R.D. (2002). Weathering and photostability of benzoylated wood. *Polymer Degradation and Stability* 76: 291-303.
- Evans, P.D., Wallis, F.A., Owen, N.L. (2000). Weathering of chemical modified wood surfaces. Natural weathering of scots pine acetylated to different weight gains. *Wood Science and Technology* 34: 151-165.
- Fan, M.Z., Dinwoodie, J.M., Bonfield, P.W., Breese, M.C. (1999). Dimensional instability of cement bonded particleboard: mechanisms of deformation of CBPB, cement and concrete research. *Journal of Materials Science* 34: 1729 - 1740.
- Fan, M., Bonfield, P., Dinwoodie, J. (2006). Nature and behaviour of cement bonded particleboard: structure, physical property and movement. *Journal of Materials Science* 41: 5666-5678.

- Faure, P.F., Rodts, S. (2008). Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magnetic Resonance Imaging* 26: 1183-1196.
- Felby, C., Thygesen, L.G., Kristensen, J.B., Jorgesen, H., Elder, T. (2008). Cellulose-water interactions during enzymatic hydrolysis as studied by time domain NMR. *Cellulose* 15: 703-710.
- Feldman, R.F., Sereda, P.J. (1970). A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Engineering Journal* 53(819): 53-59.
- Folliot, A., Buil, M. (1982). La structuration progressive de la pierre de ciment in "Le béton hydraulique." Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées : 223-236.
- Fujii, T., Miyatake, A. (2003). SEM-EDXA study on the interface between wood and cement in cement strand slab. *Bulletin of the Forestry and Forest Products Research Institute* 2:93-109
- Gagné, R., Linger, L. (2008). La durabilité des bétons en ambiance hivernale rigoureuse in "La durabilité des bétons. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées" : 387-486.
- Garrault, S., Behr, T., Nonat, A. (2006). Formation of the C-S-H Layer during Early Hydration of Tricalcium Silicate Grains with Different Sizes. *Journal of Physical Chemistry B* 110: 270-275.
- Gillies, D. G. (1991). N.M.R. "Studies of Molecular Dynamics in Liquids." Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam
- Godefroy, S., Korb, J.-P., Fleury, M., Bryant, R.G. (2001). Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media. *Physical Review E*, 64: 021605.
- Gorce, J.-P., Milestone, N.B. (2007). Probing the microstructure and water phases in composite cement blends. *Cement and Concrete Research* 37: 310-318.
- Govin, A., Peschard, A., Fredom, E., Guyonnet, R. (2005). New insights into wood-cement interaction. *Holzforchung* 59: 330-335.
- Govin, A., Peschard, A., Guyonnet, R. (2006). Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood. *Cement & Concrete Composites* 28 : 12-20.
- Gussoni, M., Greco, F., Bonazzi, F., Vezzoli, A., Botta, D., Dotelli, G., Natali Sora, I., Pelosato, R., Zetta, L. (2004). 1H NMR spin-spin relaxation and imaging in porous systems: an application to the morphological study of white Portland cement during hydration in the presence of organics. *Magnetic Resonance Imaging* 22: 877-889.
- Hachmi, M., Moslemi, A.A. (1989). Correlation between wood-cement compatibility and wood extractives. *Forest Products Journal* 39: 55-58.
- Hachmi, M., Moslemi, A.A. Campbell A.G. (1990). A new technique to classify the compatibility of wood with cement. *Wood Science Technology* 24: 345-354.

