

Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté. Amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse

Pascal Boustingorry

▶ **To cite this version:**

Pascal Boustingorry. Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté. Amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. Français. NNT : . tel-00153160

HAL Id: tel-00153160
https://theses.hal.science/tel-00153160

Submitted on 8 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

Institut National Polytechnique de Grenoble

N° d'ordre : 275 CD

PROJET DE MANUSCRIT DE THESE

Présenté par

Pascal BOUSTINGORRY

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L' ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Spécialité : Génie des Procédés

Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté

-

Amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse

A soutenir à Saint Etienne le 21 janvier 2002 devant le jury suivant :

A. NEGRO	Politecnico de Turin	*Rapporteur*
D. ROUBY	GEMPPM – INSA Lyon	*Rapporteur*
M. PIOTTE	Lafarge LCR	*Examinateur*
B. GUILHOT	ENS des Mines de St Etienne – Centre SPIN	*Examinateur*
R. GUYONNET	ENS des Mines de St Etienne – Centre SPIN	*Directeur de thèse*
P. GROSSEAU	ENS des Mines de St Etienne – Centre SPIN	*Co-directeur de thèse*

Table des matières

TABLE DES SYMBOLES **7**

INTRODUCTION **8**

CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **11**

I.1 LE PLATRE 11

I.1.1 Généralités *11*

I.1.2 L'hydratation du semihydrate – la prise *13*

I.1.3 Conclusion *17*

I.2 LE BOIS 17

I.2.1 Echelle macroscopique *18*

I.2.2 Echelle microscopique *18*

I.2.3 Structure moléculaire *20*

I.2.4 Composition chimique *21*

I.2.5 Propriétés hygroscopiques *25*

I.2.6 Le bois rétifié® *30*

I.3 L'ASSOCIATION DU BOIS AVEC UN LIANT MINERAL 35

I.3.1 Influence sur la prise *35*

I.3.2 Propriétés mécaniques *37*

I.3.3 Variations dimensionnelles *44*

I.3.4 Procédés de fabrication *46*

I.4 CONCLUSION 47

CHAPITRE II - CARACTERISATION DU RENFORT BOIS : PROPRIETES INTRINSEQUES ET PROPRIETES D'INTERFACE AVEC LE GYPSE 50

II.1 INTRODUCTION 50

II.2 ANALYSE CHIMIQUE DES EXTRAITS AQUEUX DU BOIS 51

II.2.1 Préparation des extraits : *51*

II.2.2 Analyse des extraits aqueux *51*

II.3 PROPRIETES HYGROSCOPIQUES - COURBES DE RETRACTABILITE 56

II.3.1 Mode opératoire *56*

II.3.2 Courbes de rétractabilité du pin *56*

II.3.3 Courbes de rétractabilité du peuplier *57*

II.3.4 Comparaison : valeurs d'ASE *57*

II.4 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE 58

II.4.1 Méthodes de préparation des classes morphologiques sélectionnées *59*

II.4.2 Mesure des élancements *61*

II.4.3 Conclusion *63*

II.5 MESURE DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT A L'INTERFACE BOIS / PLATRE 64

II.5.1 Méthode expérimentale *64*

II.5.2 Essai de référence : couple gypse-verre *66*

II.5.3 Cas du couple gypse – bois naturel *67*

II.5.4 Influence de la température de traitement thermique *69*

II.5.5 Influence des irrégularités de surface : « accrochage mécanique » *71*

II.5.6 Conclusion sur les propriétés d'interface *74*

II.6 CONCLUSION 75

CHAPITRE III - INFLUENCES DU BOIS SUR LA CINETIQUE D'HYDRATATION DU PLATRE 76

III.1 MODES OPERATOIRES 76

III.1.1 Choix des composants et du matériel *76*

III.1.2 Protocole de gâchage *77*

III.2 MESURE DES TEMPS DE PRISE GILMORE 77

III.2.1 Méthode Gilmore *77*

III.2.2 Pin sylvestre *78*

III.2.3 Peuplier *78*

III.3 SUIVI CALORIMETRIQUE DE LA CINETIQUE D'HYDRATATION PAR DES SOLUTIONS AQUEUSES D'EXTRACTIBLES 80
III.3.1 Protocole expérimental 80
III.3.2 Mesures calorimétriques 81
III.4 SUIVI DE L'HYDRATATION PAR CONDUCTIMETRIE 83
III.4.1 Principe 83
III.4.2 Influence des essences et de la rétification 85
III.4.3 Influence de solutions aqueuses d'extractibles isolés 87
III.4.4 Conclusion 90
III.5 ETUDE CINETIQUE DE L'HYDRATATION EN PRESENCE DE PARTICULES DE BOIS 91
III.5.1 Principe 91
III.5.2 Résultats 91
III.5.3 Essais de flexion quatre points sur du gypse hydraté par des extraits aqueux 92
III.6 CONCLUSION 93
CHAPITRE IV - PROPRIETES MECANIQUES DU COMPOSITE GYPSE-BOIS 95
IV.1 MODES OPERATOIRES 95
IV.1.1 Protocole de préparation des particules 95
IV.1.2 Test de flexion quatre points 96
IV.2 CARACTERISTIQUES MECANIQUES DU COMPOSITE BOIS NATUREL-PLATRE 97
IV.2.1 Allure des diagrammes de flexion 97
IV.2.2 Contrainte de rupture 99
IV.2.3 Discussion 100
IV.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT THERMIQUE 102
IV.3.1 Cas du couple gypse - broyats de pin et de peuplier 102
IV.3.2 Cas du couple gypse - hêtre pyrolysé à 385°C 103
IV.4 INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DU BOIS FRAGMENTE 105
IV.4.1 Composites de la fraisille 105
IV.4.2 Composites de fibre de bois 108
IV.4.3 Discussion – comparaison des morphologies 112
IV.4.4 Conclusion 117
IV.5 CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES MECANIQUES 117

CHAPITRE V - CARACTERISATION DU COMPORTEMENT HYGROSCOPIQUE DU MATERIAU.....119

V.1 METHODE EXPERIMENTALE 119

V.1.1 Dispositif de mesure 119

V.1.2 Protocole expérimental 120

V.2 MESURES DE REPRISE D'HUMIDITE 121

V.2.1 Isothermes de matériaux de référence 121

V.2.2 Isothermes de composites de bois naturel 124

V.2.3 Influence de la rétification 125

V.2.4 Conclusion 128

V.3 VARIATIONS DIMENSIONNELLES 129

V.3.1 Allure des courbes expérimentales 129

V.3.2 Influence de la fraction volumique et de l'essence 130

V.3.3 Influence de la température de rétification 130

V.3.4 Isothermes de gonflement 133

V.3.5 Conclusion 134

V.4 COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU A SATURATION 135

V.4.1 Protocole expérimental 135

V.4.2 Allure des enregistrements 135

V.4.3 Contraintes de rupture 136

V.4.4 Conclusion 137

V.5 VIEILLISSEMENT DU MATERIAU – EXPOSITION A DES CYCLES HUMIDIFICATION / SECHAGE 138

V.5.1 Protocole expérimental 138

V.5.2 Définition de l'endommagement 139

V.5.3 Influence de la température de rétification 140

V.6 CONCLUSION 141

CHAPITRE VI - EXTRAPOLATION VERS LE PRODUIT FINI 143

VI.1 MESURE DE LA DENSITE DU MATERIAU COMPOSITE 143

VI.1.1 Pin sylvestre 143

VI.1.2 Peuplier 144

VI.2 ESSAIS DE FLEXION TROIS POINTS SUR DES ECHANTILLONS DE PLAQUE 145

VI.2.1 La plaque de plâtre 145

VI.2.2 Contraintes ultimes de plaques composites 146

VI.3 ESSAIS D'ARRACHEMENT DE VIS SUR DES ECHANTILLONS DE PLAQUE 148
VI.3.1 Mode opératoire 148
VI.3.2 Mesures 149
VI.4 EVALUATION DES COUTS DE FABRICATION 150
VI.4.1 Diagramme général du procédé 150
VI.4.2 Coût de la matière première et de sa fragmentation 150
VI.4.3 Evaluation du coût de la rétification 152
VI.4.4 Estimation du surcoût au mètre carré de plaque 153
VI.5 CONCLUSION 155
CONCLUSION GENERALE 157
LE COMPOSITE GYPSE-BOIS 157
La fabrication du matériau 157
Propriétés mécaniques 158
Comportement vis-à-vis de l'humidité 159
Sélection des paramètres de formulation 160
Directions de recherche pour l'optimisation des propriétés du matériau 162
PERSPECTIVES : UTILISATION DU RENFORT BOIS AVEC UNE AUTRE MATRICE 162
ANNEXE 1 – FONCTIONNEMENT DE L'INSTALLATION DE CPG-SM 164
PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 164
PRINCIPE DU SPECTROMETRE DE MASSE 165
ANNEXE 2 – CALCUL DES FORMULATIONS DU COMPOSITE 168
ANNEXE 3 – PLANS DES PIECES PARTICULIERES UTILISEES LORS DE L'ETUDE 171
TRAVERSES DE MOULE DESTINEES A LA PREPARATION DES EPROUVETTES DE PUSH-OUT 171
SUPPORT DES CAPTEURS DE MESURE DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES 172
BIBLIOGRAPHIE 173

Table des symboles

A	Logarithme népérien de ΔG_0 - coefficient de régression des isothermes d'adsorption
α	Coefficient de rétractabilité
B	Rétractabilité du bois
d_f	Diamètre des fibres
ΔG_0	Variation d'énergie libre d'un matériau hygroscopique lors de l'adsorption d'un gramme d'eau lorsque l'humidité relative tend vers zéro
f	Coefficient de frottement au point d'émergence d'une fibre
Φ	Angle d'orientation d'une fibre par rapport à la normale au plan de fissure
Φ_b	Angle critique d'orientation d'une fibre
H	Humidité relative de l'atmosphère
L_c	Longueur critique de fibre
L_f	Longueur des fibres
M_{eq}	Taux d'humidité à l'équilibre du bois pour une humidité relative H
M_s	Taux d'humidité à saturation de tous les sites d'adsorption du bois
M_v	Taux d'humidité estimant la valeur de M_s – coefficient de régression des isothermes d'adsorption
R	Constante des gaz parfaits
σ_f^R	Contrainte de rupture des fibres
σ_m^R	Contrainte de rupture de la matrice
$<\sigma_f>$	Contribution des fibres à la contrainte de rupture du composite
σ^R	Contrainte de rupture du composite
T	Température
τ	Contrainte de cisaillement à l'interface fibre - matrice
V_0	Volume anhydre du bois
V_f	Fraction volumique en fibres
V_H	Volume du bois à un taux d'humidité quelconque

Introduction

Le plâtre est un matériau extrêmement ancien, découvert par l'humanité dans l'Antiquité. Mais en France, son utilisation massive dans la construction date du règne de Louis XIV, dont l'ordonnance du 8 août 1667 obligea les constructeurs à utiliser sur charpentes et pièces de bois le plâtre pour ses propriétés ignifuges. Un an auparavant, un gigantesque incendie avait ravagé Londres, n'épargnant que les immeubles hourdés au plâtre.

Le plâtre est une poudre blanche produite par calcination du gypse, courant en Europe, ce qui en fait un matériau peu coûteux. Une simple réhydratation, en usine ou juste avant l'utilisation dans le cas des enduits, permet de retrouver le gypse au terme d'une phase de durcissement appelée **prise**.

Son importance dans le domaine des matériaux de construction n'a cessé de croître depuis, et les produits préfabriqués en gypse que sont les carreaux et les plaques sont la solution privilégiée pour le montage de cloisons de séparation. La production française de Lafarge à l'heure actuelle avoisine les 20 millions de m^2 de plaque par an.

Pourtant, de nombreux reproches sont faits à ce matériau, et ils relèvent tous de ses propriétés mécaniques et de son affinité pour l'eau. Le gypse a un comportement défini comme élastique fragile, c'est à dire que sa rupture survient pour des déformations relativement minimes, et qu'elle provoque de plus des fissurations assez étendues.

Ceci rend donc délicat le perçage et le vissage dans la cloison, et impose l'emploi de matériel spécial, en général plus coûteux, lorsque l'on souhaite accrocher des objets relativement lourds à un mur.

Le gypse est également hygroscopique, c'est à dire qu'il est susceptible d'absorber de l'humidité, ce qui s'accompagne d'une dilatation. A l'inverse, tout départ d'eau induit un

retrait de la masse de gypse. L'un ou l'autre phénomène survient selon l'humidité relative et la température de l'atmosphère, lesquelles varient grandement au cours d'une année. Ces cycles répétitifs de gonflement et de retrait induisent de très fortes contraintes internes dans une cloison, ce qui occasionne des fissurations spontanées.

L'amélioration de la résistance à la fissuration du gypse est donc un problème essentiel auquel la science des matériaux composites est venue tout naturellement apporter une réponse, puisqu'il s'agit de sa principale préoccupation.

L'idée directrice est d'introduire un matériau sous forme de fibres dans un liant, appelé matrice. Il est alors possible d'obtenir des matériaux extrêmement résistants à partir d'une fibre et d'une matrice elles-mêmes élastiques fragiles.

La fibre de verre a d'abord fait son apparition dans le plâtre, mais il s'agit d'un renfort onéreux, et il alourdit considérablement les plaques, ce qui les rend moins pratiques d'utilisation sur les plus gros chantiers. Il est donc intéressant d'étudier d'autres fibres susceptibles de jouer le rôle de renfort. Les fibres naturelles, comme celle du bois, qui proviennent d'une source renouvelable, sont une voie de recherche intéressante.

Le Centre des Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne a développé depuis une quinzaine d'années un procédé breveté de traitement thermique du bois, la rétification, qui permet de réduire les variations dimensionnelles du bois et sa vulnérabilité aux attaques biologiques (insectes, moisissures). Ce traitement s'effectue sous atmosphère inerte (azote).

Une collaboration de longue date entre le Laboratoire Central de Recherche (LCR) de Lafarge et le Centre SPIN a fait naître l'idée d'un matériau composite alliant une matrice plâtre et des fibres de bois, la rétification apportant un intérêt certain dans la stabilisation dimensionnelle et la résistance aux attaques biologiques du produit.

Ce sujet a donc été traité d'octobre 1997 à septembre 2000 dans le cadre d'un programme régional « Poudres et matériaux multicomposants », puis d'un contrat de recherche pour l'année universitaire 2000-2001. Nous avons bénéficié de la collaboration du Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM), dont les compétences en sciences des composites sont pour une grande part dans l'aboutissement de ces travaux.

L’association de ces matériaux étant relativement inédite, il était difficile de fixer des objectifs chiffrés. Néanmoins, la préoccupation principale était la modification du comportement mécanique du gypse par les fibres de bois, et si possible l’obtention d’un effet de renfort comparable à celui observé sur les composites, de manière à rendre moins contraignantes les opérations de vissage et de perçage dans les plaques de plâtre. L’allégement du produit devait également être vérifié, puisque à l’inverse des fibres de verre, nous introduisions un renfort moins dense que le gypse. Enfin, les variations dimensionnelles au contact de l’humidité, propriété dont nous avons montré l’importance, devaient être mesurées pour évaluer l’influence du bois.

Si le fonds bibliographique concernant le bois d’une part, et le plâtre d’autre part est pléthorique, leur association a rarement fait l’objet d’études très poussées, alors qu’il en a été différemment pour l’association du ciment et du bois, sans doute parce que cette dernière peut avoir de nombreuses applications structurales. On peut néanmoins dégager de nombreux enseignements, comme le montre le Chapitre I.

Nous avons décidé de traiter ce sujet en dégageant les paramètres influant sur les propriétés mécaniques des composites à fibres courtes, d’après les théories existantes présentées au Chapitre I. Ce mémoire se structure ensuite selon le plan ci-dessous :

- Le chapitre II rassemble des données sur le renfort bois : analyse des extraits aqueux, propriétés hygroscopiques, propriétés d’interface avec le gypse.

- Le chapitre III traite de l’influence des extractibles du bois sur la cinétique d’hydratation du plâtre.

- Le chapitre IV présente les propriétés mécaniques du composite.

- Le chapitre V expose l’étude de la reprise d’humidité et des variations dimensionnelles du matériau.

- Enfin, le chapitre VI est une extrapolation vers le produit fini, avec notamment les propriétés de plaques de composite.

Chapitre I - Etude bibliographique

I.1 LE PLATRE

I.1.1 GENERALITES

Le plâtre est issu du gypse, une roche très abondante aux formes cristallines variées. Le gypse a pour formule $CaSO_4$, $2H_2O$, et on utilise donc le terme de sulfate de calcium dihydraté, ou plus simplement dihydrate. Il peut provenir de gisements exploités sous forme de carrières, ou bien récupéré sous forme de sous-produit (phospogypse).

Dihydrate		$CaSO_4$, $2H_2O$	Monoclinique	172,2 g/mol
sous vapeur d'eau, 120°C	à l'air, 120°C	*Endothermique*		
Semihydrate α	Semihydrate β	$CaSO_4$, $1/2H_2O$	Monoclinique	145,1 g/mol
	200°C	*Endothermique*		
α	Anhydrite III β	$CaSO_4$	Hexagonal	136,1 g/mol
250°C	400°C	*Exothermique*		
Anhydrite II		$CaSO_4$	Orthorhombique	136,1 g/mol
	1200°C	*Endothermique*		
Anhydrite I		$CaSO_4$	Cubique	136,1 g/mol

Tableau 1 - La famille des hydrates de sulfate de calcium

Le terme plâtre regroupe donc improprement le matériau de construction (il s'agit alors de gypse), mais aussi la poudre qui permet son élaboration. Elle est obtenue par déshydratation du gypse, ou cuisson. On obtient alors le sulfate de calcium semihydraté, ou

semihydrate : $CaSO_4$, $1/2H_2O$. Cette étape conditionne les propriétés finales de réactivité ; si la cuisson est insuffisante, il reste des incuits. Si la cuisson est mal contrôlée, il se forme des surcuits (anhydrites).

Le gâchage du plâtre consiste donc à rendre au semihydrate les 1,5 moles d'eau que la stœchiométrie impose pour l'obtention du gypse. Cette étape est également appelée **prise**, et donne lieu au **durcissement d'une pâte blanche**, au fur et à mesure de l'hydratation du plâtre.

I.1.1.1 Le gypse

Cette roche provient de différents gisements (8 en France) donnant autant de variétés de gypse de par les impuretés qu'ils contiennent. Le minerai est extrait de carrières à ciel ouvert, plus rarement de mines.

Une seconde source de matière première est constituée par les gypses de récupération ou de synthèse. Ce sont des dérivés ou des sous-produits de fabrication, voire de désulfuration de fumées, ce qui conditionne leur appellation : sulfogypse, titanogypse, phosphogypse, etc.… Ils contiennent en général de nombreuses impuretés, ce qui entraîne des effets néfastes sur la prise et la microstructure

La structure du gypse est complexe. La représentation de De Jong et Bouman consiste en une maille monoclinique ($a\neq b\neq c$; $\alpha=\beta=90°\neq\gamma$) qui compte quatre entités $CaSO_4$, $2H_2O$. On peut également représenter le cristal par un empilement de feuillets d'ions Ca^{2+} et d'ions SO_4^{2-} séparés par des doubles couches d'eau.

Le faciès des cristaux de gypse est le plus souvent aciculaire. Toutefois, leur morphologie peut être modifiée par différents paramètres soit inhérents au cristal (structure, type de liaisons, …), soit externes (sursaturation, pH, température, …). Les faces les plus étendues correspondant aux vitesses d'avancement les plus faibles, l'adsorption de composés étrangers agissant sur les vitesses de croissance peut grandement modifier le faciès des cristallites.

I.1.1.2 Le semihydrate

Il existe deux paramètres de contrôle de la cuisson du gypse : la température et la pression de vapeur d'eau. En jouant sur ces conditions, il est possible d'obtenir deux modes de cuisson distincts conduisant à deux formes de semihydrate :

- La variété α, sous pression de vapeur d'eau.

- La variété β, par voie sèche.

Le semihydrate α est préparé en autoclave. Le produit est très compact car parfaitement cristallisé. Il est possible de le gâcher avec relativement peu d'eau, pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques. Son prix élevé le destine plutôt à des applications de pointe (prothèses dentaires, moulages spéciaux, …).

La variété β s'obtient par cuisson directe en fours, à des températures de l'ordre de la centaine de degrés. La réaction est alors du type solide - gaz, pour donner une structure cristalline proche de celle du gypse. Une fois gâché, on obtient un matériau moins dense et moins résistant que celui obtenu avec la variété α. Toutefois, son mode de fabrication simple et ses très nombreuses applications en font un matériau compétitif (200 F ou 30 euros / tonne).

I.1.1.3 Les anhydrites

Pour des températures de cuisson plus élevées, on obtient des surcuits, issus de la déshydratation du semihydrate.

L'anhydrite III est la première forme ; de formule $CaSO_4$, εH_2O avec $0,06< \varepsilon <0,11$, elle est très avide d'eau et se réhydrate rapidement en présence de vapeur d'eau lors d'une réaction appelée réversion, pour redonner le semihydrate. Dans certains cas, sa présence peut être souhaitable.

L'anhydrite II est une phase thermodynamiquement et cristallographiquement bien définie. La maille élémentaire est orthorhombique ($a\neq b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90°$). Elle a pour particularité le fait que sa réactivité vis-à-vis de l'eau dépende de la température de cuisson.

L'anhydrite I est instable à température ambiante, et se décompose vers 1250 °C.

I.1.2 L'HYDRATATION DU SEMIHYDRATE – LA PRISE

I.1.2.1 Principe

La prise du plâtre se décompose en étapes distinctes :

- Adsorption d'eau sur le semihydrate

- Eclatement des grains de semihydrate
- Dissolution d'une partie du semihydrate
- Phase athermique durant laquelle le système semble stable ; on suppose que la germination du gypse s'effectue durant cette phase
- Précipitation de gypse, avec dissolution simultanée de semihydrate jusqu'à consommation complète de celui-ci.

Le moteur de cette réaction est la différence de solubilité apparente entre le semihydrate et le dihydrate (respectivement environ 9g/l et 2g/l à 25°C). Pour ce dernier, il s'agit d'une solubilité vraie, dans le sens où elle résulte de l'établissement d'un équilibre thermodynamique. En ce qui concerne le semihydrate, instable dans l'eau, la valeur exacte dépendra de la température et de la vitesse de solubilisation.

I.1.2.2 Modèles

La première étude de la prise du plâtre est due à Lavoisier en 1768, ce qui montre l'importance de ce matériau. Dès cette époque, on parle d'un processus de cristallisation :

« Si, après avoir enlevé au gypse son eau par le feu, on la lui rend (ce qui s'appelle communément gâcher le plâtre), il la reprend avec avidité, il se fait une cristallisation subite et irrégulière, et les petits cristaux qui se forment se confondant les uns avec les autres, il en résulte une masse très dure. ».

Le Châtelier propose ensuite un mécanisme en 1887, fondé sur un phénomène de dissolution - précipitation. Dans un premier temps, le semihydrate se dissout, puis s'hydrate. Or, il est connu à l'époque que le gypse est moins soluble dans l'eau que le plâtre. La solution sursaturée de gypse précipite donc, et l'appauvrissement de la solution est compensé par la dissolution de nouvelles quantités de semihydrate. Pour Le Châtelier, les deux phénomènes, dissolution et précipitation, sont simultanés.

Cependant, des techniques contemporaines (calorimétrie, conductimétrie,…) ont montré l'existence d'une phase de latence juste après la dissolution de semihydrate, ce qui a conduit de nombreux auteurs à développer des modèles plus élaborés.

Les différences avec la théorie de Le Châtelier sont subtiles, mais permettent de rendre compte de la période de latence ; on considère ici que c'est un équilibre de solubilité qui fixe la teneur en semihydrate de la solution, et non un équilibre dynamique résultant de la compétition entre la dissolution et la précipitation. Le système se stabilise alors, et cette compétition n'intervient que plus tard, après la germination du gypse.

Une autre théorie, dite "colloïdale" et due à Michaelis propose un mécanisme selon lequel la période de latence correspondrait à la formation d'un hydrate supérieur, précurseur du dihydrate, autour des particules de semihydrate en cours de dissolution. Cette couche d'eau adsorbée est à rapprocher d'une structure gel qui est ensuite le siège de la germination du gypse.

La prise du plâtre est une réaction du type dissolution - germination - croissance, elle est donc très sensible au milieu dans lequel elle se produit. Les faciès des cristaux, leur enchevêtrement, la nature et la quantité de contacts inter - cristallins et donc les propriétés mécaniques du matériau final sont largement influencés par les conditions de température, de pH, la présence d'adjuvants, etc.

I.1.2.3 L'éventement et le « vieillissement »

Le semihydrate est instable dans l'eau liquide ; en contact avec l'humidité de l'air, il réagit avec cette dernière au niveau des sites actifs mis en jeu lors des premiers instants du gâchage (Triollier **[129]**).

En pratique, on observe une baisse de réactivité vis-à-vis de l'eau et un début de prise retardé. Ceci est surtout vrai pour la variété β dont les cristaux sont très désordonnés, ce qui offre de nombreux sites réactifs potentiels.

Le vieillissement est une réaction contrôlée et la plus homogène possible avec l'eau, à des fins de contrôle de la réactivité du plâtre, et au final, des temps de prise.

L'éventement correspond à une réaction non contrôlée, due à une exposition involontaire à l'humidité de l'air, ce qui donne un produit aux propriétés variables.

I.1.2.4 Le taux de gâchage

Il s'agit du rapport entre la masse d'eau et la masse de plâtre d'un gâchage donné ; il est couramment noté E/P (eau/plâtre).

La stœchiométrie de la réaction impose un E/P de 0,186. En pratique, cette valeur conduit à une pâte très épaisse, difficile à mettre en œuvre. Afin d'obtenir une consistance correcte, on a en général 0,4< E/P <1,2. En conséquence, le matériau contient un fort excès d'eau à éliminer par séchage, ce qui laisse une forte porosité. Celle-ci influence très notablement les propriétés mécaniques finales. Il est d'ailleurs possible de la relier au taux de gâchage grâce à une équation empirique.

Le semihydrate β se gâche en général à un taux E/P de 0,8, donnant un compromis entre résistance mécanique et fluidité de la pâte.

Une fois pris, le matériau présente une structure très irrégulière. Elle est constituée d'un enchevêtrement de cristaux de gypse, qui prennent la forme d'aiguilles d'élancements variables, ou même de mâcles. Ces éléments s'imbriquent pour former des sortes d'oursins, vraisemblablement autour de sites hétérogènes de germination (Figure 1).

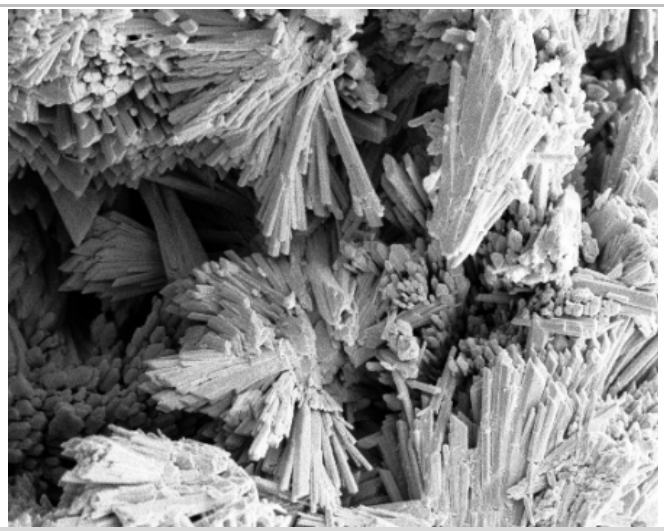


Figure 1 - Cristaux de gypse

S'il est possible de jouer sur les temps de prise par ajouts d'additifs spécifiques, ce sont bien souvent les vitesses de dissolution et de croissance cristalline qui se trouvent modifiées, c'est-à-dire que le faciès des cristaux sera totalement transformé ; les propriétés mécaniques finales du plâtre pris seront donc fortement perturbées.

I.1.2.5 Hydratation en présence d'adjuvants

Le matériau plâtre connaît de nombreux champs d'application, c'est pourquoi l'influence d'une longue liste d'additifs sur sa prise a été étudiée. Dans le cadre d'applications odontologiques (semihydrate α), on recherche la diminution du taux de gâchage pour une

meilleure résistance mécanique, donc des fluidifiants seront mis en œuvre. Pour le bâtiment (semihydrate β), c'est le temps de prise lui-même que l'on cherche à contrôler, soit en le réduisant au minimum (accélérateurs, fabrication des plaques : environ 3 minutes), soit en l'augmentant afin de donner un temps d'ouvrabilité plus grand (retardateurs).

Parmi les accélérateurs, on trouve le gypse lui-même, qui augmente le nombre de germes dans le système. Les acides minéraux et les sels associés (notamment KCl, K_2SO_4 et NaCl) accélèrent la dissolution du semihydrate. Les acides carboxyliques font partie des retardateurs les plus connus de l'hydratation du plâtre. En général, il faut une concentration relativement élevée pour obtenir un effet notable (acide tartrique : 12% par rapport à la masse de plâtre).

L'acide citrique est connu pour son pouvoir retardateur, que l'on attribue à deux phénomènes : le dépôt de citrate de calcium à la surface des grains de semihydrate, écrantant les autres réactifs et gênant la germination hétérogène et l'adsorption sélective d'un complexe sur les cristaux de gypse en train de croître.

Dans ce dernier cas, les faciès cristallins sont modifiés de telle sorte que les contacts et enchevêtrements peuvent être perturbés, avec des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques du gypse.

I.1.3 CONCLUSION

Les caractéristiques du plâtre pris en font un matériau peu onéreux et facile à mettre en œuvre. On constate toutefois que les mécanismes physico-chimiques rassemblés sous le terme de « prise » sont loin d'être parfaitement connus et sont très sensibles à la présence de substances étrangères en solution, ce qui peut parfois donner lieu à un effondrement des propriétés mécaniques du matériau durci.

Ce dernier élément est important, car, comme nous allons le voir dans la partie suivante, le bois peut libérer dans l'eau des molécules variées, appelées extractibles, qui sont donc susceptibles d'interférer avec la prise du plâtre.

I.2 LE BOIS

On distingue principalement deux grandes catégories de bois, correspondant à deux groupes végétaux : les résineux et les feuillus. La structure elle-même peut être décrite à trois niveaux d'échelle : macroscopique, microscopique et moléculaire.

I.2.1 ECHELLE MACROSCOPIQUE

On définit trois directions principales du bois, selon l'axe du tronc et les cernes. Les cellules ou trachéïdes sont orientées pour la plupart verticalement, selon l'axe longitudinal. Les deux autres axes se définissent par rapport aux cernes ; il s'agit des directions tangentielle et radiale.

Une coupe transversale permet de distinguer les éléments suivants (voir Figure 2) :

- L'écorce externe, ou rhytidome, constituée de cellules mortes.
- L'écorce interne, ou liber, qui conduit la sève.
- Le cambium, organe de croissance qui forme le liber vers l'extérieur et les cellules du bois vers l'intérieur.
- L'aubier, partie vivante du bois.
- Le cœur, ou duramen, constitué de cellules mortes.

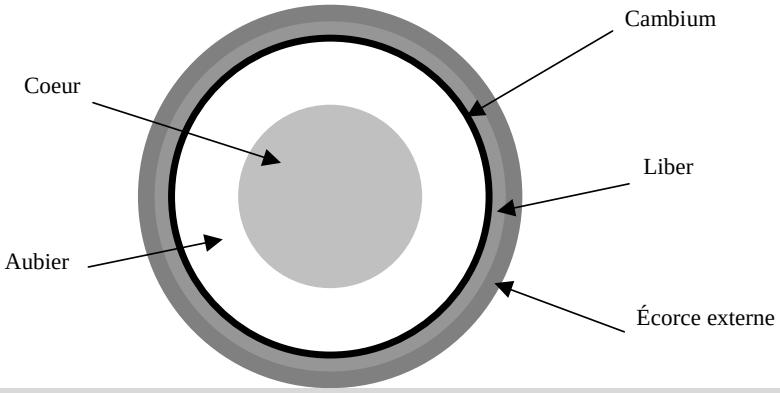


Figure 2 - Coupe transversale d'un tronc d'arbre

Les diverses parties du bois se distinguent par leur aspect, leur porosité et la composition chimique des substances qu'elles renferment.

I.2.2 ECHELLE MICROSCOPIQUE

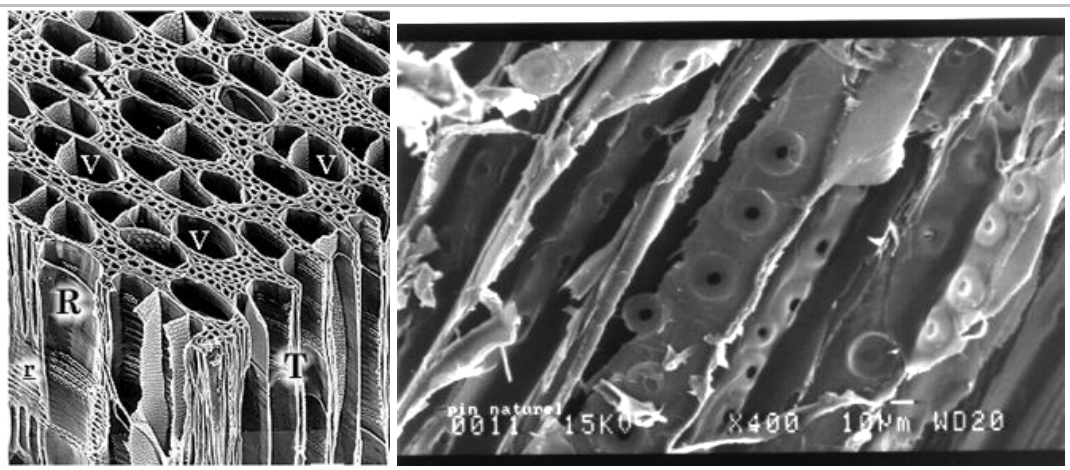
I.2.2.1 Le plan ligneux

La microstructure du bois est aisément observable par microscopie électronique à balayage (voir Figure 3). Elle est constituée de longues cellules, ou trachéides, orientées verticalement, dans le sens du tronc.

Le cliché 3a correspond à un bois de feuillu (peuplier, hêtre, chêne, châtaignier...), pour lequel on distingue nettement deux classes de cellules :

- Des cellules de grand diamètre : notées « V » sur le cliché, il s'agit de vaisseaux, dont le rôle est de véhiculer la sève.
- Des cellules de petit diamètre : il s'agit de cellules de structure.
- Des cellules perpendiculaires à ces dernières (orientées selon le rayon du tronc) : notées « r » sur le cliché, il s'agit des parenchymes, qui contiennent les nutriments nécessaires à la vie de l'arbre.
- Ces cellules communiquent par l'intermédiaire de ponctuations (voir Figure 3b).

Un bois de résineux (pin maritime, pin sylvestre, épicéa, sapin...) montre une organisation plus primitive ; en particulier, on ne note pas de différenciation de taille entre les cellules de structure et les vaisseaux d'irrigation.



(a) (b)

Figure 3 - Microstructure du bois : (a) structure cellulaire, (b) ponctuations

I.2.2.2 Bois initial – bois final

Dans les régions tempérées, le bois est constitué de couches annuelles ou cernes. A chaque saison s'ajoute une nouvelle couche.

Le bois de printemps ou bois initial se forme au début de la saison de végétation. La fraction du cerne d'accroissement est créée à la fin de la saison de végétation, il s'agit du bois d'été ou bois final. La différence entre ces deux bois réside dans le diamètre des cellules et l'épaisseur de leur paroi.

Le bois initial est caractérisé par un diamètre de cellules plus élevé, avec des parois fines ; il est dédié à la conduction. Le bois final est constitué de cellules aux parois plus épaisses et joue un rôle de renfort. Le changement est brutal au cours de la saison.

I.2.2.3 La paroi cellulaire

Elle est structurée de la manière suivante :

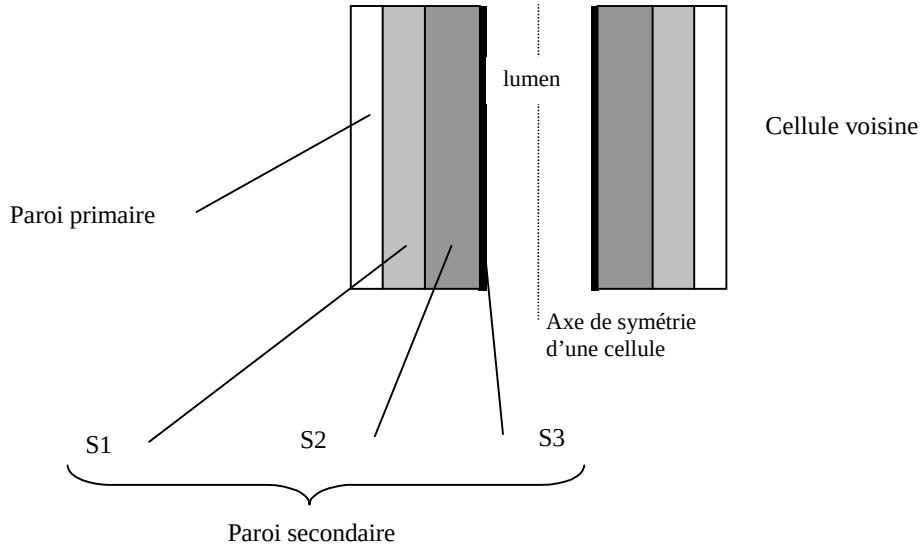


Figure 4 - Structure de la paroi cellulaire

Chaque cellule est soudée à ses voisines par la lamelle mitoyenne, ce qui permet la cohésion des tissus. Cette membrane, d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 µm, est recouverte par la membrane primaire. Dans le bois sec, son épaisseur est de quelques centièmes de microns.

On trouve ensuite la membrane secondaire, formée de trois sous-couches S1, S2 et S3 qui diffèrent de par leur épaisseur et l'orientation des micro fibrilles qui les constituent. L'épaisseur totale peut aller de 4 à 10µm.

I.2.3 STRUCTURE MOLECULAIRE

La formation de la paroi primaire est la première étape de la croissance cellulaire. Cette paroi est constituée de micro fibrilles de cellulose, polymère du glucose. Le tout est ensuite enveloppé d'une couche d'hémicelluloses, famille de polymères de divers sucres.

Au début de la croissance secondaire apparaît la lignine, qui remplit d'abord les espaces intercellulaires et constitue 90% de la lamelle mitoyenne. Ce processus, appelé lignification, augmente considérablement la résistance du bois par les liaisons chimiques formées d'une part, et la création d'un liant entre les micro fibrilles d'autre part.

I.2.4 Composition chimique

Nous venons de voir que le bois est un matériau très hétérogène ; sa composition chimique est donc complexe. On peut classer les matériaux de structure en trois catégories : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, organisées dans une structure composite.

	Résineux	Feuillus
Cellulose	42%	45%
Hémicelluloses	27%	30%
Lignines	28%	20%

Tableau 2 - Compositions massiques moyennes du bois

S'y ajoutent en parts infimes différents constituants très variés selon les espèces : tanins, pectines, gommes, résines, …

I.2.4.1 La cellulose

C'est un polymère régulier du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, dues aux nombreux groupements hydroxyles de la chaîne, favorisent l'arrangement de celle-ci en domaines cristallins, avec des zones amorphes à intervalle d'environ 30 nm.

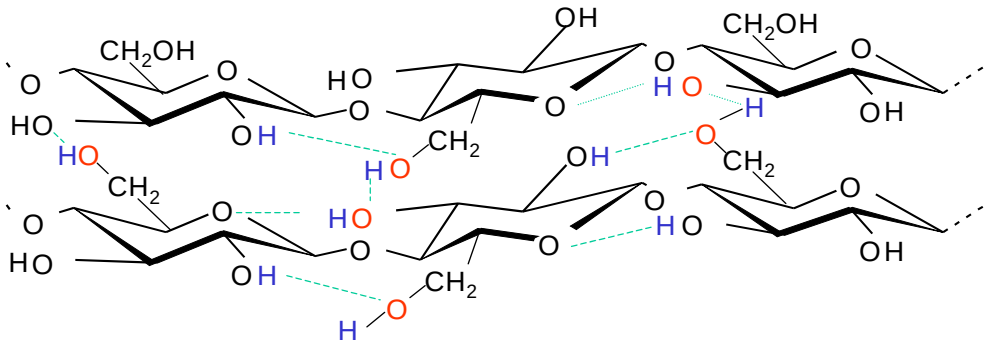


Figure 5 - Structure des chaînes polymères de cellulose

Les micro fibrilles de cellulose forment un système élastique de résistance mécanique, chimique et thermique. La cellulose est responsable de l'essentiel des propriétés mécaniques du bois.

I.2.4.2 Les hémicelluloses

Ce sont des polysaccharides (pentosanes, xylanes, …) à chaînes plus courtes que celles de la cellulose. Elles sont hydrophiles et susceptibles de gonfler au contact de l'eau, ce qui les rend responsables de l'instabilité dimensionnelle du bois.

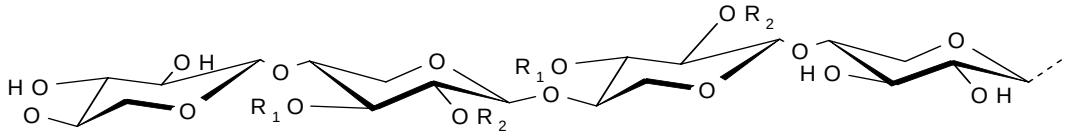


Figure 6 - Structure des chaînes polymères des hémicelluloses

La composition des monomères de départ dépend de la famille de bois (résineux ou feuillu) considérée. Le groupe des hémicelluloses peut donc être scindé en sous-groupes nommés selon le monomère : xylanes, mannanes, galactanes, glucanes, …

I.2.4.3 Les lignines

Ce sont des polymères tridimensionnels complexes, essentiellement phénoliques, et dont la structure est différente selon la famille de bois et les éléments morphologiques (fibres, rayons, vaisseaux).