- Halperin, W.P., Jehng, J.Y., Song, Y.-Q. (1994). Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distribution in a hydrating cement paste. *Magnetic Resonance Imaging* 12: 169-173.
- Haluk, J.-P. (1994). Composition chimique du bois in "Le Bois : matériau d'ingénierie." Association pour la recherche sur le bois en Lorraine ARBOLOR Nancy-France ppPP 53-89.
- Hermawan, D., Hata, T., Umemura, K., Kawai, S., Nagadomi, W., Kuroki, Y. (2001). Rapid production of high-strength cement-bonded particleboard using gaseous or supercritical carbon dioxide. *Journal of Wood Science* 47: 294-300.
- Hill, C.A.S., Forster, S.C., Farahani, M.R.M., Hale, M.D.C., Ormondroyd, G.A., Williams, G.R. (2005). An investigation of cell micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. *International Biodeterioration & Biodegradation* 55: 69-76.
- Hill, C.A.S., Jones, D. (1996). The dimensional stabilisation of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. *Holzforschung* 50: 457-462.
- Hofstrand, A.D., Moslemi, A.A., Garcia, J.F. (1984). Curing characteristics of wood particles from nine northern Rocky Mountain species mixed with Portland cement. *Forest Products Journal* 34: 57-61.
- Holly, R., Reardon, E.J., Hansson, C.M., Peemoeller, H. (2007). Proton spin-spin relaxation study of the effect of temperature on white cement hydration. *Journal of the American Ceramics Society* 90: 570-577.
- Janin, G., Ory, J.-M. (1994). "Le bois, Les fibres, Les pâtes à papier." Association pour la recherche sur le bois en Lorraine ARBOLOR Nancy-France : 402-426.
- Jehng, J.-Y., Sprague, D.T., Halprein, W.P. (1996). Pore structure of hydrating cement paste by magnetic relaxation analysis and freezing. *Magnetic Resonance Imaging* 14: 785-791.
- Jennings, H.M. (2004). Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Materials and Structures/Concrete Science and Engineering* 37: 59-70.
- Jennings, H.M., Thomas, J.J., Gevrenov, J.S., Constantinides, Ulm, G. F.-J. (2007). A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research* 37: 329-336
- Jensen, O.M., Hansen, P.F. (2001). Water-entrained cement-based materials. I. Principles and theoretical background. *Cement and Concrete Research* 31: 647-654.
- Jiang, H., Zheng, Z., Xiong, J., Wang, X. (2007). Studies on dialkoxysilane hydrolysis kinetics under alkaline conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353: 4178-4185.
- Jiang, S.P., Mutin, J.C., Nonat, A. (1995). Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting. *Cement and Concrete Research* 25: 779-789.

- Jiang, S.P., Mutin, J.C., Nonat, A. (1996). Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process. *Cement and Concrete Research* 26: 491-500.
- Jolicoeur, C., Simard M. (1998). Chemical Admixture-Cement Interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Research* 20: 87-101.
- Jorge, F.C.P., C., Ferreira, J.M.F. (2004). Wood-cement composites: a review. *Holz und Roh-Werkstoff* 62: 370-377.
- Juenger, M.C.G., Jennings, H. M. (2002). New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and Concrete Research* 32: 393-399.
- Juenger, M.C.G., Monteiro, P.J.M., Gartner, E.M., Denbeaux, G.P. (2005) A soft X-ray microscopy investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research* 35: 19-25.
- Kai, Y. (1991). Chemistry of extractives in "Wood and cellulosic chemistry." Hon, D.N.-S and Shiraishi, N. (eds) Marcel Dekker: 215-255.
- Kamdern, D.P. (2006) "Recycling of wood treated with chromated copper arsenate into composite construction materials." Townsend, T.G. and Solo-Gabriele, H. M. (eds), CRC Press: 367-382.
- Karade, S.R., Irlle, M., Maher, K. (2003). Assessment of Wood-Cement Compatibility: A New Approach. *Holzforschung* 57: 672-680.
- Keller, R. (1994). La constitution du bois. Association pour la recherche sur le bois en Lorraine ARBOLOR Nancy-France : 4-52.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. (1998). "Comprehensive Cellulose Chemistry." Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim
- Kohara, N., Kanei, M., and Nakajima, T., (2001). Effect of reduction and succinylation on water absorbance of wool fibers. *Textile Research Journal* 71: 1095-1098.
- Labbé, N. (2002). Mise au point d'une méthode de dosage de l'eau dans le bois et caractérisation des composés organiques du pin maritime par résonance magnétique nucléaire domaine temps. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1
- Labbé, N., De Jeso, B., Lartigue, J.C., Daudé, G., Pétraud, M. (2002). Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field 1H NMR. *Holzforschung* 56: 25-31.
- Larrard, F. (2002). "Construire en béton, l'essentiel sur les matériaux." Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Larsson B.P., Simonson, R., Bergman, O., Nilsson, T. (2000). Resistance of acetylated wood to biological degradation. *Holz und Roh-Werkstoff* 58: (331-337).