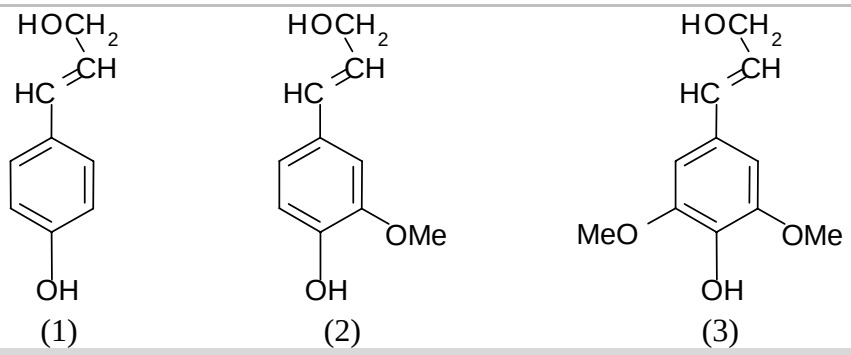


Figure 7 - Monomères des lignines

Les lignines sont totalement amorphes, et présentes dans la lamelle mitoyenne sous forme d'un réseau 3D aléatoire ainsi que dans la paroi secondaire sous forme d'un réseau 2D

organisé. Les trois monomères sont des alcools phénylpropénoïques : p-coumarylique (1), coniférilique (2) et sinapylique (3) (voir Figure 7).

I.2.4.4 Les extractibles

Ce sont des molécules de faible masse molaire qui remplissent la lumière des cellules, représentant 2 à 5% de la masse sèche. Elles sont pour la plupart solubles dans l'eau ou des solvants organiques, d'où leur dénomination. La composition en extractibles varie en fonction de l'essence considérée et influe sur la couleur, l'odeur et même la valeur d'un bois.

Il s'agit de tannins, de pectines, de sucres et d'autres composés, incluant bien sûr la résine dans le cas d'un bois de résineux.

Précisons qu'une extraction à l'eau à température ambiante permet de mettre en solution principalement des hémicelluloses, des pectines, des sucres libres et des tannins hydrolysables. Ces composés sont donc les plus susceptibles d'être mis en solution dans une eau de gâchage.

On peut les regrouper en trois catégories :

<u>Les composés polyphénoliques ou tannins</u>

Les lignanes sont le résultat de la condensation de deux molécules phényl - propanoïques en position β de la chaîne aliphatique. Ils sont très répandus dans toutes les essences de bois.

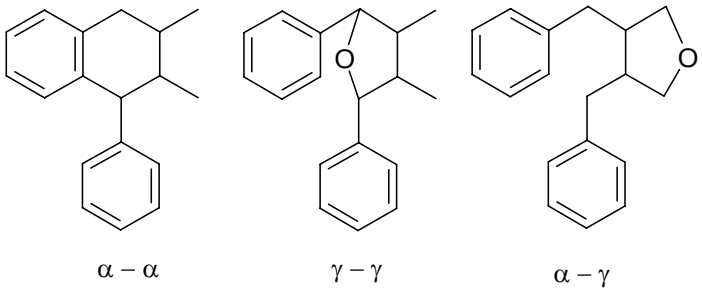
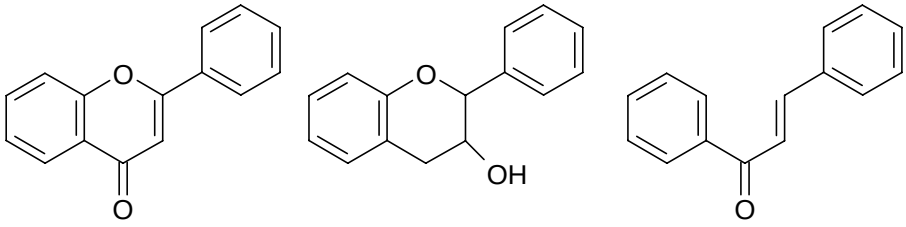


Figure 8 - Structures moléculaires de quelques lignanes

Les flavonoïdes ont une structure diphénylpropane et se trouvent dans les extractibles de la plupart des végétaux.



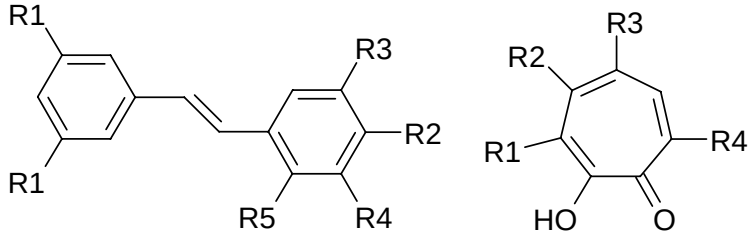
Flavones Catéchines Chalcones

Figure 9 - Structures moléculaires de quelques flavonoïdes

Les tannins condensés sont des oligomères des polyphénols précédents. Leur masse molaire varie de 300 à 5000 g/mol et ils ont la particularité de former divers précipités insolubles dans l'eau avec les ions ferriques ou des protéines.

Les tannins hydrolysables sont des esters de sucres (généralement de glucose) avec un ou plusieurs acides polyphénoliques. Les liaisons ester sont hydrolysables par voie acide, basique ou enzymatique, d'où leur dénomination.

On observe également des stilbènes (squelette diphényléthylène), des tropolones (squelette 2 – hydroxy - 2, 4, 6 – cycloheptatriène – 1 - one) et des quinones.



Stilbènes Tropolones

Figure 10 - Structures moléculaires des stilbènes et des tropolones

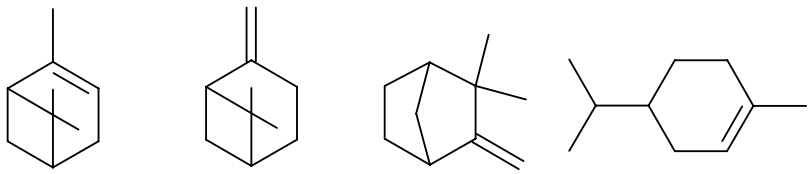
Les terpènes et terpénoïdes

Produits de condensation de deux ou plusieurs isoprènes, ils comprennent des fonctions hydroxyl, carbonyl et ester. On les classe de la manière suivante :

Terpénoïde	Nombre d'unités isoprènes	Nombre d'atomes de carbone	Origine
Monoterpènes	2	10	Huiles essentielles
Sesquiterpènes	3	15	Huiles essentielles
Diterpènes	4	20	Résines
Triterpènes / Stéroïdes	6	30	Résines
Tetraterpènes	8	40	Carotinoïdes

Tableau 3 - Classification des terpénoïdes

La plupart se trouvent dans les résines, donc sont spécifiques aux bois de résineux, mais les terpénoïdes les plus légers se rencontrent dans les extraits à la vapeur (les huiles essentielles) de toutes types d'essences.



α – pinène β – pinène Camphène Limonène

Figure 11 - Exemples de monoterpènes

Les extractibles aliphatiques

Dans cette catégorie, on trouve les sucres, acides gras insaturés (acides linoléïque, linolénique, oléique), alcools cycliques (cyclitols) et les alcaloïdes, qui comprennent des atomes d'azote dans leurs cycles.

I.2.5 PROPRIETES HYGROSCOPIQUES

Généralités

Les propriétés physiques du bois sont fortement anisotropes à cause de la forme allongée et de l'orientation des trachéides. A partir de la position des cernes, on peut définir trois directions principales (voir Figure 12).

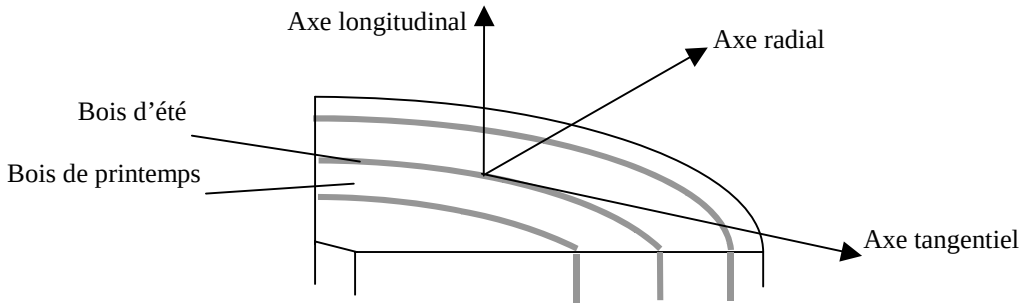


Figure 12 - Les directions principales du bois

Du point de vue mécanique, le bois répondra différemment selon la direction d'application d'une contrainte, à cause de la forte anisotropie de sa structure. Ce phénomène peut être également observé lors des gonflements et retraits dus à des reprises d'eau ou des séchages.

L'instabilité dimensionnelle vis-à-vis de l'humidité est la principale propriété du bois, et elle rend son utilisation délicate. Lorsqu'il est vivant, l'arbre contient de l'eau qui circule à travers ses cellules. Le matériau bois contient donc un certain taux d'humidité, fonction des conditions climatiques.

L'eau joue un rôle de plastifiant pour les chaînes polymères constituant les parois cellulaires ; c'est pour cette raison que le taux d'humidité et les phénomènes de diffusion conditionnent toutes les caractéristiques du bois.

Si on excepte l'eau de constitution, représentée par les atomes d'hydrogène et d'oxygène composant les molécules des polymères de structure, l'eau est présente sous deux formes :

- L'eau libre : elle remplit les cellules et les vaisseaux ; elle est retenue par des forces capillaires et n'intervient pas dans les variations dimensionnelles.

- L'eau liée : elle est fixée sur les polymères de structure par physisorption ou chimisorption, de préférence sur les hémicelluloses. Les forces mises en jeu sont électrostatiques ou du type des liaisons hydrogène avec des groupements hydroxyl. C'est cette fraction d'eau qui occasionne les variations dimensionnelles du matériau.

On conçoit donc qu'il existe un seuil de taux d'humidité pour lequel les sites d'adsorption sont saturés, et au-delà duquel l'eau supplémentaire se trouvera sous forme libre, donc sans gonflement ultérieur. Il s'agit du point de saturation des fibres (PSF). Le taux d'humidité au PSF est très variable suivant les essences, et se situe entre 25 et 35% d'humidité pour la plupart. On convient généralement de donner une valeur de 30% qui correspond globalement au comportement de la majorité des essences.

On caractérise les variations dimensionnelles du bois par sa rétractabilité B :

$$B = \frac{V_H - V_0}{V_0} \times 100$$

où V_H est le volume de l'échantillon au taux d'humidité H et V_0 le volume de l'échantillon anhydre (103°C en étuve pendant 48 h).

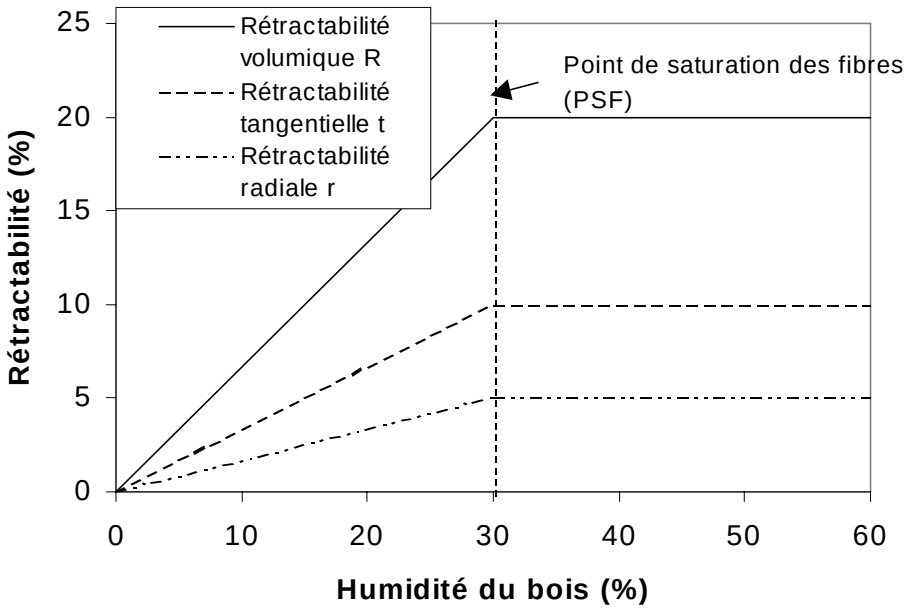


Figure 13 - Rétractabilité du bois en fonction du taux d'humidité

Les courbes de rétractabilité peuvent être schématisées comme sur la Figure 13, avec une augmentation approximativement linéaire pour les taux d'humidité inférieurs au PSF, puis un plateau au-delà, mettant en évidence la **saturation des sites d'adsorption de l'eau**.

On utilise également le coefficient de rétractibilité α, défini comme la pente de la droite de rétractibilité dans le domaine hygroscopique. Ces propriétés étant fortement

anisotropes, ces notions se déclinent également en termes de variations de longueurs suivant les trois axes du bois. On a en général :

$$\alpha_{tangentiel} > \alpha_{radial} >> \alpha_{longitudinal}$$

Les variations longitudinales sont très souvent négligeables, les phénomènes de gonflement ou de retrait faisant intervenir les variations d'épaisseur des parois cellulaires, lesquelles ne contribuent que de manière infinitésimale dans le sens longitudinal.

Isothermes de sorption

Le phénomène d'adsorption ou de désorption d'humidité par le bois peut être caractérisé par des isothermes dits de sorption, rendant compte du taux massique d'humidité d'équilibre du bois (*equilibrium moisture content, EMC*) en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère. Ils sont obtenus par saturation d'un échantillon de bois initialement anhydre, puis placé dans une atmosphère d'humidité relative précise.

Ils sont classifiés comme isothermes de type II, correspondant à une adsorption multicouches. On observe très généralement une hystérésis lors de cycles adsorption-désorption, les taux atteints lors de cette dernière phase étant les plus élevés.

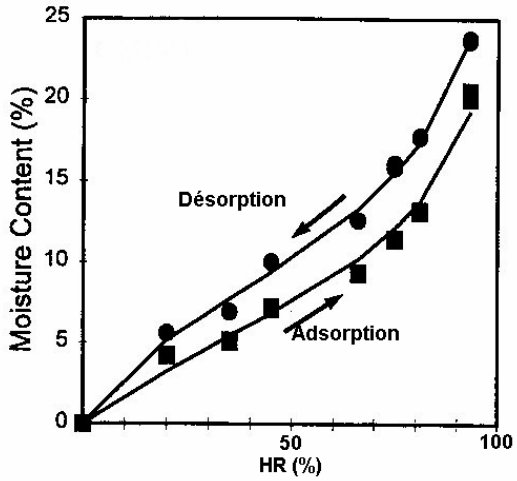


Figure 14 - Isothermes d'adsorption-désorption du bois

Aspect cinétique

Il est généralement constaté que la loi de Fick est difficilement applicable à la modélisation de la diffusion d'humidité dans le bois (Nakano **[100-101]**). On trouve donc fréquemment des raisonnements relevant de l'approximation de courbes expérimentales, avec

dans le meilleur des cas deux paramètres, toutefois difficiles à relier à une caractéristique physique particulière.

Cette difficulté est attribuée par Nakano à la superposition de deux phénomènes : l'adsorption d'eau induit des variations dimensionnelles, donc augmente la surface utile et le nombre de sites libres, en même temps que l'ultra structure du bois joue un rôle d'obstacle à la diffusion qui diminue graduellement.

Nakano propose donc le modèle suivant, à partir de la réaction auto catalysée :

$$S + W \xrightarrow{N} SW$$

où S est un site d'adsorption, W une molécule d'eau, SW une molécule d'eau adsorbée et N les nouveaux sites d'adsorption créés par l'augmentation de surface interne, qui agissent comme un catalyseur.

On écrit alors la vitesse de réaction de la manière suivante : v = k[S][N]. En notant θ la fraction de sites occupés, on a :

$$[S] = 1 - \theta \quad \text{et} \quad [N] \propto \theta$$

d'où : $\frac{d\theta}{dt} = k_0\theta(1-\theta)$.

Toutefois, afin de rendre compte de l'effet de l'ultra structure du bois qui gêne la diffusion d'eau, Nakano introduit une fonction φ(t) qu'il exprime sous la forme : $\varphi(t) = 1 - \exp(-k_1 t)$.

On a alors :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_0\left(1 - \exp(-k_1 t)\right)\theta(1-\theta)$$

Cette équation ne peut être résolue analytiquement ; dans l'hypothèse où $t >> k_1$, on peut écrire :

$$\varphi(t) \approx \frac{k_1}{t}, \qquad \text{d'où} \quad \frac{d\theta}{d(\log t)} = r\theta(1-\theta) \qquad \text{qui donne} \quad \theta = \frac{1}{1+\exp(-r(\log t - a))}$$

Le modèle est donc fondé sur deux paramètres, r = (ln 10) k_0 k_1 et a, une constante d'intégration qui correspond à la position temporelle du point d'inflexion de la courbe.

Nakano obtient une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux obtenus par mesure des variations dimensionnelles d'échantillons de bois asiatiques, et compare les paramètres obtenus pour divers taux d'humidité relative. Mais une fois encore, les deux paramètres sur lesquels se fonde le modèle sont difficiles à relier à des caractéristiques intrinsèques mesurables du bois, sans compter que la pression partielle de vapeur d'eau, par exemple, ne figure pas explicitement dans les expressions.

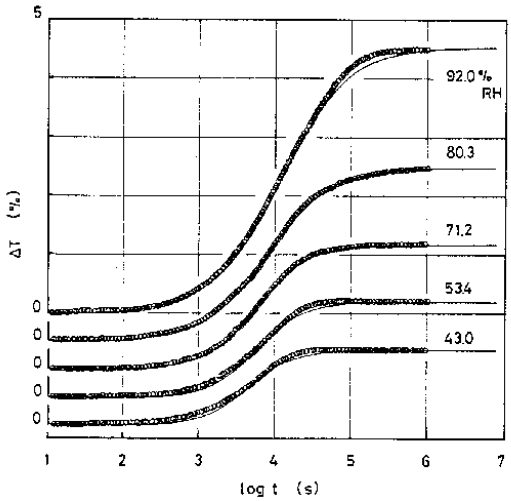


Figure 15 - Corrélation entre le modèle de Nakano et les résultats expérimentaux

I.2.6 LE BOIS RETIFIE®

I.2.6.1 Description

La rétification est un procédé de traitement du bois développé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines. Il s'agit essentiellement d'une pyrolyse contrôlée sous atmosphère inerte qui confère au bois de nouvelles propriétés.

Le traitement comporte plusieurs étapes dont la durée et la température sont optimisées selon les caractéristiques du bois :

- de 20 à 120 °C : phase de séchage.
- De 150 à 200°C : relaxation des contraintes au sein du bois, due au passage des transitions vitreuses des différents polymères de structure.
- Dès 230°C : craquage des hémicelluloses et de la lignine.

Pour les charges de bois massif (planches), la montée en température se fait par paliers. Suite au séchage et au second palier, l'atmosphère est enrichie en eau et en dioxyde de carbone. Les étapes suivantes s'effectuent sous atmosphère d'azote.

Les paramètres du traitement sont le temps et la température de chaque palier. Ils varient selon l'essence du bois traité, son taux d'humidité initial, le taux d'oxygène, la géométrie et les dimensions de la charge.

I.2.6.2 Modifications physico-chimiques du bois

Chaque étape entraîne des modifications importantes du bois, qui se traduisent par un changement de ses propriétés.

Phase de séchage :

Le départ rapide d'eau entraîne un fort retrait volumique accompagné d'un gauchissement et de l'effet de « tuilage ». On peut éventuellement observer des fentes et des fissures. L'humidité initiale de la charge doit être la plus homogène possible d'une planche à l'autre ; ce paramètre influe directement sur les temps de séjour, donc sur la durée d'un cycle complet de rétification.

Phase de relaxation :

Les polymères de structure passent d'une phase vitreuse à un état visqueux à des températures précises (températures de transition vitreuse). Dans le cas des lignines et des hémicelluloses, ces températures sont atteintes à 160°C. Le bois subit alors des déformations plastiques importantes, ce qui a pour conséquence la relaxation des contraintes internes.

Il s'ensuit également des gauchissements spectaculaires qui témoignent de la plus grande mobilité des chaînes macromoléculaires à haute température. Le maintien de la charge par une force externe (brides) permet d'éviter l'ensemble des déformations du bois.

Phase de rétification :

C'est la plus délicate à contrôler car elle gouverne les propriétés finales du matériau. Dans cette zone de températures, la dégradation des hémicelluloses prédomine ; il s'ensuit donc l'émission de résidus de craquage : dioxyde de carbone, acide acétique, méthanol, acide formique, eau, …

Ces produits volatils peuvent jouer le rôle de réactifs pour des réactions de réticulation et de polymérisation secondaire sur les vestiges du réseau de lignine. Il en résulte une pseudo-lignine plus hydrophobe et plus rigide. Ces mêmes produits peuvent catalyser des réactions de dégradation thermique au sein d'échantillons massifs.

Des études par spectrométrie infrarouge montrent des modifications des liaisons chimiques internes, notamment une **diminution du nombre de groupements hydroxyles, qui contribue grandement à rendre le matériau hydrophobe**.

Phase de refroidissement :

Son influence sur les propriétés finales du matériau est encore mal connue. Le matériau revient à l'état vitreux, et la question de l'atmosphère et du temps de refroidissement font encore l'objet d'une étude. Il est vraisemblable que ces paramètres influent encore sur des recombinaisons d'effluents volatils.

I.2.6.3 Caractéristiques du matériau final

Modification de la couleur :

Les bouleversements de la composition chimique dus au traitement confèrent au bois rétifié une teinte brune parfois très sombre. On peut s'attendre à une **modification de la nature et de la quantité des extractibles contenus dans le bois**.

Résistance à la biodégradation :

Le bois rétifié présente une résistance accrue aux attaques par des moisissures. Certains bois peuvent passer d'une catégorie non durable (5) à très durable (1).

Le tableau ci-dessous illustre cette caractéristique au travers des pertes de masse subies par le bois lors d'une colonisation par un champignon (Norme Européenne EN 113), ainsi que la classe de durabilité correspondante (Norme Européenne EN 350-1).

	Bois naturel		Bois rétifié	
	Perte de masse	Classe	Perte de masse	Classe
Pin sylvestre	21,7%	5	4,1%	2
Pin maritime	21,2%	5	5,9%	2
Peuplier	26,8%	5	1,1%	1

Tableau 4 - Amélioration de la résistance aux attaques fongiques

Ceci peut avoir plusieurs origines ; tout d'abord, l'essentiel de l'humidité absorbée par le bois rétifié n'est plus mobilisée pour former des liaisons par ponts hydrogène avec des fonctions hydroxyl des polymères constitutifs, et se condense plutôt par capillarité dans les cavités cellulaires. Les parois cellulaires sont ainsi beaucoup moins riches en eau liée, indispensable à la colonisation.

Autre hypothèse, les nombreuses réactions de condensation et réticulation lors du traitement amènent un bouleversement des conformations chimiques des polymères structurels, lesquelles ne correspondent plus aux schémas enzymatiques très spécifiques des moisissures ; en d'autres termes, les enzymes de dégradation ne « reconnaissent » plus leur substrat.

Modification des propriétés mécaniques :

Nous avons déjà mentionné les relaxations de contraintes subies par le bois lors des premières étapes du traitement. Ceci est facilité par une transition à un état de type visqueux, qui favorise le réarrangement des chaînes macromoléculaires. A l'inverse, la phase de refroidissement, que l'on tend à rendre la plus courte possible, voit le matériau revenir à l'état vitreux, et figer ainsi les polymères de structure dans une configuration différente de celle du bois naturel. Les propriétés visco-élastiques du matériau sont donc très affectées par la rétification.

On note une nette **augmentation du module d'élasticité du bois**, accompagnée d'une **diminution des contraintes de rupture en flexion**. La Figure 16 présente quelques exemples de bois naturels et rétifiés à 240°C comparés à deux essences exotiques que sont le Red Cedar et le Tek.

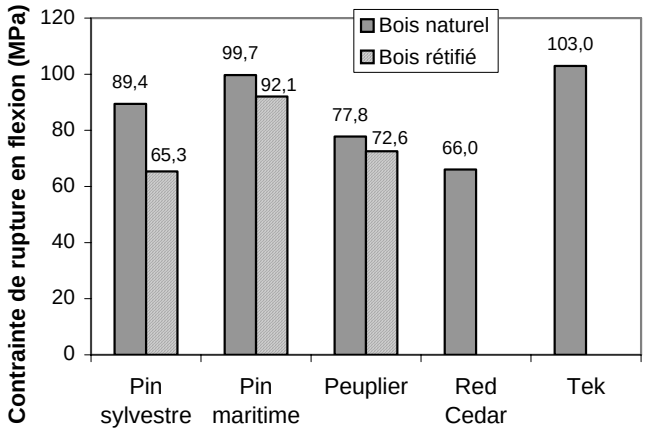


Figure 16 - Evolution des propriétés mécaniques du bois

Ces pertes de performances mécaniques peuvent être limitées notamment en contrôlant rigoureusement l'atmosphère lors du traitement, et en appliquant une température de consigne relativement douce.

Modification des propriétés hygroscopiques :

Les premières étapes de rétification font intervenir un séchage du bois, qui perd donc son eau liée et son eau libre. Dans les jours suivant le traitement, le bois rétifié s'établit à un taux d'humidité d'équilibre avec l'atmosphère ambiante d'environ 5% (10% pour le bois naturel).

Cette humidité est essentiellement présente sous forme condensée par capillarité dans les cellules ; des essais de pycnométrie hélium ont d'ailleurs montré que le bois rétifié est plus poreux que le bois naturel. Des études de mouillabilité ont confirmé **que la surface du bois rétifié est hydrophobe** (Nebesarova **[102]**).

Les variations dimensionnelles de diverses essences sont présentées dans la figure suivante au travers du retrait volumique (*volumic shrinkage*, VS), défini par :

$$VS = \frac{V_H - V_0}{V_H}$$ où V_H est le volume saturé et V_0 le volume anhydre.

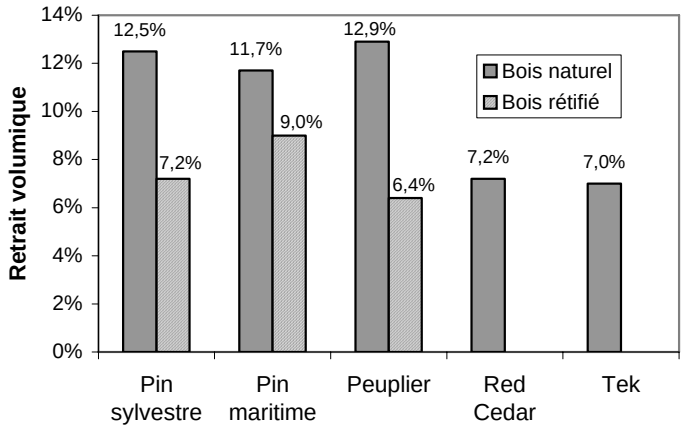


Figure 17 - Evolution des retraits volumiques

Ici encore, les performances en termes de stabilisation dimensionnelle peuvent être améliorées en augmentant la violence du traitement, mais comme nous l'avons vu, ce serait au détriment des propriétés mécaniques. Il y a là un optimum à trouver, et ce pour chaque essence de bois.

Pour conclure, retenons que la rétification permet de rendre le bois **plus stable vis-à-vis des gonflements et retraits dus à l'absorption d'humidité**, au prix **d'une diminution des résistances mécaniques** ; toutefois, remarquons que l'ordre de grandeur des contraintes de rupture en flexion (plusieurs dizaines de Mpa), reste 10 à 20 fois supérieur à celui des contraintes équivalentes du plâtre (2 à 3 Mpa). Ce traitement est donc susceptible de nous fournir un type de particules de bois aux propriétés tout à fait propices à l'incorporation dans une matrice minérale à prise hydraulique à des fins de renfort tout en maintenant une certaine stabilité dimensionnelle.

I.3 L'ASSOCIATION DU BOIS AVEC UN LIANT MINERAL

La majorité des travaux portent sur l'association du bois avec un ciment ou même un béton, sans doute à cause de leurs nombreuses applications structurales dans la construction.

Le but recherché dans la plupart des cas est d'apporter un renfort mécanique en introduisant des « fibres », terme emprunté à la science des composites. Il s'agit également de remplacer les fibres d'amiante, dont les effets dangereux pour l'organisme ont été montrés.

L'intérêt est de plus d'utiliser des matériaux cellulosiques de rebut (chutes, copeaux, papier, …) afin d'apporter un moyen de les valoriser.

I.3.1 INFLUENCE SUR LA PRISE

C'est sur cette caractéristique que le fonds bibliographique concernant le gypse fait le plus défaut, sans doute parce que les problèmes relatifs à la prise sont plus sensibles sur un ciment ; les échelles de temps de prise sont en effet disproportionnées, le temps de prise du plâtre se mesurant en dizaines de minutes, celui du ciment en jours.

Pour l'association bois - ciment, on signale dès les années 60 (Biblis, Lo **[8]**) un rallongement très sensible des temps de prise, voire même une inhibition totale de celle-ci, les mélanges restant indéfiniment à l'état pâteux. La détermination des facteurs influençant la prise se posent donc depuis plus de trente ans.

Biblis attribue les plus fortes influences au glucose et à la cellulose, tandis que Weatherwax et Tarkow **[134]** rendent compte de forts retards engendrés par la présence de bois décomposé dans le mélange.

Les solutions apportées consistent en l'introduction d'accélérateurs de prise du ciment afin de contrecarrer l'effet néfaste des extractibles du bois. Moslemi **[95]** préconise l'emploi des chlorures de fer, d'étain ou d'aluminium à 5% en masse. Il est même possible de neutraliser les effets des extractibles à l'aide de chlorure de calcium sans altérer les propriétés mécaniques (Mitchell **[92]**).

On attribue ensuite des influences moins marquées aux tannins et aux acides aliphatiques, tandis que les terpènes et la lignine n'ont pas d'effet observable (Biblis **[8]**).

L'influence de molécules organiques sur la prise du plâtre n'a été étudiée que dans le but de maîtriser les temps de prise et de les adapter aux méthodes de mise en œuvre. On mentionne souvent que le pH influence sensiblement les temps de prise ; Singh et al.**[120]** modèrent cette affirmation en montrant que cela dépend également de la substance introduite. Le pH n'a pas d'influence dans le cas du sucre ; à l'inverse, l'effet de l'acide tartrique augmente avec le pH. Certains produits, comme l'acide citrique, présentent une plage optimale d'influence. En parallèle, Singh observe des cristallites de gypse déformés, plus massifs, ce qui s'accompagne d'une chute des résistances mécaniques.

Wilding et al **[136]** ont entrepris la classification d'adjuvants organiques et inorganiques selon leur influence, accélératrice ou retardatrice, sur la prise du ciment, en suivant son hydratation par calorimétrie isotherme. Leurs conclusions semblent indiquer que toutes les molécules organiques semblent induire des retards, mais que pami elles, les adjuvants phénoliques avec des groupes hydroxyl adjacents sont les plus puissants retardateurs. Ce fait est expliqué par la faculté de telles molécules de former des complexes avec des ions calcium. L'acide citrique, le catéchol et l'acide salicylique sont notamment cités.

Rappelons que ces molécules sont largement présentes dans les extractibles du bois, notamment du bois rétifié, et que les polyphénols, oligomères de ces mêmes molécules, sont également susceptibles de donner des ions complexes d'ions métalliques, et de calcium.

On peut donc retenir que la présence de molécules organiques diverses dans l'eau de gâchage peut **introduire des perturbations de la cristallisation du gypse**, entraînant dans certains cas une chute des résistances mécaniques du matériau. Les extractibles aqueux du bois sont donc susceptibles d'avoir de tels effets.

I.3.2 PROPRIETES MECANIQUES

Durant les quinze dernières années, les modèles micromécaniques sont devenus de plus en plus sophistiqués. Le progrès le plus certain a été la faculté de traiter le cas de fibres courtes avec distribution aléatoire, bien plus réaliste que l'arrangement régulier de fibres alignées. Un niveau supplémentaire de réalisme a été atteint avec la prise en compte de la rupture éventuelle des fibres, et surtout des interactions micromécaniques entre la matrice et des fibres inclinées par rapport au plan de fissuration (effets frictionnels de rebroussement – *snubbing*).

Enfin et surtout, les modèles permettent de simuler un comportement non-linéaire après endommagement, fait largement constaté (voir plus loin), ce qui est particulièrement important afin de rendre compte de l'efficacité de renfort par les fibres.

D'après ces modèles, il est évident que les propriétés mécaniques d'un composite dépendent non seulement de celles des fibres et de la matrice, mais dans une part aussi importante des propriétés micromécaniques de l'interface.

I.3.2.1 Réponse du matériau à une sollicitation mécanique

Le gypse est un matériau élastique présentant une rupture fragile sous une contrainte trop élevée. En incorporant dans celui-ci des fibres végétales, on observe en général une modification de ce comportement (voir Figure 18), avec l'apparition d'une fissure, puis une propagation contrôlée de celle-ci (tests de flexion trois et quatre points, Hernandez-Olivares et al. **[55-56]**, Jorillo Jr et al. **[62]**).

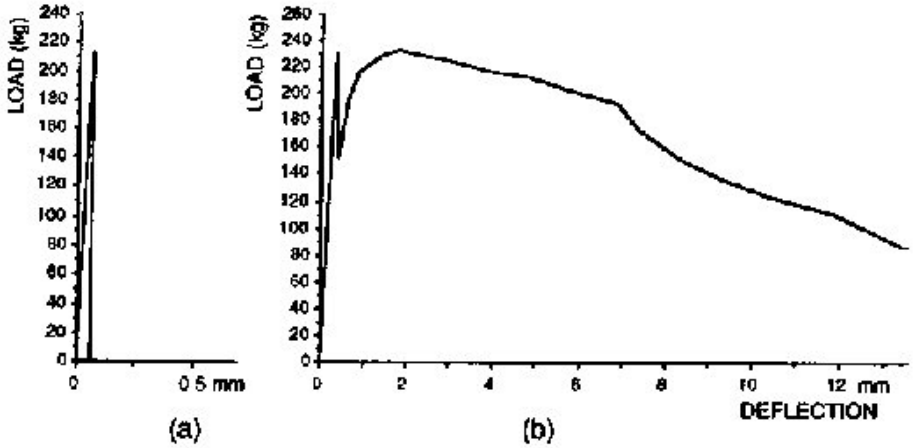


*Figure 18 – Représentation schématique du comportement en flexion trois points : (a) gypse pur et (b) composite gypse - fibres de sisal – d'après **[62]***

Ce comportement est attribué à la présence des fibres qui jouent le rôle de « pont » entre les faces des fissures, auquel s'ajoute un transfert de charges de la matrice vers les fibres au travers de mécanismes de liaison divers (adhérence, friction, … **[55]**).

L'aire sous-tendue par la courbe de flexion est une interprétation du travail à fournir au matériau pour créer puis propager la fissure sur la section entière de l'éprouvette de flexion. Il est évident sur la figure que les fibres permettent d'augmenter considérablement ce travail, et la propagation de la fissure est alors contrôlée. Ceci est le point le plus intéressant, puisqu'il est en rapport direct avec notre objectif de rendre le vissage possible.

I.3.2.2 Résistance à la fissuration : énergie spécifique de rupture

Pour un composite à fibres courtes, rigides et alignées, Cooper, Kelly et MacMillan ont établi une expression analytique pour l'énergie de fissuration par unité de surface G_c (ou travail à fournir pour créer une unité supplémentaire de surface fissurée).

On peut également exprimer la contrainte ultime du matériau σ^R de la manière suivante :

$\sigma^R = \sigma_m^R(1 - V_f) + < \sigma_f > V_f$, où $\sigma_m{}^R$ est la contrainte de rupture de la matrice, V_f la fraction volumique en fibres et $<\sigma_f>$ la contribution de fibres à la résistance générale du matériau, qui dépend de la géométrie de la fibre.

Cooper a en effet montré l'existence d'un élancement critique de fibre L_c/d_f au-delà duquel les fibres se rompent. En deçà de cette limite, il y a simplement déchaussement de fibres (pull-out) :

$\frac{L_c}{d_f} = \frac{\sigma_f}{2\tau}$, avec d_f : diamètre des fibres, σ_f : contrainte de rupture des fibres en tension et τ : contrainte de cisaillement interfaciale, caractérisant les interactions mécaniques (transfert de charges) entre la fibre et la matrice.

En définitive, on distingue donc deux domaines de comportement selon que la longueur des fibres est inférieure ou supérieure à L_c :

	Energie spécifique de rupture G	Contribution des fibres $<\sigma_f>$
$L_f < L_c$	$\frac{V_f \tau L_f^2}{6 d_f}$	$\frac{\tau L_f}{d_f}$
$L_f > L_c$	$\frac{V_f \tau L_c^3}{6 d_f L_f}$	$\sigma_f^R \left(1 - \frac{L_c}{2 L_f} \right)$

Tableau 5 - Modélisation des propriétés du composite unidirectionnel à fibres courtes

Le cas optimal est $L_f = L_c$, pour lequel on atteint le maximum de l'énergie de rupture. Le modèle présenté ici montre l'importance des caractéristiques micromécaniques des constituants du composite, en plus de la simple fraction volumique en fibres.

On notera le rôle de la contrainte de cisaillement à l'interface τ, importante à double titre pour une résistance efficace à la propagation de fissures. Cette contrainte intervient en effet à la fois dans l'énergie spécifique de rupture (proportionnelle à τ) que l'on cherchera à augmenter, et dans la longueur critique de fibre (proportionnelle à τ^{-1}) que l'on cherchera à diminuer (la mise en œuvre de fibres devient plus difficile lorsque leur longueur augmente).

I.3.2.3 Prise en compte de l'orientation aléatoire des fibres

Des essais d'extraction de fibre (pull-out, Li et al **[84]**) ont permis d'établir expérimentalement que la force nécessaire pour arracher une fibre orientée d'un angle Φ quelconque est supérieure à celle suffisant à arracher une fibre perpendiculaire au plan de référence ($\Phi = 0$).

Li **[83]** puis Maalej et al **[87,88]** donnent une expression de cette force en fonction de l'angle sous une forme exponentielle (voir Figure 19). Ils remarquent qu'une certaine zone de la matrice (en grisé) forme une sorte de poinçon et exerce une force d'appui sur la fibre, ce qui se traduit par un frottement au niveau du point de contact, caractérisé par un coefficient f.

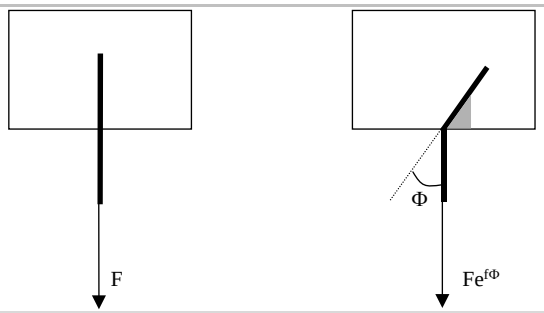


Figure 19 - Expression de l'effort de traction appliqué à une fibre orientée aléatoirement

Sous réserve que ce « poinçon » ne se brise pas, on explique donc le fait que la charge appliquée à la fibre augmente avec l'angle de contact. En poursuivant le raisonnement, on peut considérer qu'il existe pour chaque angle Φ une profondeur d'inclusion limite l_u pour laquelle on atteint la charge de rupture en tension de la fibre :

$l_u = \frac{1}{2} L_c e^{-f\Phi}$ où L_c est la longueur critique définie au paragraphe précédent.

On voit ainsi apparaître une seconde longueur critique définie pour le cas limite $\Phi = \frac{\pi}{2}$: $L_r = L_c e^{-f\frac{\pi}{2}}$. Toute fibre plus longue est susceptible de se rompre ; cela dépend alors de son angle d'inclinaison. Le coefficient f étant positif, on a toujours $L_r < L_c$. Il en résulte que le domaine de comportement des fibres est maintenant divisé en trois parties au lieu de 2 dans le cas de fibres alignées (voir Figure 20).

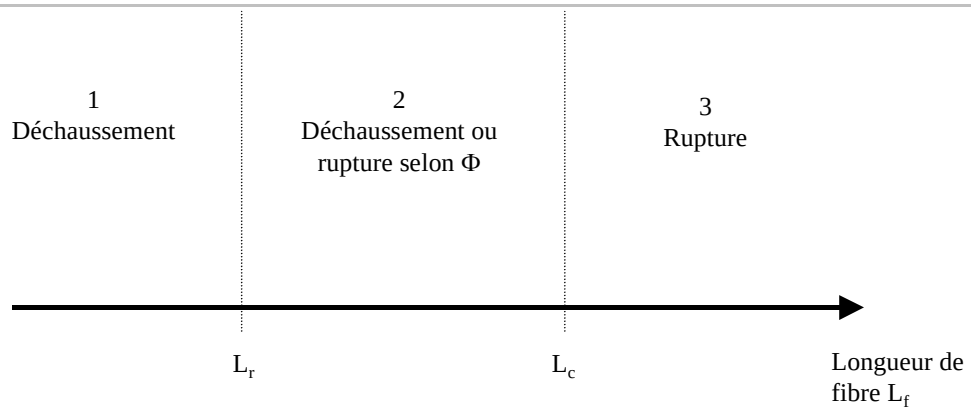


Figure 20 - Domaines de comportement des fibres selon leur longueur

Le choix d'une fibre et d'une matrice va donc fixer L_c (via la contrainte ultime de la fibre et la contrainte de cisaillement interfacial τ) et L_r (via f, dont la valeur ne peut qu'être mesurée expérimentalement). Si la longueur des fibres est supérieure à L_c (domaine 3), elles vont toutes se rompre. Si la longueur des fibres est inférieure à L_r (domaine 1), elles vont toutes se déchausser.

Si la longueur des fibres correspond au domaine 2, on définit un angle critique de rupture Φ_b au-delà duquel les fibres se rompent, alors que les autres se déchaussent :

$$\Phi_b = -\frac{1}{f} \ln\left(\frac{L_f}{L_c}\right)$$

Une fibre qui se rompt ne participe plus au renfort du matériau ; on conçoit donc que ce mode mixte déchaussement / rupture représente, à longueur de fibre égale, une perte d'efficacité par rapport à un composite unidirectionnel, en termes de contrainte et d'énergie de rupture.