- Ledhem, A., Dheilly, R.M., Benmalek, M.L., Queneudec, M. (2000). Minimisation de la sensibilité à l'eau de composites cimentaires argile-schiste-bois. *Canadian Journal of Civil Engineering* 27: 101-111.
- Lee, A.W.C., Hong, Z. (1986). Compressive strength of cylindrical samples as an indicator of wood-cement compatibility. *Forest Products Journal* 36: 87-90.
- Lee, A.W.C., Hong, Z., Phillips, D.R., Hse, C.Y. (1987). Effect of cement/wood ratios and wood storage conditions on hydration temperature, hydration time, and compressive strength of wood-cement mixtures. *Wood and Fiber Science*: 161-168.
- Liang, C.Y., Basset, K.H., McGinnes, E.A., Marchessault, R.H. (1960). Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII. Thin wood sections. *Tappi* 43: 1017-1024.
- Ma, L.F., Yamauchi, H., Pulido, O.R., Tamura, Y., Sasaki, H., Kawai, S. (2000). Manufacture of Cement-bonded Boards from Wood and other Lignocellulosic Materials: Relationships between Cement Hydration and Mechanical Properties of Cement-bonded Boards. Proceedings of a Workshop held in Canberra, Australia, ACIAR Proceedings No. 107: 13-23.
- Matsushita, Y., Miyawaki, S., Yasuda, S., (2003). Manufacture of wood-cement boards. VIII: cement-hardening inhibitory compounds of keyaki (Japanese zelkova, *Zelkova serrata*). *Journal Wood Science* 49: 281-284.
- McCall, K.R., Johnson, D.L., Guyer, R.A. (1991). Magnetisation evolution in connected pore system. *Physical Review B* 44: 7344-7355.
- McDonald, M., Mila, I., Scalbert, A. (1996). Precipitation of metal ions by plant polyphenols: optimal conditions and origin of precipitation. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 44: 599-606.
- McDonald, P.J., Mitchell, J., Mulheron, M., Aptaker, P.S., Korb, J.-P., Monteilhet, L. (2007). Two-dimensional correlation relaxometry studies of cement pastes performed using a new one-sided NMR magnet. *Cement and Concrete Research* 37: 303-309.
- MacLaren, D.C., White, M.A. (2003). Cement: Its Chemistry and Properties. *Journal of Chemical Education* 80: 623-635.
- Mendelson, K.S., Halperin, W.P., Jehng, J.-Y., Song, Y.-Q. (1994). Surface magnetic relaxation in cement pastes. *Magnetic Resonance Imaging* 12: 207-208.
- Merkley, D.J., Luo, C. (2004). Fiber-cement composite materials using cellulose fibers loaded with inorganic and/or organic substances US06676744B2.
- Mindess, S., Young, J.F., (1981). "Concrete." Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Minet, J., Abramson, S., Bresson, B., Franceschini, A., Van Damme, H., Lequeux, N. (2006). Organic calcium silicate hydrate hybrids: a new approach to cement based nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 16: 1379-1383.

- Mohr, B.J., Biernacki, J.J., Kurtis, K.E. (2006). Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber-cement composites. *Cement and Concrete Research* 36: 1240-1251.
- Moir, G. (2003). Cements in "Advanced concrete technology constituents materials." John Newman-Ban Seng Choo, Elsevier, Butterwoeth-Heinemann: 3-45
- Morais, S.A.L., Nascimento, E.A., Quieroz, C.R.A.A., Piló-Veloso, D., Drumond, M.G. (1999). Studies on polyphénols and lignin of *Astronuim urundeuva* wood *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 10: 447-452
- Moslemi, A.A. (1999). Emerging Technologies in Mineral-Bonded Wood and Fiber Composites. *Advanced Performance Materials* 6: 161-179.
- Mougel, E., Beraldo, A.L., Zoulalian, A. (1995). Controlled dimensional variations of a wood-cement composite. *Holzforschung* 49: 471-477.
- Natterer, J., Sandoz, J.L., Rey, M. (2000). "Construction en bois matériau, technologie et dimensionnement." Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Volume 13.
- Navi, P., Heger, F., (2005). "Comportement thermo-hydrromécanique du bois, applications technologiques et dans les structures." Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Nepveu, G. (1994). "L'eau dans le bois de l'arbre sur pied et dans le bois mis en œuvre." Association pour la recherche sur le bois en Lorraine ARBOLOR Nancy-France : 184-199.
- Nestlé, N. (2004). A simple semi-empirical model for NMR relaxometry data of hydrating cement pastes. *Cement and Concrete Research* 34 : 447-454.
- Neville, A.M. (2000). "Propriétés des bétons." Eyrolles.
- Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research* 34: 1521-1528.
- Nonat, A. (2008). La durabilité des bétons en ambiance hivernale rigoureuse in "La durabilité des bétons bases scientifiques pour la formulation des bétons durables dans leur environnement." Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées: 25-50.
- Nonat, A., Lecoq, X. (1996). The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C3S hydration under controlled solution. in "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement Based Materials." P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (Eds.), Springer, Berlin): 197- 207.
- Ohama, Y. (1998). Polymer-based Admixtures. *Cement & Concrete Composites* 20: 189-212.
- Older, I. (1998). Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement in "Lea's Chemistry of Cement and Concrete." Hewlett P.C., Fourth Edition Arnold.