Maalej a également effectué une étude paramétrique du modèle (**[88]**). Il en ressort qu'en termes d'énergie de rupture, la longueur de fibres optimale n'est même plus la longueur critique, mais une longueur intermédiaire du domaine 2 dont la valeur dépend fortement de f.

On peut également remarquer la « nocivité » de ce paramètre ; en effet, lorsque f augmente, le domaine 2 envahit le domaine 1 en même temps que le domaine d'angles d'orientation correspondant à la rupture des fibres s'étend. L'étude de Maalej montre également que le maximum de l'énergie de rupture diminue lorsque f augmente.

Pour conclure, retenons que l'orientation aléatoire des fibres induit une perte d'efficacité dans l'effet de renfort composite, par rapport au cas idéal unidirectionnel. Ajoutons que cette orientation est incontrôlable dans le cas d'un matériau fabriqué dans les conditions considérées.

On dispose finalement de trois leviers d'action sur l'intensité du maximum d'énergie spécifique de rupture et la contrainte ultime du matériau :

- La fraction volumique en fibres V_f, tant que la facilité de mise en œuvre n'est pas compromise.

- La géométrie des fibres, par leurs dimensions équivalentes L_f et d_f, déterminées en pratique par le comportement du bois vis-à-vis de la méthode de fragmentation considérée.

- La contrainte de cisaillement à l'interface τ, déterminée par le choix d'un couple fibre-matrice, et qui tend également à diminuer la longueur critique.

I.3.2.4 Méthodes de mesure

Nous dressons ici une liste de méthodes trouvées le plus souvent dans la littérature et permettant de déterminer l'influence des paramètres cités ci-dessus.

Influence de la fraction volumique et des dimensions des fibres

Les tests destructifs les plus courants permettent d'observer l'influence des ces paramètres sur les propriétés mécaniques du composite (contraintes de rupture, énergie de rupture) : sollicitation en tension (Li **[85]**, Maalej **[88]**, Wu **[140]**) ou en flexion (Maalej **[87]**).

Certains travaux portent également sur la caractérisation du matériau par l'établissement de courbes-R, technique faisant appel à la théorie linéaire élastique de la fissuration (Khenfer et al **[64]**, Cotterell et al **[22]**). Cette méthode n'est pas envisageable dans notre cas ; en effet, si la mécanique linéaire élastique de la fissuration admet l'existence d'une zone plastique à l'avant du front de fissure, ses dimensions doivent être négligeables devant les dimensions caractéristiques de l'essai (amorce de fissure, dimensions de l'éprouvette, ...). Ce type d'essai pourra être envisagé une fois qu'une combinaison de paramètres intéressante aura pu être dégagée.

Nous retenons la méthode de flexion quatre points pour sa relative simplicité d'utilisation et le peu d'exigences vis-à-vis de la forme et des dimensions des éprouvettes (éprouvettes prismatiques 4×4×16 cm), surtout pour une campagne exploratoire telle que celle que nous envisageons.

Mesure de la contrainte interfaciale

Le test le plus courant et le plus souvent décrit est celui d'extraction, ou pull-out (Hampe et al **[49]**, Beckert et al **[5]**, Zhou et al **[147]**) . Il s'agit de préparer un échantillon de matériau modèle dans lequel une fibre est incluse verticalement dans un petit volume de matrice.

Le test est effectué sur une presse instrumentée, avec un accessoire permettant d'enserrer l'extrémité de la fibre. L'alignement parfait de la fibre avec la machine d'essai est indispensable, pour les raisons exposées au paragraphe I.3.2.3.

L'enregistrement typique obtenu lors d'un tel essai est schématisé sur la Figure 21 (d'après Hsueh **[57]**).

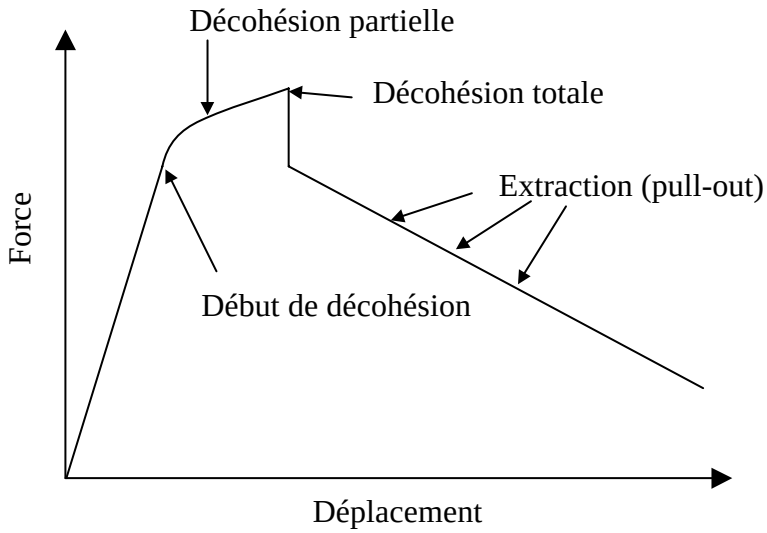


Figure 21 - Schéma d'un diagramme d'extraction de fibre

Le début de l'essai voit une sollicitation en tension croissante de la fibre qui, selon ses caractéristiques mécaniques, peut subir un endommagement. Si tel n'est pas le cas, la décohésion va s'initier au niveau de la surface supérieure de l'échantillon, pour se propager vers le bas. Une fois la décohésion achevée, on observe une décharge brusque, puis l'initiation d'un régime de glissement de la fibre (pull-out proprement dit), dans lequel les frottements sont prépondérants.

On constate que ce genre de courbe peut conduire à une interprétation de plusieurs contraintes de cisaillement, en particulier de décohésion et d'extraction. Selon la vitesse d'essai, on peut observer une décohésion instantanée, c'est à dire que la phase de décohésion partielle n'apparaît pas.

Dans des conditions d'essai parfaites (aucun jeu dans le montage de traction, vitesse d'essai faible), il est donc possible d'observer la phase de décohésion tout comme dans le cas d'une propagation contrôlée de fissure. De nombreux auteurs ont d'ailleurs proposé des modèles s'appuyant sur la mécanique de la fissuration pour décrire l'essai de pull-out (Zhou et al **[146,69,66,148]**, Hsueh **[57-59]**). On décrit alors la décohésion comme la propagation d'une fissure cylindrique entourant la fibre.

On peut également envisager un test consistant à pousser la fibre (push-out) au lieu de l'extraire, ce qui peut permettre de résoudre certains problèmes de glissements au niveau de la mâchoire maintenant la fibre, ou en tout cas d'éviter certaines lourdeurs de la préparation d'échantillons (collage de mâchoires, ...). Ceci peut conduire à l'augmentation des contraintes

radiales sur la fibre, selon ses caractéristiques mécaniques. Nous retiendrons toutefois cette méthode pour mesurer la contrainte interfaciale entre le plâtre et divers échantillons de bois.

I.3.3 VARIATIONS DIMENSIONNELLES

Coutts et Moslemi ont signalé dans de nombreuses communications que les variations dimensionnelles de matériaux à matrice minérale renforcée par des particules ou fibres végétales rendaient hasardeuse leur utilisation en extérieur (**[23-29, 93-95]**).

Mougel et al. **[96]** soulignent l'importance de l'interface particule - matrice dans le phénomène. Ils proposent également une maîtrise de celui-ci en apportant des traitements spécifiques aux trois éléments du composite : la matrice, les particules et l'interface. Leur conclusion est qu'un composite constitué de ciment et de sable avec des particules de bois imprégnées de bitume (destiné à empêcher la diffusion d'eau) présente des caractéristiques intéressantes.

Les travaux concernant les isothermes d'adsorption sont plus nombreux, mais ne rendent compte que de la masse d'eau absorbée à l'équilibre sous des conditions données de température et d'humidité relative. Toutefois, en se rappelant qu'au-delà du taux de saturation de ses fibres, le bois ne connaît plus de variations dimensionnelles, il est possible de tirer quelques conclusions.

Bouguerra et al. **[10-11]** ont observé une hystérésis très prononcée entre des isothermes d'adsorption – désorption obtenus à partir de composites ciment – argile – bois ; ce phénomène s'observe surtout dans le domaine d'humidités relatives allant de 0 à 75%. Il est donc très probable qu'une hystérésis sera observée sur des mesures de variations dimensionnelles.

Wu (**[139]**) propose une modélisation des isothermes de sorption de composites commerciaux à base de bois et de résines synthétiques. Il se base sur les travaux de Nelson **[103]**, qui établit pour le bois seul une relation décrivant l'isotherme d'adsorption.

Nelson utilise comme point de départ une relation donnant la variation d'énergie libre d'un corps hygroscopique par gramme d'eau absorbée :

$\Delta G = -\frac{RT}{M_{H_2O}} \ln H$ où R est la constante des gaz parfaits, T la température, M_{H_2O} la masse molaire de l'eau et H l'humidité relative de l'atmosphère (Stamm et al **[126]**). Toutefois, cette équation donne une variation d'énergie libre infinie lorsque l'humidité relative tend vers zéro, alors que les expériences contredisent ce point. Nelson introduit donc ΔG_0, estimation de la valeur finie de ΔG lorsque H tend vers 0.

On introduit le taux d'humidité à l'équilibre pour une humidité relative donnée M_{eq}, et le taux d'humidité à saturation M_s ; le modèle doit donc accepter les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \Delta G = \Delta G_0 \text{ lorsque } M_{eq} = 0 \\ \Delta G = 0 \text{ lorsque } M_{eq} = M_s \end{cases}$$

Nelson considère le modèle suivant :

$$\ln \Delta G = \left(1 - \frac{M_{eq}}{M_s}\right) \ln \Delta G_0 .$$

Cette relation ne satisfait pas la deuxième condition énoncée ci-dessus, car elle donne $\Delta G = 1$ pour $M_{eq} = M_s$. Nelson introduit alors Mv, taux d'humidité pour lequel $\Delta G = 1$, qui sera ensuite considéré comme une estimation du véritable taux à saturation M_s.

On obtient donc :

$$\ln\left[-\frac{RT}{M_{H_2O}} \ln H\right] = \left(1 - \frac{M_{eq}}{M_v}\right) \ln \Delta G_0$$

Qui peut aussi s'écrire :

$M_{eq} = M_V \left(1 - \frac{1}{A} \ln\left[-\frac{RT}{M_{H_2O}} \ln H\right]\right)$ où A est le logarithme népérien de la variation de l'énergie libre par gramme d'eau adsorbée lorsque l'humidité relative approche de zéro :

$$A = \ln (\Delta G_0).$$

Les isothermes sont établis par régression linéaire en traçant les courbes $M_{eq} = f(H_t)$ où $H_t = \ln\left(-\frac{RT}{M_{H_2O}}\ln H\right)$. On détermine alors les coefficients A et M_v.

Wu **[139]** a montré que cette méthode de régression pouvait également être appliquée à des composites du bois avec une matrice résine, avec d'excellents coefficients de corrélation.

En résumé, il existe donc des outils théoriques permettant de prévoir le taux d'humidité d'un composite à base de bois, mais la complexité des phénomènes mis en jeu dans les variations dimensionnelles et l'anisotropie du bois rendent leur modélisation bien plus hasardeuse.

I.3.4 PROCEDES DE FABRICATION

Un procédé particulier, mis en place dans une usine de calcination à Mosjøn (Norvège), est appelé « voie semi-sèche ».

La voie semi-sèche a été proposée par le Professeur Gert Kossatz du Wilhelm Klauditz Institut de Brunswick. Elle a fait l'objet au moins de 5 dépôts de brevets américains **[70-74]** et a donné lieu à l'établissement d'une unité de production de panneaux de bois – plâtre (Frick **[40]**).

Remarquant que le gâchage classique du plâtre nécessitait une étape de séchage après durcissement, le professeur Kossatz propose une méthode permettant d'économiser de l'eau et de l'énergie.

Elle consiste à se servir de particules poreuses comme vecteur de l'eau de gâchage en les saturant d'eau avant de les mettre en contact avec le plâtre. La forte affinité du semihydrate pour l'eau et l'application d'une pression modérée permettent alors le transfert d'eau des particules vers le plâtre.

L'auteur prend comme exemple la fabrication de panneaux de composites bois-plâtre à l'aide de cette méthode pour obtenir des panneaux de densité de l'ordre de 0,8.

Un des textes de brevet mentionne l'exemple suivant : 1 part de particules de bois est mélangée à 2 parts d'eau puis à 5 parts de plâtre. Le moulage est effectué dans les conditions suivantes :

- Pression extérieure : 0,8 MPa
- Temps de prise : 25 min.
- E / P = 0,4
- Bois / P = 0,2
- Densité : 0,9

Le brevet suivant porte sur une méthode d'automatisation de la production de tels panneaux de composites, fondée sur la détection du pic exothermique d'hydratation de la matrice.

Les trois autres brevets concernent la fabrication de composites à matrice gypse, mais mentionnent d'importants problèmes de reprise d'eau pour des applications intérieures dans des pièces humides (cuisines, salles de bain). L'auteur préconise alors l'incorporation de polyisocyanates dans le mélange et/ou leur application à la surface des panneaux.

Remarquons que la démarche du professeur Kossatz se fonde sur l'idée de la réduction des coûts de fabrication en minimisant l'énergie dépensée au séchage des plaques de plâtre. Il a ensuite bâti une méthode permettant de gâcher la plâtre avec de moindres quantités d'eau. Nos préoccupations sont tout autres, puisqu'il s'agit même de conserver les méthodes de gâchage classiques.

I.4 CONCLUSION

La base de connaissances présentée dans la partie précédente nous a permis de cerner les principaux paramètres relatifs au bois susceptibles d'influer sur les propriétés finales du composite. Nous avons donc choisi une qualité de plâtre (Selecta / plâtre de Paris), gâché à un taux massique eau / plâtre (E/P) inchangé égal à 0,8 quelle que soit la quantité de bois introduite.

L'étude des paramètres liés au bois nous impose les choix suivants :

- *Influence de l'essence :* pin sylvestre et peuplier (un résineux et un feuillu, représentant donc les deux grandes familles de bois).

- *Trois morphologies de renfort*.

- *Etude de l'influence du traitement thermique :* en plus du témoin bois naturel, au moins deux températures de traitement seront étudiées.

- *Choix de plusieurs fractions volumiques en fibres :* dont les valeurs dépendent de la fraction volumique maximum pour laquelle la mise en œuvre du matériau (mélange, moulage) est remise en cause.

Il faut remarquer que l'étude de l'influence de la zone de prélèvement (cœur ou aubier) n'est pas prévue ici. D'ailleurs, en envisageant de récupérer des bois de rebut, cette distinction n'est pas possible.

La discussion de nos résultats devra s'appuyer sur un ensemble de données de référence concernant le renfort bois : composition des extraits aqueux, variations dimensionnelles, propriétés d'interface,… La présentation de ces données fait l'objet du Chapitre II.

L'influence des extraits aqueux du bois a été étudiée à l'aide des techniques courantes de suivi de la cinétique d'hydratation du plâtre, à savoir la calorimétrie isotherme et la conductimétrie. Les résultats sont exposés dans le Chapitre III.

Le comportement du matériau composite vis-à-vis de l'humidité fera l'objet de la mise en place d'une méthode de mesure inédite, les méthodes optiques utilisées jusqu'ici au LCR LAFARGE ne donnant pas satisfaction. La présentation de la méthode et les résultats correspondants sont présentés au Chapitre IV.

Notre but est d'étudier les mécanismes de renforcement liés à l'insertion de bois dans le plâtre en fonction des fibres utilisées et de quantifier l'apport du bois sur les propriétés macroscopiques du composite. Nous avons donc choisi de caractériser le matériau par sa contrainte à la rupture, mesurée en flexion quatre points. Rappelons que l'allure même des diagrammes de flexion quatre points nous apporte des précisions sur le comportement du

matériau. En effet, la possibilité de vissage est reliée à la ténacité, dont les conséquences sont observables par cette méthode, qui permet d'évaluer une propriété proche, le travail de rupture, en calculant l'aire sous-tendue par les courbes charge - déformation. Ces mesures sont exposées au Chapitre V.

Le chapitre VI présente des mesures plus en rapport avec l'exploitation du matériau, comme la densité, et une extrapolation au produit fini « plaque » et ses caractéristiques en flexion et en résistance à l'arrachement d'une vis. Une étude économique préliminaire de la fabrication est présentée, elle permet d'avoir une estimation grossière des prix de revient du matériau.

Chapitre II - Caractérisation du renfort bois : propriétés intrinsèques et propriétés d'interface avec le gypse

II.1 INTRODUCTION

A la fin du chapitre précédent, nous avons choisi de fixer les caractéristiques de la matrice en sélectionnant un plâtre et son taux de gâchage. Cela signifie que nous nous sommes laissé toute liberté quant aux paramètres liés au renfort, notre fibre. Or, nous avons également montré combien les propriétés de cette fibre (résistance, dimensions,...) et les propriétés interfaciales qu'elle offre avec une matrice donnée influent grandement sur les propriétés finales du composite.

Ce chapitre présente l'étude des caractéristiques du renfort bois, tant mécaniques que morphologiques ou hygroscopiques, et ses propriétés d'interface avec le gypse.

Nous débutons ce chapitre par une remarque concernant l'ordre des étapes de fragmentation et de traitement thermique. Ces observations concernent le pin maritime traité à 230°C et 280°C sous forme de planches, dont une partie a été ensuite broyée (voir la description au paragraphe II.4.1.1).

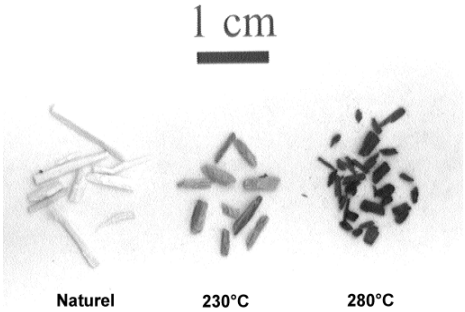


Figure 22 - Evolution de la taille des broyats avec la température de traitement du bois massif

On constate (voir Figure 22) que l'élancement des broyats de bois diminue lorsque la température de rétification augmente ; le traitement thermique augmente la rigidité et diminue la résistance mécanique du bois, en même temps que ces propriétés sont plus isotropes, de sorte que son comportement au broyage en est également modifié. Il en résulte que nous obtenons des particules dont le facteur de forme est moins favorable à l'utilisation comme renfort mécanique, en vertu des notions présentées au paragraphe I.3.2.2.

Ce phénomène nous conduit donc à conclure que pour obtenir un élancement le plus favorable, c'est-à-dire celui du bois naturel, le traitement thermique devra survenir après l'opération de fragmentation du bois. Nous pouvons donc d'ores et déjà éclaircir ce point au sujet du futur procédé de fabrication du renfort : **l'étape de traitement thermique devra avoir lieu après celle de fragmentation**.

II.2 ANALYSE CHIMIQUE DES EXTRAITS AQUEUX DU BOIS

II.2.1 PREPARATION DES EXTRAITS :

Les solutions d'extractibles ont été obtenues par lixiviation de particules de bois dans de l'eau ultra pure, sous agitation pendant 1h. Pour un même type de particules, des extraits correspondant à plusieurs rapports masse de bois / masse d'eau (B/E) ont été préparés ; pour chaque combinaison de paramètres, chaque valeur de B/E correspond à une valeur de V_f sélectionnée pour les tests mécaniques.

Les extraits obtenus sont filtrés sur un Büchner puis conservés dans des flacons au réfrigérateur jusqu'à l'injection dans l'appareil d'analyse.

II.2.2 ANALYSE DES EXTRAITS AQUEUX

II.2.2.1 Mode opératoire

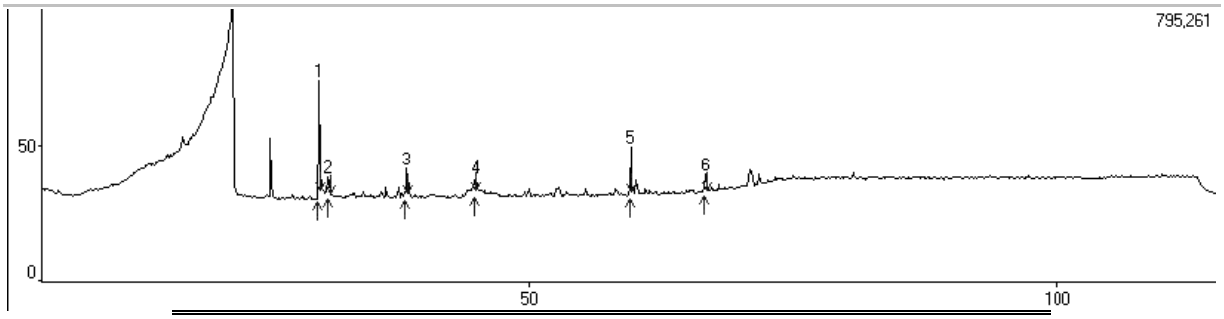
Nous avons utilisé un appareil de marque Shimadzu comprenant un chromatographe en phase gazeuse (CPG) GC-17A muni d'une colonne polaire et couplé à un spectromètre de masse (SM) QP-5000. Le spectromètre de masse sert de détecteur au chromatographe, et il extrait un spectre entier pour chaque point d'acquisition du chromatogramme, ce qui permet l'analyse de mélanges dont la composition n'est pas connue à priori sans analyse complémentaire (voir annexe 1 pour plus d'informations sur le fonctionnement de l'appareil de CPG-SM et les conditions expérimentales exactes).