- Osterholtz, F.D., Pohl, E.R. (1992). Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology* 6: 127-149.
- Pel, L., Hazrati, K., Kopinga, K., Marchand, J. (1998). Water absorption in mortar determined by NMR. *Magnetic Resonance Imaging* 16: 525-528.
- Pereira, C., Jorge, F.C., Ferreira, J.M.F (2005). Adsorption of Cations from a Cement Suspension onto Lignocellulosic Substrates and its Influence on Cement Setting. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 25: 231-244
- Pereira, C., Jorge, F.C., Irle, M., Ferreira, J.M. (2006). Characterizing the setting of cement when mixed with cork, blue gum, or maritime pine, grown in Portugal I: temperature profiles and compatibility indices. *Journal of Wood Science* 52: 311-317.
- Pereira, H., Garça, J., Rodrigues, J.C. (2003). Wood chemistry in relation to quality in "Wood Quality and its Biological Basis." Barnett, J.R. and Jeronimidis, G. (eds), CRC Press.
- Petrof, G. (1965). Étude papetière de quelques échantillons d'eucalyptus Congolais. *Revue Bois et Forêts des Tropiques*, 103 : 27-38.
- Peyron, M., Pierens, G.K., Lucas, A.J., Hall, L.D., Stewart, R.C. (1996). The modified stretched-exponential model for characterisation of relaxation in porous media. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 118: 214-220.
- Philippot, S., Korb, J.P., Petit, D., Zanni, H. (1998). Analysis of microporosity and setting of reactive powder concrete by proton nuclear relaxation. *Magnetic Resonance Imaging* 16: 515-519.
- Pizzi, A. (2003). Natural phenolic adhesives tannins I in "Handbook of adhesive technology." Pizzi, A. and Mittal, K.L. (eds) 2nd edition CRC Press: 571-588.
- Powers, T.C. (1958). Structure and physical properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society* 41 (1): 1-6
- Prakash, G.K., Pandey, K.K., Ram, R.K.D., Mahadevan, K.M. (2006). Dimensional stability and photostability of octanoylated wood. *Holzforshung* 60: 539-542.
- Qi, H., Cooper, P.A., Wan, H. (2006). Effect of carbon dioxide injection on production of wood cement composites from waste medium density fiberboard (MDF). *Waste Management* 26 : 509-515.
- Regourd, M. (1982). L'hydratation du ciment Portland in "Le Béton hydraulique." Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées: 193-221.
- Reynouard, J.-M., Pijaudier-Cabot, G. (2005). "Comportement mécanique du béton." Lavoisier, Hermès sciences, Paris
- Richardson, I.G. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement & Concrete Composites* 22: 97-113.

- Riegel, B., Blittersdorf, S., Kiefe, W., Hofacker, S., Müller, M., Schott, G. (1998). Kinetic investigations of hydrolysis and condensation of the glycidoxypolytrimethoxysilane aminopropyltriethoxysilane system by means of FT-Raman spectroscopy. I. Journal of Non-Crystalline Solids 226: 76-84.
- Rixom, R., Mailvaganam, N. (1999). "Chemical admixtures for concrete." 3ed. E & FN Spon.
- Rodrigues, C.D.S., Ghavami, K., Stroeven, P. (2006). Porosity and water permeability of rice husk ash-blended cement composites reinforced with bamboo pulp. Journal of Materials Science 41 : 6925-6937.
- Roux, M., Anquetil, F. (1994). "Finition des ouvrages en bois dans le bâtiment." CTBA
- Rowell, R. M. (2005). Chemical Modification of Wood in "Handbook of wood chemistry and wood composites." Taylor & Francis: 381-420.
- Rudkiewicz, F. (2001). Procédé de traitement d'un granulats de bois ou autre matériau organique fibreux entrant dans la fabrication d'un composite à base de ciment. WO/2001/060759/PCT/FR2001/00043.
- Sakakibara, A. (1991). Chemistry of lignin in "Wood and cellulosic chemistry." Hon D.N.-S and Shiraishi N. (eds) Marcel Dekker: 113-175.
- Sandermann, W., Kohler, R. (1964). Studies on mineral-bonded wood materials. IV. A short test of the aptitudes of woods for cement bonded materials. Holzforschung 18 : 53-59.
- Sauvat, N., Sell, R., Mougel, E., Zoulalian, A. (1999). A study of ordinary Portland cement hydration with wood by isothermal calorimetry. Holzforschung 53: 104-108.
- Scherer, G. W. (1999). Structure and properties of gels. Cement and Concrete Research 29: 1149-1157.
- Semple, K., Evans, P.D. (2000). Adverse effects of heartwood on the mechanical properties of wood-wool cement boards manufactured from radiata pine wood. Wood Fibre Science 32: 37-43.
- Semple, K. E., Cunningham, R.B., Evans, P.D. (2004). Manufacture of wood-cement composites from *Acacia mangium*: Mechanistic study of compounds improving the compatibility of *Acacia mangium* heartwood with Portland cement. Wood and Fiber Science 36: 250-259.
- Silva, D.A., John, V.M., Ribeiro, J.L.D., Roman, H.R. (2001). Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. Cement and Concrete Research 31: 1177-1184.
- Silva, D.A., Roman, H.R., Gleize P.J.P. (2002). Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. Cement and Concrete Research 32: 383-390.

- Silverstein, R.M.; Basler, G.C.; Morill, T.C. (1998). "Identification spectrométrique de composés organiques." De Boeck Université, Bruxelles.
- Simatupang, M.H., Habighorst, C., Lange, H., Neubauer, A. (1995). Investigations on the Influence of the Addition of Carbon Dioxide on the Production and Properties of Rapidly Set Wood-Cement Composites. *Cement & Concrete Composites* 17: 187-197.
- Soroushian, P., Marikunte, S. (1992). Moisture effects on flexural performance of wood fiber-cement composites. *Journal of Materials in Civil Engineering* 4: 275-291.
- Soroushian, P., Marikunte, S., Won, J.P. (1994). Wood fiber-reinforced cement composites under wetting-drying and freezing-thawing cycles. *Journal of Materials Civil Engineering* 6: 595-611.
- Strange, J.H., Betteridje, L., Mallett, M.J.D. (2002). "Characterisation of porous media by NMR in magnetic resonance in colloid and interface science." Fraissard J. and Lapina O. (eds) , Kluwer Academic Publishers : 155-169.
- Stutzman, P. (2004). Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement & Concrete Composites* 26: 957-966.
- Sun, R.C., Tomkinson, J. (2002). Comparative study of organic solvent-soluble and water-soluble lipophilic extractives from wheat straw. 2: Spectroscopic and thermal analysis *Journal of Wood Science* 48: 222-226.
- Švegl, F., Šuput-Strupi, J., Škrlep, L., Kalcher, K. (2008). The influence of aminosilanes on macroscopic properties of cement paste. *Cement and Concrete Research* 38 : 945-954.
- Tamtsia, B. T., Beaudoin, J.J. (2000). Basic creep of hardened cement paste. A re-examination of the role of water. *Cement and Concrete Research* 30: 1465-1475.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*. 2nd ed. Thomas Telford
- Tejedor-Tejedor, M.I., Paredes, L., Anderson, M.A. (1998). Evaluation of ATR-FTIR spectroscopy as an *in situ* Tool for following the hydrolysis and condensation of alkoxysilanes under rich H_2O conditions. *Chemistry of Materials* 10: 3410-3421.
- Thomas, J.J., Jennings, H.M., Allen, A.J. (1999). The Surface Area of hardened cement Paste as Measured by various Techniques. *Concrete Science and Engineering* 1: 45-64.
- Tolêdo Filho, R.D., Scrivener, K., England, G.L., Ghavami, K. (2003). Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. *Cement & Concrete Composites* 25: 185-196.
- Tolêdo Filho, R.D., Scrivener, K., England, G.L., Ghavami, K. (2000). Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. *Cement & Concrete Composites* 22: 127-143.
- Topgaard, D., Söderman, O. (2002). Changes of cellulose fiber wall structure during drying investigated using NMR self-diffusion and relaxation experiments. *Cellulose* 9: 139-147.