Les injections de 5µl sont effectuées instantanément, sans attendre l'établissement de la température de l'aiguille à celle de l'injecteur.

II.2.2.2 Résultats des analyses

Extraits aqueux de pin sylvestre naturel

Les résultats d'analyse sont présentés en Figure 23. Le pic précédant le pic n°1 est un polluant provenant de l'acétone utilisée pour nettoyer la seringue d'injection entre chaque mesure.



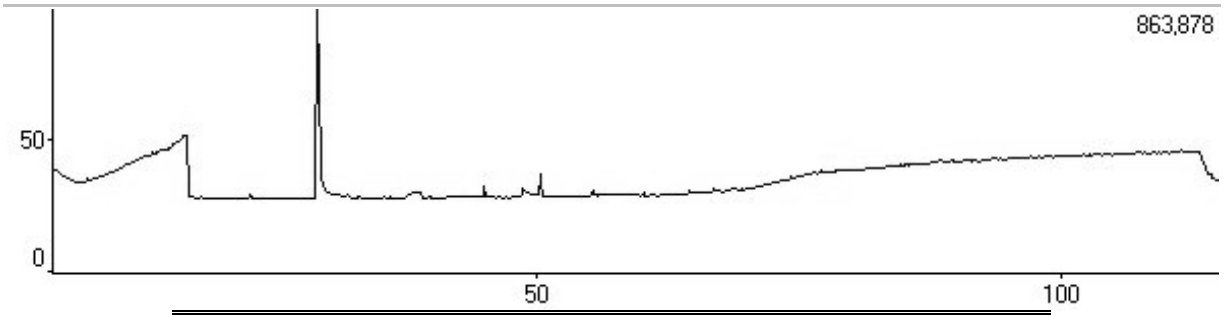
N°	Temps de rétention (min)	Nom
1	30	Acide acétique
2	31	Benzaldéhyde
3	38	L-α Terpinéol
4	45	Méquinol
5	59	dl-trans-6,8 carvomenthènediol
6	66	Vanilline

Figure 23 - Résultats de l'analyse CPG/SM des extraits aqueux de pin sylvestre naturel

On observe la présence majoritaire d'acide acétique, accompagné de terpènes (pics 3 et 5) provenant des résines, et de composés aromatiques, voire phénoliques (pics 2, 4 et 6).

Extraits aqueux de peuplier naturel

La Figure 24 présente le chromatogramme et les résultats de l'analyse des extraits aqueux de peuplier naturel.



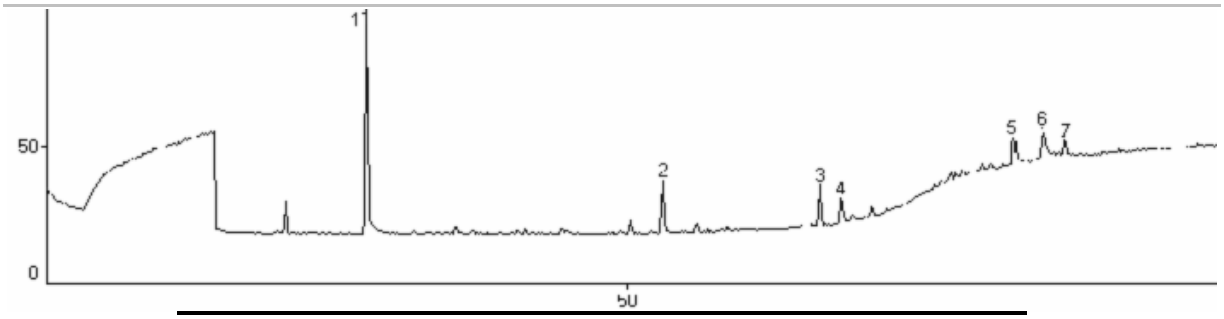
N°	Temps de rétention (min)	Nom
1	29	Acide acétique

Figure 24 - Résultats de l'analyse CPG/SM des extraits aqueux de peuplier naturel

Le chromatogramme caractérise la présence prépondérante d'acide acétique ; dans ces conditions expérimentales précises, l'appareil ne détecte que cette substance dans les extractibles de peuplier.

Extrait aqueux de pin sylvestre rétifié à 230°C

Le chromatogramme et l'analyse correspondante sont rassemblés en Figure 25. Encore une fois, le pic précédent le n°1 est attribué à un polluant de l'acétone servant au rinçage de la seringue d'injection.



N°	Temps de rétention (min)	Nom
1	29	Acide acétique
2	52	Valéraldéhyde
3	65	2-Furanecarboxaldéhyde
4	66	Vanilline
5	80	Inconnu 33
6	83	Inconnu 33
7	85	Coniféraldéhyde

Figure 25 - Résultats de l'analyse CPG/SM des extraits aqueux de pin sylvestre rétifié

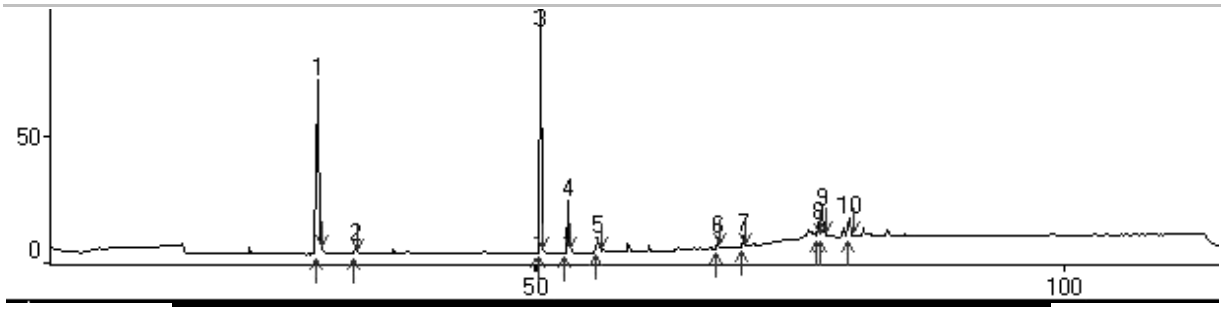
La différence avec les extraits de pin naturel est nette ; on constate la disparition des terpènes, dont il est connu qu'ils sont éliminés par entraînement à la vapeur pendant les premières étapes de la rétification.

On voit également apparaître des molécules phénoliques, avec l'augmentation de la concentration en vanilline. Ce résultat était également prévisible, puisque ces substances résultent du craquage des lignines du bois lors de la pyrolyse.

« Inconnu 33 » signifie que le logiciel d'identification n'a pas été en mesure de rapprocher le spectre de masse correspondant à un spectre présent dans sa base de données. Le fait que cette substance donne deux pics à des temps de rétention correctement résolus semble indiquer qu'il s'agit de deux isomères.

Extraits aqueux de peuplier rétifié à 230°C

La Figure 26 présente les résultats de l'analyse en chromatographie en phase gazeuse des extraits aqueux de peuplier rétifié.



N°	Temps de rétention (min)	Nom
1	29	Acide acétique
2	33	Acide propanoique
3	50	Phénol
4	53	Pentanal
5	56	Butyrate d'allyle
6	67	Vanilline
7	69	Guaiacylacétone
8	76	Syringaldéhyde
9	77	4-hydroxy 3,5 diméthoxy benzaldéhyde
10	79	Syringyl acétone

Figure 26 - Résultats de l'analyse CPG/SM des extraits aqueux de peuplier rétifié

Les substances détectées sont conformes à la composition attendue à une exception près. L'acide acétique et les substances correspondant aux pics 2, 4 et 5 et 6 à 10 (des composés phénoliques) correspondent à des produits de craquage des lignines, phénomène ayant lieu lors du traitement thermique du bois.

L'exception est la présence du phénol, qui est rarement décelé dans les extraits du bois rétifié selon les travaux effectués au Centre SPIN. Toutefois, ces mêmes travaux semblent confirmer que le peuplier est l'une des rares essences produisant du phénol lors de la rétification. Il semblerait qu'il soit donc également issu du craquage des lignines du peuplier.

On note la présence majoritaire de deux produits (en grisé dans le tableau) : l'acide acétique et le phénol. Diverses molécules phénoliques viennent ensuite.

L'influence des ces composés sur la cinétique d'hydratation du plâtre est donc à comparer à celle des extraits complets de bois.

Conclusions

Le point commun des extraits aqueux est la présence d'acide acétique, toutefois dans des proportions variables ; en ce sens, l'aire d'un pic donne une idée de la concentration du composé correspondant.

L'acide acétique est plus concentré dans les extraits de bois rétifié ; il est par ailleurs connu que la rétification produit cette molécule au sein du bois.

Pour le reste, on peut observer que la rétification produit également des composés phénoliques hydrosolubles, provenant du craquage des lignines.

En ce qui concerne le bois naturel, on observe des différences nettes selon l'essence, les extraits des pin sylvestre étant les plus riches, avec la présence d'hydrosolubles des résines.

L'influence de ces molécules sur la cinétique d'hydratation du plâtre est peu connue pour la plupart. Il est donc nécessaire de procéder en étudiant l'effet de chaque classe de composés chimiques (acide carboxylique, phénoliques,…) puis de leur mélange, en les comparant à l'influence des extraits complets de bois.

II.3 PROPRIETES HYGROSCOPIQUES - COURBES DE RETRACTABILITE

II.3.1 MODE OPERATOIRE

Six échantillons de bois par essence d'une part, et température de rétification d'autre part, on été placés dans une étuve à 103°C pendant 48h, de manière à obtenir un bois anhydre, exempt d'eau liée et libre. A ce point, ils sont pesés et mesurés dans leurs trois dimensions de manière à obtenir la masse et le volume initiaux.

Les dimensions de ces échantillons ont été choisies de manière à se rapprocher de celles des éprouvettes d'expulsion (voir paragraphe II.5) : 7×7×50 mm.

Ils sont ensuite immergés dans de l'eau ultrapure et ils sont à nouveau mesurés et pesés à intervalles de temps variables. Les courbes de rétractabilité sont obtenues sur la moyenne des 6 valeurs de variation de volume et de prise de masse.

A la différence des variations dimensionnelles du composite, mesurées au contact de l'humidité atmosphérique, ces données de rétractabilité du bois sont obtenues par immersion de l'échantillon.

II.3.2 COURBES DE RETRACTABILITE DU PIN

Nous avons établi les courbes de rétractabilité d'échantillons de pin maritime naturel, et rétifié à 230, 260 et 280°C.

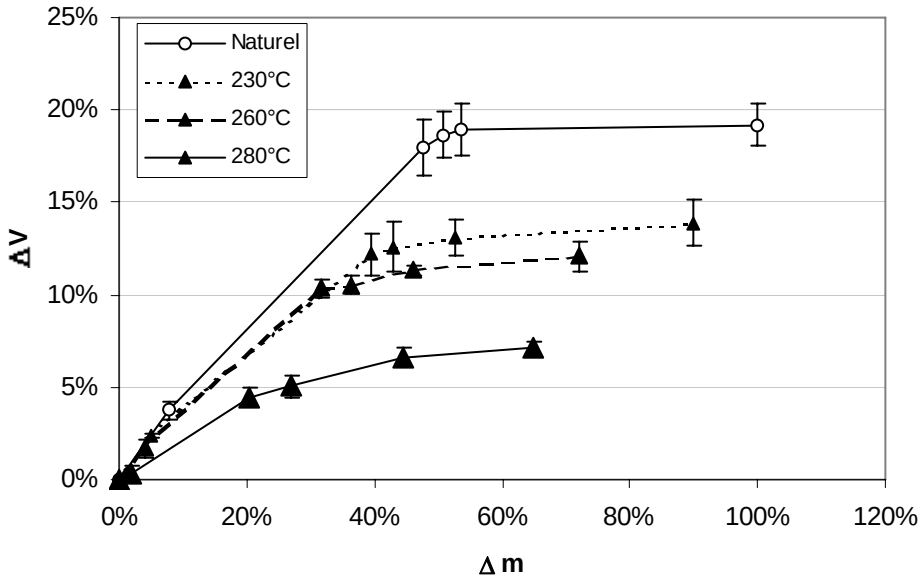


Figure 27 - Influence de la température de traitement sur les courbes de rétractabilité du pin

On constate que les gonflements ultimes du bois diminuent lorsque la température augmente ; il semble de plus que le traitement soit plus sensible à la température entre 260 et 280°C. On obtient à 280°C une stabilisation (Anti-Swelling Efficiency, ASE) de l'ordre de 66%, supérieure à celles obtenues pour 230 et 260°C.

II.3.3 COURBES DE RETRACTABILITE DU PEUPLIER

L'influence du traitement thermique sur la stabilité dimensionnelle du peuplier a été établie dans les mêmes conditions que pour le pin (voir Figure 28).

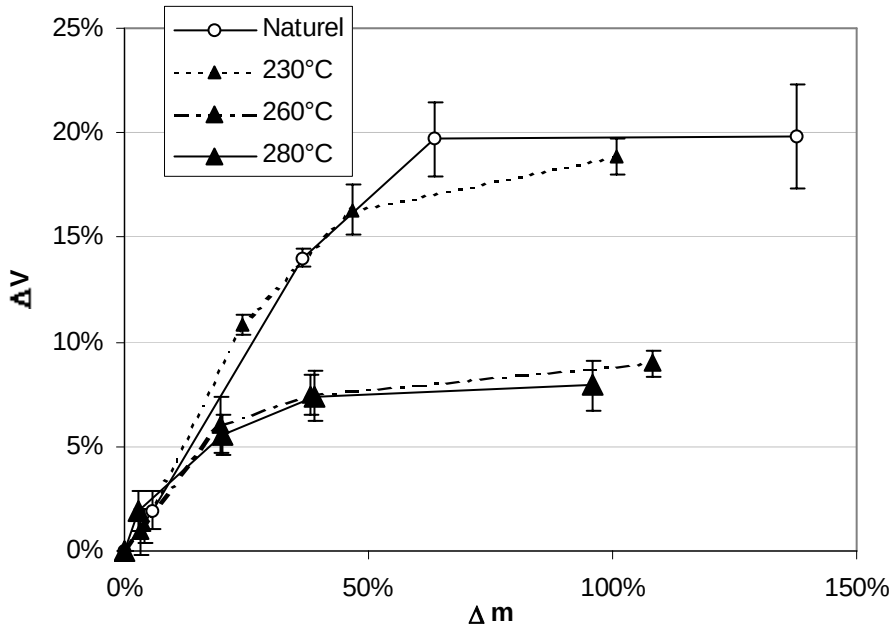


Figure 28 - Influence de la température de traitement sur les courbes de rétractabilité du peuplier

A la différence du pin, le traitement paraît ici plus sensible à la température entre 230 et 260°C, domaine des rétifications moyennes. Pour 280°C, on n'atteint pas d'amélioration majeure par rapport au résultat obtenu à 260°C.

II.3.4 COMPARAISON : VALEURS D'ASE

Les mesures de rétractabilité au plateau de celle-ci (valeurs pour de forts taux d'humidité) peuvent être interprétées en termes d'efficacité anti-gonflement (Anti-Swelling Efficiency, ASE),calculée de la manière suivante :

$$ASE = \frac{G_{naturel} - G_{rétifié}}{G_{naturel}}$$ où G représente le taux de gonflement ultime, c'est à dire à saturation des fibres.

Les valeurs de l'ASE en fonction des températures de traitement de nos échantillons sont présentées sur la Figure 29.

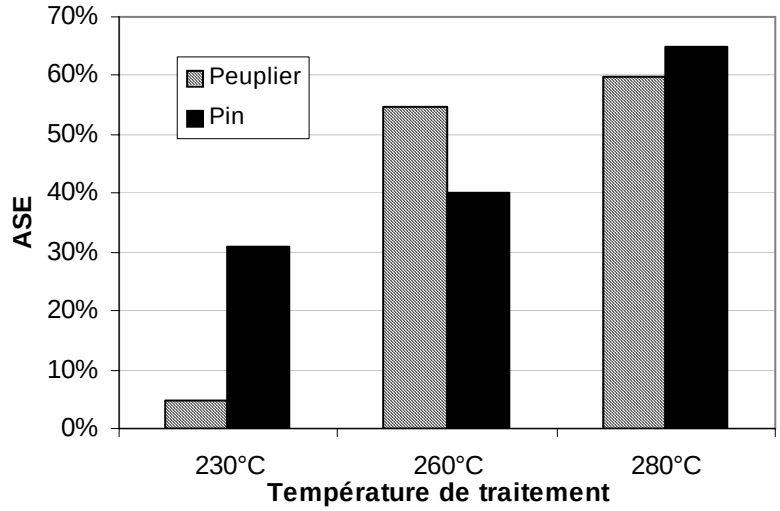


Figure 29 - Valeurs de l'ASE pour les deux essences étudiées

Ces mesures mettent l'accent sur le fait que l'efficacité de la rétification dépend très fortement de l'essence traitée. On constate en effet qu'une rétification douce (230°C) ne permet d'atteindre qu'une stabilisation faible du peuplier, mais une stabilisation environ 6 fois plus élevée pour le pin.

La plus grande sensibilité à la température de traitement dans le cas du peuplier semble se situer dans la gamme 230-260°C, les 20°C supplémentaires jusqu'à 280°C n'apportant pas d'amélioration très significative. La stabilisation dimensionnelle du pin semble quant à elle augmenter régulièrement avec la température de traitement.

Rappelons toutefois que la décomposition thermique de la cellulose intervient vers 300-320°C, et qu'alors, on ne peut plus parler de bois. La stabilisation dimensionnelle sera alors totale (ASE = 100%), mais les résistances mécaniques seront gravement compromises.

On peut alors suggérer qu'au vu des mesures présentées ci-dessus, le peuplier atteint le palier de stabilisation dimensionnelle à une température plus basse que le pin ; on peut ajouter que la stabilisation du peuplier est surtout très sensible à la température dans la gamme 230-260°C. Le cas du pin semble moins délicat à traiter de ce point de vue.

II.4 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

Jouer sur la morphologie de notre fibre n'est pas simple, car nous travaillons sur le bois, lui-même un matériau composite, dont les propriétés sont anisotropes et variables. A la différence d'autres matériaux composites, notre fibre sera préparée par fragmentation à partir d'un échantillon massif (planche, grume) et non par filières ou extrudeuses, comme pour les fibres de verre ou de polymère. Cela nous amène à considérer des techniques plus courantes chez les professionnels du bois.

II.4.1 METHODES DE PREPARATION DES CLASSES MORPHOLOGIQUES SELECTIONNEES

II.4.1.1 Broyats

Le bois est prélevé sous forme de planches débitées à la scie circulaire et à ruban en fragments de dimensions approximatives de 5×3×0,5 cm. Ces fragments ont ensuite été traités par un broyeur Restch SM1 (trois couteaux). Les broyats ont enfin été débarrassés des fines par tamisage (tamis Prolabo de grilles 1 et 2mm).

II.4.1.2 Fraisille

La fraisille est un produit commercial fabriqué en Rhône-Alpes par l'entreprise Therm'emball à Vion (Ardèche). Ses principaux marchés sont ceux de l'emballage, pour le calage ou la protection d'objets fragiles destinés à l'expédition, ou la litière animale pour les qualités les plus grossières. Après une période très concurrentielle avec les « chips » de polystyrène, la fraisille revient au premier plan grâce à son recyclage plus aisé.

Elle se présente sous la forme de longs filaments enchevêtrés de largeur égale à environ 1mm et d'épaisseur inférieure (ces paramètres dépendent de la qualité du produit). Les essences sont résineuses, du pin sylvestre pour les plus grossières qualités, alors que la qualité supérieure provient de l'épicéa (ou « pin blanc »), principalement pour des raisons d'aspect.

Le bois est reçu en troncs écorcés qui sont d'abord débités en billots de 50cm de long. Chaque billot est ensuite placé dans sa direction longitudinale sur une machine spécialement conçue (voir Figure 30) ; son principe est de plaquer le billot de bois par l'intermédiaire de mâchoires rotatives sur un tapis muni d'un rabot dentelé auquel on imprime un mouvement de va-et-vient. La fraisille tombe sur un second tapis d'acheminement vers une unité de tri (ou les fines sont éliminées) et de bottelage.