IUPAC (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry* 57 : 603-619

IUPAC (1994). Recommendations for the characterization of porous solids *Pure & Applied Chemistry* 66: 1739-1758

Vaickelionis, G., Vaickelioniene, R. (2006). Cement hydration in the presence of wood extractives and pozzolan mineral additives. *Ceramics-Silikáty* 50 : 115-122.

Valckenborg, R.M.E., Pel, L., Kopinga, K. (2001). NMR relaxation and diffusion measurement on iron (III)-doped kaolin clay. *Journal of Magnetic Resonance* 151 : 291-297.

Wang, P.S., Ferguson, M. M., Eng, G., Bentz, D. P., Ferraris, C. F., Clifton, J. R. (1998). 1H nuclear magnetic resonance characterization of Portland cement: molecular diffusion of water studied by spin relaxation and relaxation time-weighted imaging. *Journal of Material Science* 33: 3065-3071.

Wei, Y. M., Zhou, Y.G., Tomita, B. (2000). Hydration behaviour of wood cement-based composite I: evaluation of wood species effects on compatibility and strength with ordinary Portland cement. *Journal Wood Science* 46: 296-302.

Wei, Y. M., Fujii, T., Hiramatsu, Y., Miyatake, A., Yoshinaga, S., Fujii, T., Tomita, B., (2004). A preliminary investigation on microstructural characteristics of interfacial zone between cement and exploded wood fiber strand by using SEM-EDS. *Journal of Wood Science* 50: 327-336.

Wolfe, R.W., Gjinolli, A. (1999) Durability and strength of cement bonded Wood particle Composites Made from construction waste. *Forest Product Journal* 49: 24-31.

Xu, Q., Stark, J. (2005). Early hydration of ordinary Portland cement with an alkaline shotcrete accelerator. *Advances in Cement Research* 17: 1-8.

Xu, Y., Araujo, C.D., MacKay, A.L., Whittall, K.P. (1996). Proton spin-lattice relaxation in wood-T1 related to local specific gravity using a fast-exchange model. *Journal of Magnetic Resonance, Series B* 110: 55664.

Xu, Y., Chung, D.D.L. (2000). Improving silica fume cement by using silane. *Cement and Concrete Research* 30: 1305-1311.

Zhengtian, L., Moslemi, A.A. (1986). Effect of western larch extractives on cement setting. *Forest Product Journal* 36: 53-54.

Résumé

La relaxométrie RMN bas champ du proton (20 MHz) a été utilisée au cours de ce travail pour étudier d'une part, les phénomènes mis en jeu dans les composites bois/ciment (CBC) lors de la phase d'hydratation, et d'autre part, le comportement des composites durcis conditionnés en atmosphère humide ou immergés dans l'eau. Dans une première partie, la relaxométrie a permis de suivre simultanément la transformation de l'eau évaporable en hydrates, et l'évolution de la microstructure du ciment, tout au long de la prise. Elle a également permis d'observer les transferts d'eau entre la matière végétale et la matrice de ciment et d'évaluer la compatibilité entre les différentes essences de bois et le ciment. Dans une deuxième partie, l'impact de certaines modifications chimiques du bois ou de la matrice sur l'hydratation du ciment a été étudié. Différents comportements ont été observés en fonction des fonctions chimiques greffées à l'intérieur du bois ou de l'adjuvant chimique incorporé dans la matrice. Enfin, dans une troisième partie, le comportement des composites durcis vis-à-vis de l'eau, ainsi que leurs performances mécaniques, ont été évalués.

Mots clés : composites bois/ciment, relaxométrie RMN du proton, hydratation, microstructure, estérification, adjuvant

Abstract

In this work, low field proton NMR relaxometry (20 MHz) was applied to study wood-bonded cement composites hydration and the behaviour of hardened composites conditioned in humid atmosphere or immersed in water. In a first part, relaxometry was used to simultaneously follow the transformation of evaporable water into hydrates and the microstructure development during cement setting and hardening. This technique was also used to observe water transfer from wood to the cement matrix and to evaluate wood cement compatibility. In the second part, the influence of wood or matrix chemical modification on cement hydration was studied. Different behaviours were observed depending on the chemical group grafted unto wood or the chemical admixture added to the matrix. In the third part, the effect of moisture and the mechanical properties of hardened composites were evaluated.

Key word: wood-cement bonded composites, proton NMR relaxometry, hydration, microstructure, esterification, admixture