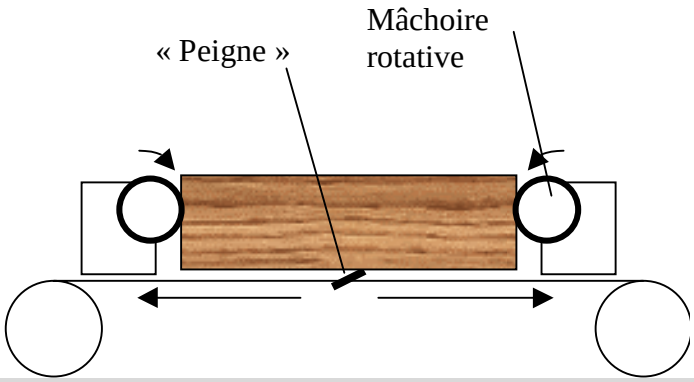
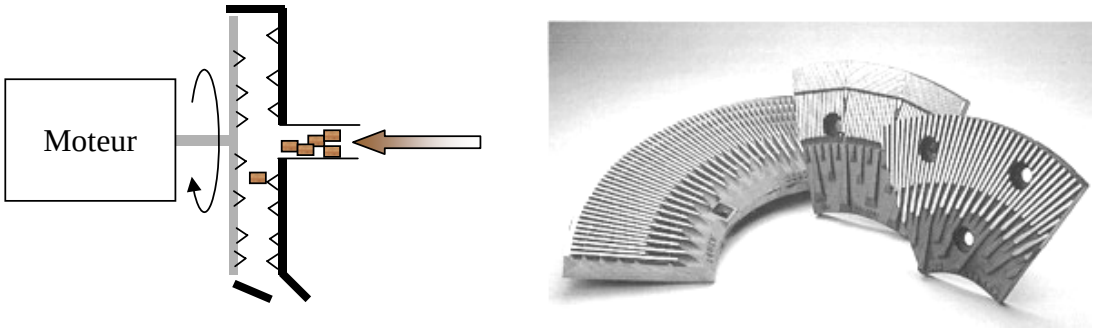


Figure 30 - Principe de fabrication de la fraisille

II.4.1.3 Fibre

La fabrication du papier nécessite la réduction du bois massif à la pulpe papetière, c'est-à-dire une suspension des fibres végétales dans de l'eau. Il s'agit donc de désolidariser les fibres du bois. Une telle opération est effectuée par un procédé mécanique appelé « défibrage ». L'installation, un défibreur, consiste en une machine comportant un disque tournant à grande vitesse et à une distance réglable d'un second disque fixe ; tous deux portent des garnitures, pièces interchangeables usinées de manière à former des couteaux radiaux (voir Figure 31).

L'alimentation est prévue pour amener le bois à défibrer entre les disques, de manière à ce qu'il subisse un effort de cisaillement à même de séparer les fibres. On peut également faire circuler de l'eau afin de refroidir l'installation, ramollir le bois et économiser ainsi de l'énergie. Le bois peut également être préalablement traité à la vapeur pour faciliter l'opération ; on parle alors de pulpe thermomécanique.



(a) (b)

Figure 31 - Principe de fonctionnement du défibreur à disques : (a) – schéma du défibreur. (b) – exemples garnitures des disques destinées au défibrage fin

Nos essais de défibrage ont été effectués dans les locaux de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble sur un défibreur de 40cm de diamètre. Le type de garniture utilisé est décrit sous le terme déchiqueteur, il comporte des excroissances asymétriques réparties régulièrement sur sa surface. Ces garnitures sont surtout conçues pour les premières étapes de fragmentation grossière du bois en vue de la fabrication du papier.

Le bois a préalablement été débité en morceaux comme pour la préparation des broyats, puis trempé dans de l'eau froide pendant 24h avant défibrage. Un tamisage (grille de 2mm) a permis d'éliminer les plus fines particules.

II.4.2 MESURE DES ELANCEMENTS

II.4.2.1 Protocole de mesure

Les élancements ont été mesurés par analyse d'image effectuée sur des clichés échantillons pris par une caméra CCD. Le logiciel d'analyse LEICA QWin donne des résultats en termes de « longueur courbe » et « largeur courbe », qui ne requièrent pas que l'objet analysé soit parfaitement rectiligne.

Une analyse statistique sous Excel permet ensuite de traiter ces résultats de manière à calculer les élancements et à établir leur distribution.

II.4.2.2 Résultats

<u>Broyats</u>

Les deux essences se comportent de manière assez similaire vis-à-vis du broyage. On obtient des fragments relativement peu élancés et « lisses ».

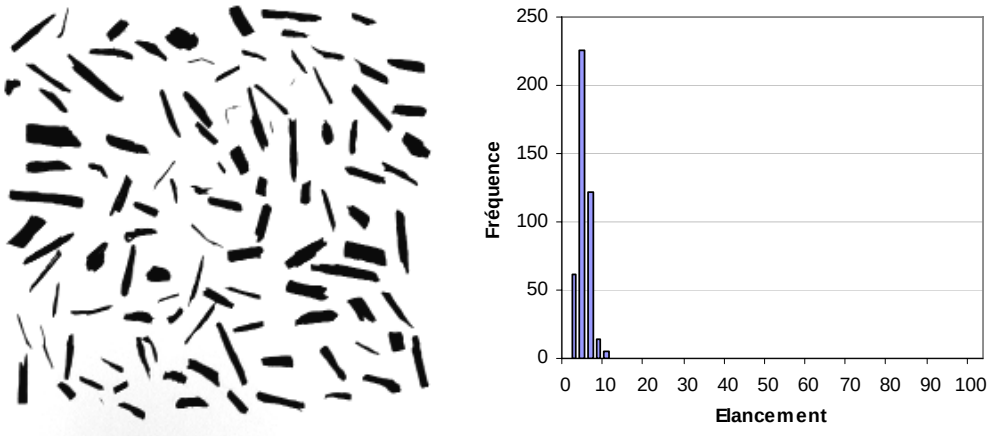


Figure 32 - Exemple de cliché et répartition des élancements des broyats

L'analyse d'images numériques donne des élancements compris entre 2 et 10, la moyenne se situant autour de 3,5. Il s'agit de la morphologie la moins élancée des trois sélectionnées.

Bois défibré

Le défibrage semble donner un plus grand nombre de fragments plus élancés. On constate également des défibrages partiels sur les plus gros fragments, ce qui pourrait donner un « ancrage » dans la matrice et un transfert de charge plus important vers ces fibres.

Pour cette raison, l'irrégularité géométrique devra être étudiée en test de push-out.

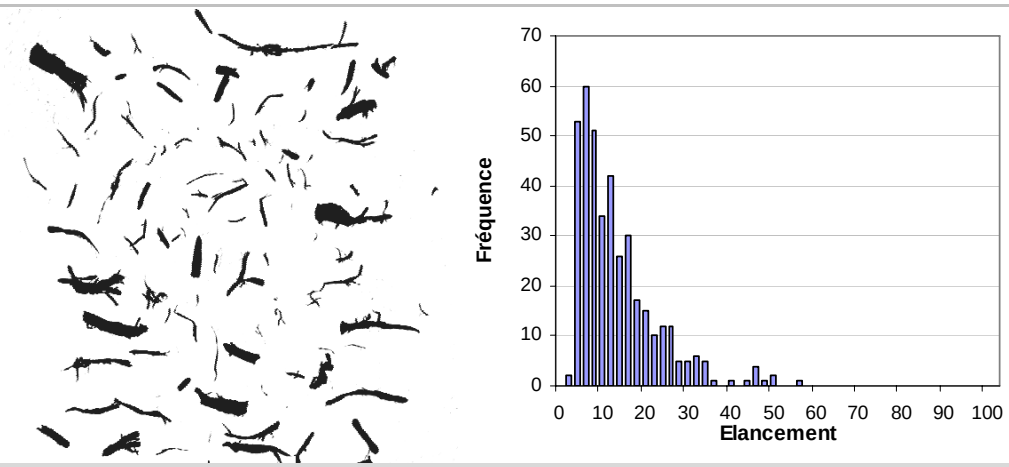


Figure 33 - Exemple de cliché et répartition des élancements des particules de pin défibré

L'analyse des images de pin défibré (voir Figure 33) montrent en effet qu'il est possible d'atteindre par cette méthode de fragmentation des élancements plus élevés qu'avec le broyage, jusqu'à environ 60. Le gain est particulièrement net dans le domaine d'élancements compris entre 10 et 40.

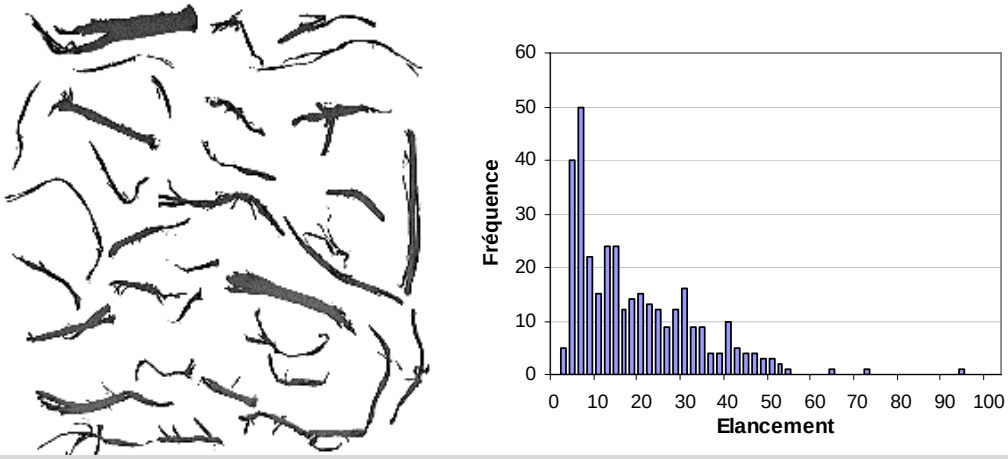


Figure 34 - Exemple de cliché et répartition des élancements des particules de peuplier défibré

Le peuplier constitue un bois plus tendre, et son défibrage est plus aisé. La Figure 34 montre que cela a une influence en termes d'élancements, puisque la gamme de 40 à 50 comporte un certain nombre de fibres, à la différence des résultats obtenus pour le pin.

Qualitativement, on observe plus fréquemment pour le peuplier des phénomènes de défibrage partiel, y compris sur des fibres relativement élancées.

Fraisille

Cette morphologie est plus délicate à mesurer ; les fibres étant assez longues, il devient difficile de les maintenir dans le champ de la caméra, et leur nombre par image est relativement faible, ce qui alourdit les campagnes de mesures.

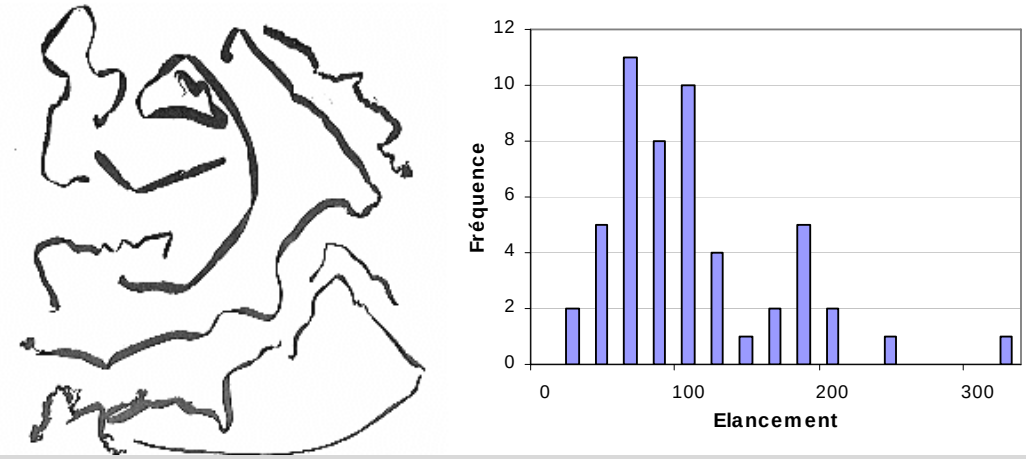


Figure 35 - Exemple de cliché et répartition des élancements de la fraisille

Il est possible d'observer des élancements compris entre 30 et 300 environ, ce qui fait de la fraisille la classe morphologique la plus élancée.

On peut néanmoins prévoir des problèmes de fabrication, puisqu'il s'agit d'un produit très enchevêtré, ce qui occasionnera des difficultés de gâchage et de moulage.

II.4.3 CONCLUSION

L'analyse d'images numériques s'est montrée comme une méthode valable bien qu'assez lourde de mesure de élancements des particules sélectionnées.

Il est possible de distinguer de nettes différences de morphologie selon le procédé de fragmentation choisi, au travers des distributions d'élancements calculées. Dans l'ordre croissant des élancements moyens mesurés, les procédés se classent ainsi :

Broyage < Défibrage < « Peignage » (fraisille)

La tableau suivant récapitule les élancements moyens mesurés, et montre comment ces trois méthodes de fragmentation permettent d'obtenir des morphologies bien distinctes.

Type de particules		Elancement moyen
Broyats		4
Fraisille		91
Bois défibré	Pin	12
	Peuplier	17

Tableau 6 - Elancements mesurés

Toutefois, la méthode permet d'observer, mais pas de quantifier l'irrégularité géométrique des particules, c'est à dire dans quelle proportion celles-ci sont partiellement défibrées, offrant ainsi la possibilité d'un « ancrage » local dans la matrice gypse. Ce paramètre peut en effet jouer localement au niveau de l'interface bois / gypse, comme le montre le paragraphe suivant.

II.5 MESURE DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT A L'INTERFACE BOIS / PLATRE

II.5.1 METHODE EXPERIMENTALE

Le principe est d'inclure une pièce de bois de géométrie régulière dans un échantillon de matrice gypse, puis, après séchage, d'expulser la pièce de bois hors de son logement en mesurant l'effort de compression exercé. Le montage est représenté sur la Figure 36.

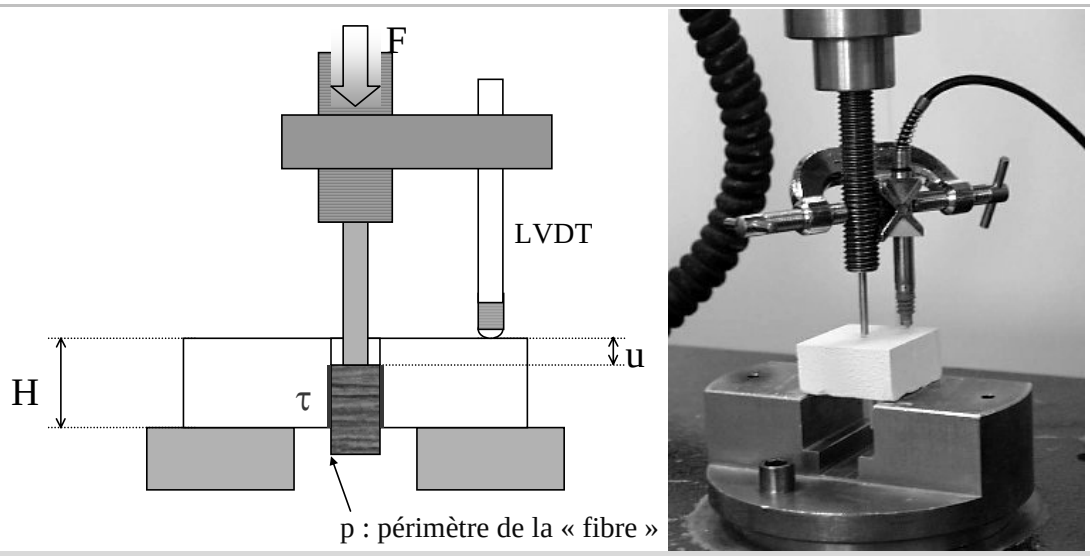


Figure 36 - Schéma et photographie du montage de push-out

La régularité géométrique de l'échantillon de bois est essentielle pour assurer la mesure aisée de ses dimensions et pour garantir que les efforts mesurés sont seulement dus à la décohésion et/ou aux frottements plans entre le bois et le gypse.

Une pièce cylindrique servant de piston est fixée sur le capteur de force d'une presse hydraulique ; un palpeur LVDT est fixée à celle-ci sur un support, de manière à enregistrer le déplacement u du piston par rapport à la surface de l'échantillon. L'essai se déroule à 1 mm/min.

On a en supposant τ constant à tout moment de l'essai : $F = p(H-u)\tau$;

p(H-u) représente la surface de contact entre le bois et le gypse pour un déplacement u du piston. Nous avons choisi de mener des essais pour diverses valeurs de profondeur d'inclusion H, de relever pour chacun la force maximale enregistrée F_{max} et le déplacement du piston à cette valeur u_{max}. En traçant les valeurs de $\frac{F_{max}}{p}$ en fonction de $H-u_{max}$, celles-ci doivent satisfaire l'équation ci-dessus et s'aligner sur une droite passant par l'origine et de pente égale à τ. La valeur de la contrainte de cisaillement à l'interface est donc obtenue par une simple régression linéaire.

Les échantillons de diverses épaisseurs sont obtenus selon la méthode de gâchage et de moulage décrite au paragraphe III.1.2, grâce à des pièces spéciales en PVC permettant l'insertion et l'alignement des échantillons de bois ou de verre dans le moule (voir Figure 37).



Figure 37 - Position des échantillons de bois dans le moule



Figure 38 - Une éprouvette de push-out

Après un séjour de 24h en sac plastique étanche, les éprouvettes de push-out sont séchées en étuve à 45°C pendant 48h avant de subir le test.

II.5.2 ESSAI DE REFERENCE : COUPLE GYPSE-VERRE

Les échantillons de verre sont cylindriques, de diamètre 6mm. Nous avons utilisé une variante des pièces PVC présentées ci-dessus, comportant des trous ronds.

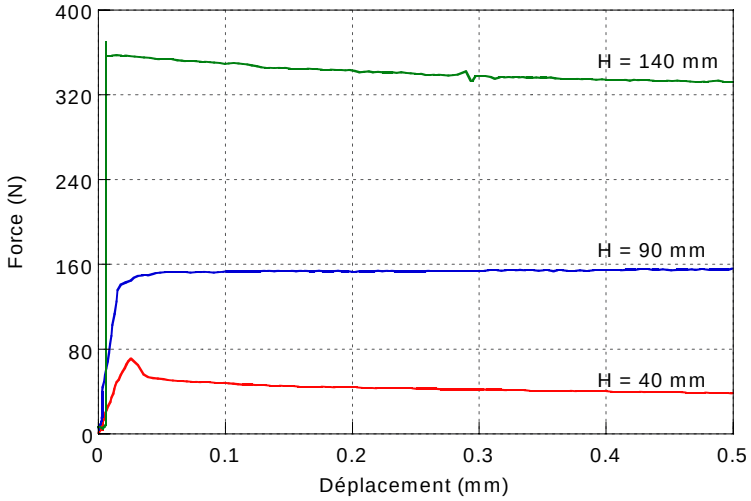


Figure 39 - Essais de push-out pour le couple gypse - verre

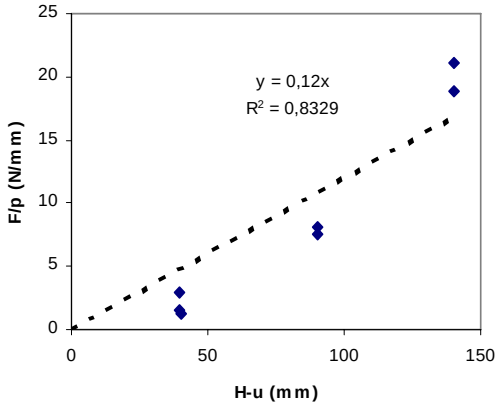


Figure 40 - Interprétation des mesures de push-out pour le couple gypse – verre

L'interprétation des courbes (voir Figure 40) donne une valeur de 0,12 MPa pour la contrainte de cisaillement interfacial de ce couple de matériaux.

On peut remarquer, à propos de l'allure des courbes expérimentales, que l'expulsion de l'échantillon de verre donne lieu dans un premier temps à une mise en charge abrupte, suivie ou non d'une décharge brusque occasionnant la formation d'un « pic », puis un plateau correspondant à un régime frictionnel. Ceci s'interprète comme la décohésion à l'interface des

deux matériaux, préalable au glissement. Ces résultats sous-entendent donc que le couple gypse – verre présente une interface cohésive après séchage du matériau.

II.5.3 CAS DU COUPLE GYPSE – BOIS NATUREL

Les échantillons sont obtenus à partir de pin maritime ; ils sont de forme parallélépipédique, de section 7×7mm et de longueur variable selon la profondeur d'inclusion H considérée.

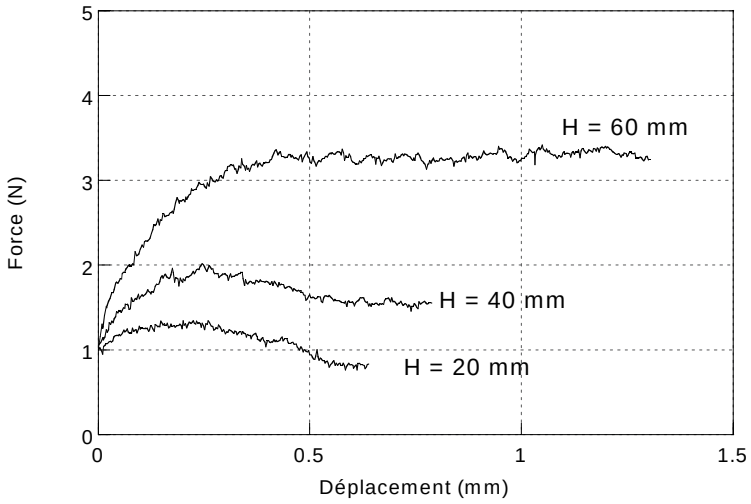


Figure 41 - Essais de push-out pour le couple gypse - pin naturel

Les efforts mesurés sont d'un ordre de grandeur 100 fois plus faible que pour le couple gypse – verre. De plus, on n'observe plus de pic dès les faibles déplacements, ce qui indique qu'on ne peut plus parler de décohésion en cours d'essai, mais que l'on n'observe plus qu'un régime frictionnel.

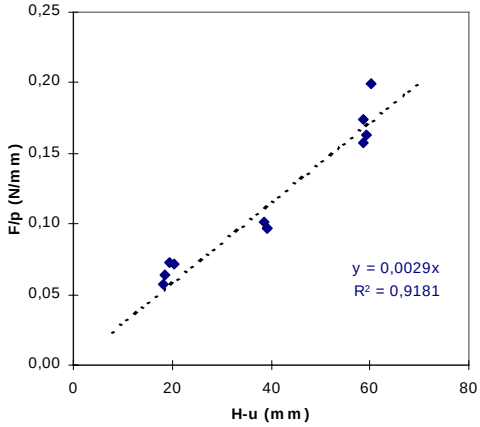


Figure 42 - Interprétation des mesures de push-out pour le couple gypse –pin naturel

Il s'ensuit que l'interprétation en termes de contrainte interfaciale (voir Figure 42) donne un résultat très faible (environ 0,003 MPa), ce qui, d'après le modèle micromécanique présenté au paragraphe I.3.2.2, implique un élancement critique élevé, et très éloigné des dimensions de particules utilisées. On peut donc conclure que ce type de renfort est perfectible, en travaillant sur la contrainte interfaciale.

Le verre a été choisi comme matériau de référence car il n'absorbe pas d'eau, au contraire du bois. Or, la fabrication du matériau et des éprouvettes de push-out implique un séjour dans l'eau liquide ; il est donc légitime de penser que le bois va absorber une partie de cette eau, donc gonfler. La dernière étape de la fabrication consiste en un séchage en étuve, qui va donc occasionner un retrait du bois.

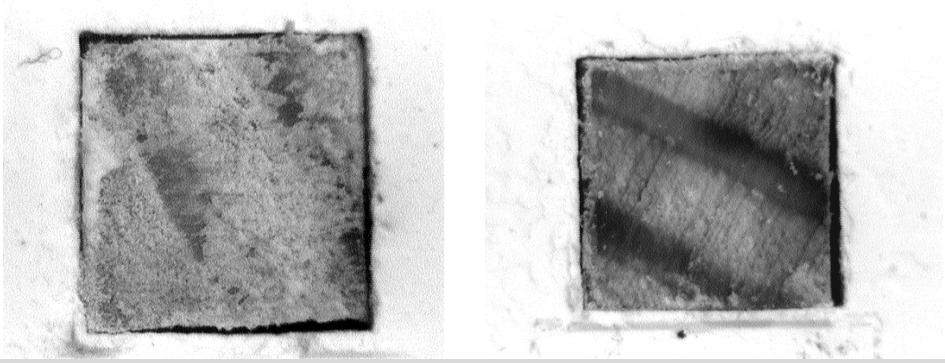


Figure 43 - Apparition d'interstices à l'interface gypse - pin naturel

On observe effectivement l'apparition d'interstices autour des échantillons de bois des éprouvettes de push-out (voir Figure 43). Ce phénomène est destructeur d'interface, et explique la faible valeur de la contrainte interfaciale.

Nous expliquons la formation de ces interstices de la manière suivante :

- Dans une première phase, le bois, le plâtre et l'eau sont mélangés ; le bois absorbe une partie de l'eau de gâchage, donc gonfle librement au sein de la pâte gâchée.

- Ensuite, le matériau durci est démoulé puis laissé à 100% d'humidité relative pendant 24h ; il existe encore une grande quantité d'eau libre, le bois peut encore gonfler, parfois jusqu'à provoquer la fissuration du gypse (voir Figure 44).

- Le matériau est séché à 45°C pendant 48h, le bois se rétracte plus que la matrice gypse, déjà durcie.

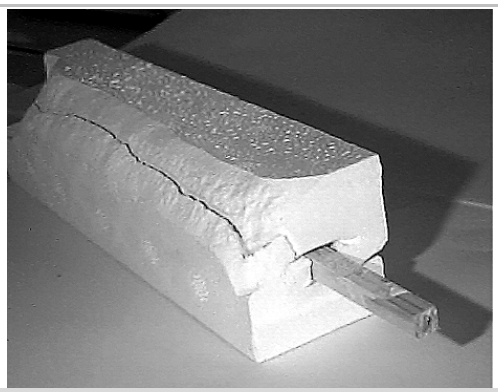


Figure 44 - Fissuration à l'état humide d'une éprouvette de push-out

Il en résulte qu'un bois stabilisé dimensionnellement est moins susceptible de donner lieu à ces décohésions en cours de séchage. Partant de là, la rétification et son paramètre associé, la température de traitement, semble donc être un levier d'action sur la contrainte de cisaillement interfaciale. L'influence de la température de traitement sur ce paramètre fait donc l'objet du paragraphe suivant.

II.5.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT THERMIQUE

II.5.4.1 Essais de push-out pour le pin

Les échantillons de bois ont été préparés à partir de planches traitées à la température considérée, puis réduites à des baguettes de dimensions décrites précédemment (section 7×7mm, longueur variable).

La mesure de la contrainte de cisaillement interfaciale montre clairement (voir Figure 45) l'existence d'une température seuil entre 260 et 280°C au-delà de laquelle τ augmente brusquement (multiplication par un facteur 10 environ par rapport au bois naturel).

Ceci montre donc que la dépendance de τ vis-à-vis du traitement thermique, donc de la stabilité dimensionnelle du bois, n'est pas simplement continue, mais qu'une valeur limite doit être dépassée pour commencer à apercevoir des effets positifs de la stabilisation.

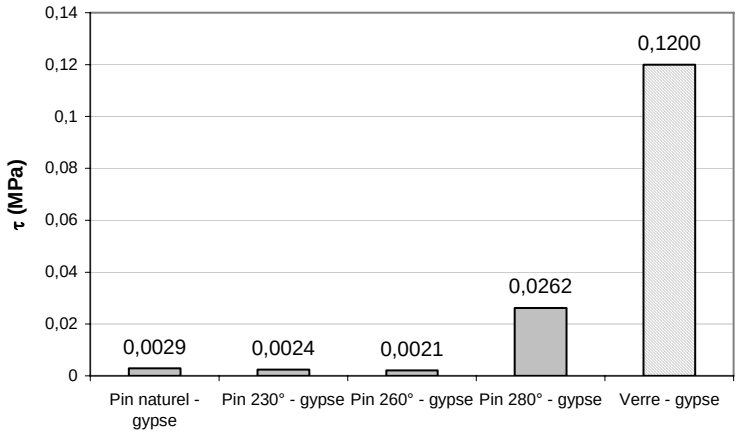


Figure 45 - Mesures de contraintes de cisaillement à l'interface avec le gypse pour diverses températures de traitement du pin

La Figure 46 présente un exemple comparatif (H = 40 mm) de courbes de push-out établies pour le pin naturel et le pin traité à 280°C.

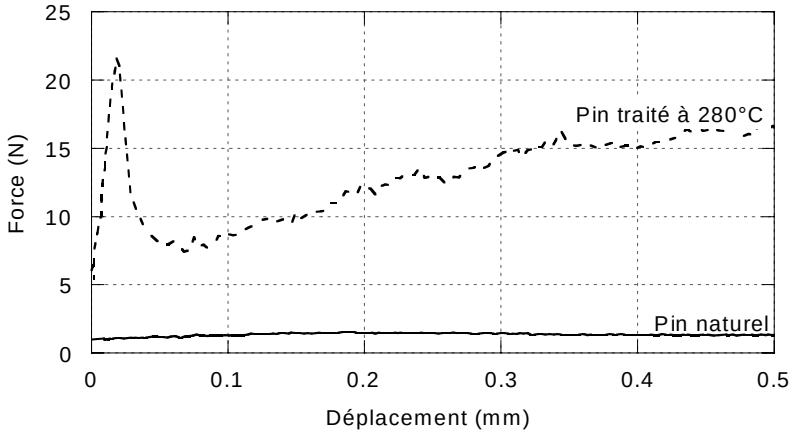


Figure 46 - Essais de push-out comparés sur le pin naturel et traité à 280°C - H = 40 mm

On constate que les efforts à appliquer sur le pin traité à 280°C sont effectivement dix fois supérieurs que dans le cas du pin naturel. On observe de plus un pic au début de l'essai, caractéristique d'une décohésion à l'interface, donc un phénomène comparable au cas gypse – verre. Pour les plus fortes valeurs de H (90 et surtout 140 mm), la décharge s'accompagne d'un bruit sec, venant confirmer cette observation.

L'interprétation des courbes à partir des maxima des pics donne une contrainte interfaciale de l'ordre de 0,026 MPa, soit environ 22% de la valeur obtenue pour le couple gypse – verre.

Ces essais semblent donc confirmer notre hypothèse concernant la formation d'interstices lorsque le bois est peu ou pas stabilisé ; ils montrent de plus que la température de traitement thermique est un levier d'action sur la contrainte interfaciale, avec existence d'une température seuil.

II.5.4.2 Essais de push-out pour le peuplier

La relative difficulté de maîtrise du traitement de rétification à 280°C sous forme de planches nous a obligés à traiter le peuplier sous forme de baguettes dans un four dédié à la rétification de bois fragmenté.

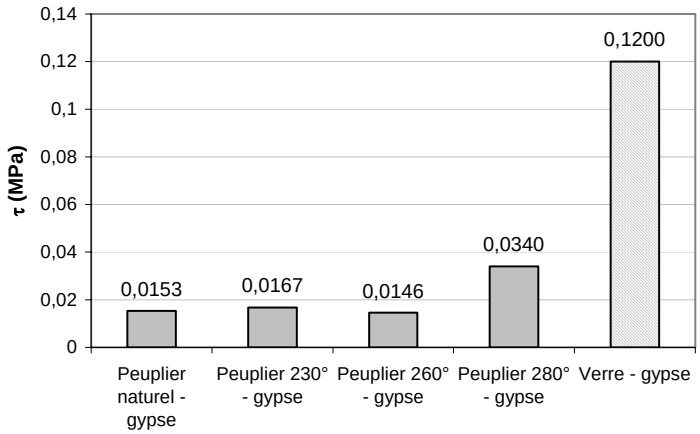


Figure 47 - Mesures de contraintes de cisaillement à l'interface avec le gypse pour diverses températures de traitement du peuplier

Les contraintes de cisaillement obtenues pour le peuplier sont dans l'ensemble supérieures à celles obtenues pour le pin. On observe également ici l'effet de température seuil, dont la valeur semble être du même ordre de celle observée pour le pin. On atteint ici toutefois 0,034 Mpa, soit 28% de la contrainte interfaciale du couple de référence.

De la même manière que pour le couple pin - gypse, les essais à 280°C montrent une décohésion en début d'essai, similaire à celle observée à l'interface avec le verre.

II.5.5 INFLUENCE DES IRREGULARITES DE SURFACE : « ACCROCHAGE MECANIQUE »

II.5.5.1 Principe

Selon l'essence (notamment le peuplier, plus tendre) et le mode de fragmentation choisi (surtout le défibrage), on peut obtenir des fibres très irrégulières, courbes ou présentant des points de défibrage partiel (forme en « Y »). De telles particules vont bénéficier d'un « ancrage » dans la matrice et être sollicitées plus intensément.

Un tel phénomène local peut être pris en compte en supposant que la contrainte interfaciale au voisinage d'une telle particule est supérieure à celle au voisinage d'une particule de géométrie régulière (plus « cylindrique »).

Pour évaluer cette nouvelle contrainte interfaciale, des entailles ont été pratiquées à la scie à ruban dans les bâtonnets de bois. Ces entailles sont espacées d'1cm. Les éprouvettes de push-out ont ensuite été préparées selon la méthode décrite au paragraphe II.5.1.

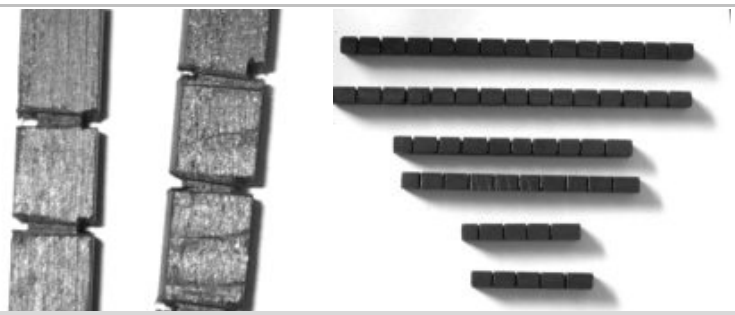
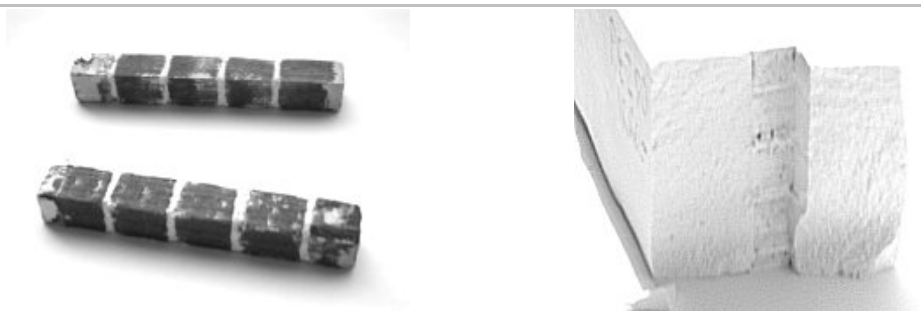


Figure 48 - Irrégularités "modèles" pratiquées à la scie à ruban



(a) (b)

Figure 49 - Après l'essai : (a) échantillon de bois. (b) logement du bois dans l'échantillon de matrice

La pâte de plâtre gâché pénètre dans les interstices et provoque un accrochage destiné à simuler les phénomènes d'ancrages locaux dus à des irrégularités de géométrie dans le cas réel.

II.5.5.2 Résultats expérimentaux

Mesures pour le couple gypse – pin

La Figure 50 montre les valeurs de la contrainte interfaciale obtenues pour des éprouvettes de pin présentant les irrégularités de surface pratiquées selon la méthode décrite ci-dessus.

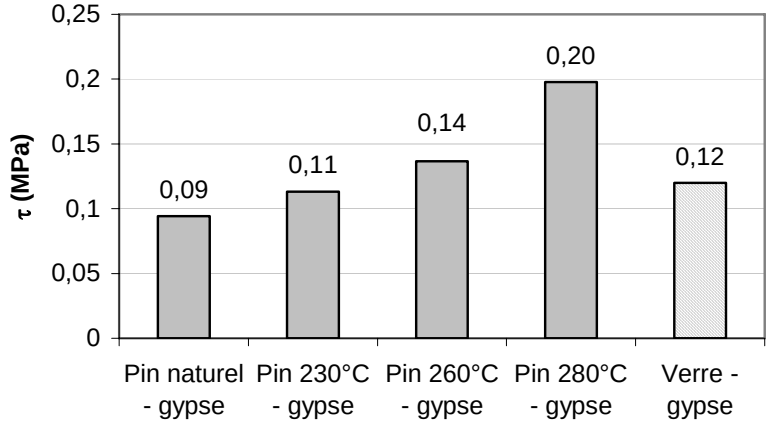


Figure 50 - Influence de la température de rétification sur la contrainte interfaciale entre le gypse et le pin présentant des irrégularités de surface

Les irrégularités de surface entraînent une augmentation très sensible de la contrainte interfaciale. Pour le couple pin naturel – gypse, on mesure une multiplication de τ d'un facteur 30 environ par rapport au pin « lisse ». La contrainte interfaciale augmente avec la température de rétification jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à celle mesurée pour le verre.

Mesures pour le couple gypse – peuplier

De manière similaire à ce que nous avons observé pour le bois « lisse », les mesures obtenues pour le peuplier entaillé sont supérieures à celles du pin entaillé (voir Figure 51).

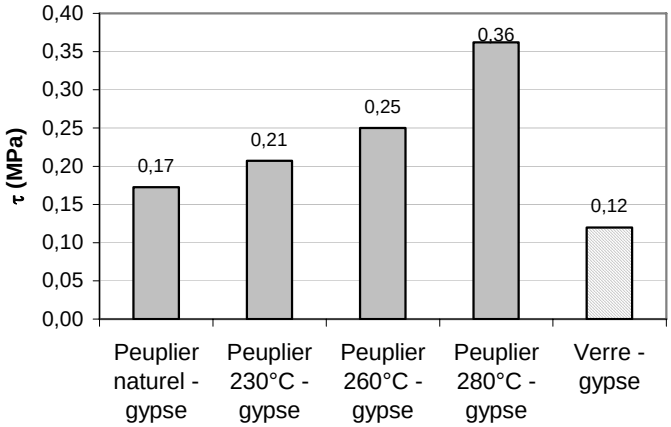


Figure 51 - Influence de la température de rétification sur la contrainte interfaciale entre le gypse et le peuplier présentant des irrégularités de surface

On observe que même le peuplier naturel permet de dépasser la contrainte interfaciale du couple de référence, et qu'on obtient au mieux (peuplier rétifié à 280°C) le triple de celle-ci.

II.5.5.3 Conclusion

Ces essais montrent combien l'irrégularité d'aspect de la fibre est un puissant levier d'action sur la contrainte de cisaillement interfaciale. Conformément à ce qui a été mesuré pour le bois sans irrégularité, la rétification permet d'exacerber cet effet, mais toutefois sans valeur seuil de la température.

Les distinctions par essences sont également valables, puisque les contraintes mesurées pour le peuplier sont supérieures à celles mesurées pour le pin.

Sur la base de ces remarques, on peut prévoir que le peuplier défibré sera le plus efficace comme renfort du gypse.

II.5.6 CONCLUSION SUR LES PROPRIETES D'INTERFACE

Le montage expérimental et la méthode mise en place ont prouvé leur intérêt dans le sens où des différences de comportement très nettes ont pu être observées selon les couples « matrice - fibre » choisis.

Les observations faites sur le verre justifient le choix de ce matériau pour le renfort de liants hydrauliques, notamment du plâtre, du moins sur le plan micromécanique. Bien qu'effectué à relativement grande vitesse (1 mm/min), l'essai permet de distinguer la décohésion à l'interface.

Le bois naturel, quelle que soit l'essence considérée, ne présente pas le même comportement ; une observation minutieuse des éprouvettes a montré que le bois subit un cycle gonflement – séchage lors de la fabrication des éprouvettes, ce qui induit une décohésion avant même l'essai micromécanique.

La rétification, en tant que traitement de stabilisation dimensionnelle du bois se présentait donc comme levier d'action potentiel sur la contrainte de cisaillement à l'interface. En fait, nous avons montré que la température de rétification agissait avec un effet seuil, la température critique se situant entre 260 et 280°C. Dans le meilleur des cas, on atteint environ 10% de la contrainte de cisaillement interfaciale du couple gypse – verre. Notons que le peuplier donne des résultats plus satisfaisants que le pin.

Nous avons pu dégager un levier d'action plus efficace, l'irrégularité de surface de la fibre (comme observé sur le bois défibré), pouvant induire des effets d'ancrage locaux. Il est

alors possible d'observer une tendance pour τ, qui augmente avec la température de traitement. La contrainte de cisaillement de référence est alors dépassée dès une rétification à 230°C. Dans ce cas également, les mesures sont plus élevées pour le peuplier, lequel s'annonce, dans sa morphologie défibrée, comme le candidat le plus prometteur.

II.6 CONCLUSION

Nous avons pu obtenir les caractéristiques principales, à la fois intrinsèques et d'interface avec le gypse, du renfort bois.

L'analyse des extraits aqueux polaires a montré l'existence prépondérante de l'acide acétique, que le bois soit naturel ou rétifié. On note la présence de quelques terpènes pour le pin sylvestre, issus des résines. Le peuplier voit la composition chimique de ses extraits s'enrichir après rétification d'un ensemble de molécules phénoliques provenant du craquage des lignines.

L'établissement des courbes de rétractabilité a montré que les deux essences choisies ne sont pas stabilisées de manière identique par la rétification, le peuplier étant plus sensible à la température de traitement, dans le sens où ses valeurs d'ASE augmentent sensiblement dès 230°C.

Grâce à l'emploi de différentes techniques de fragmentation du bois, nous avons pu préparer trois classes morphologiques distinctes tant en termes d'élancements moyens que de distribution d'élancements. Cela nous permettra d'étudier l'influence de la géométrie de la fibre sur les propriétés du composite.

L'étude de la contrainte de cisaillement à l'interface sur des matériaux modèles nous a permis de mettre en évidence la meilleure compatibilité du peuplier pour le gypse. De plus, la rétification, en stabilisant dimensionnellement le bois, réduit les phénomènes de gonflement puis retrait lors de la préparation du matériau, phénomène destructeur d'interface. La température de rétification se montre donc comme un levier d'action sur la contrainte de cisaillement interfaciale. Nous avons également montré l'importance dans ces phénomènes locaux de l'irrégularité de surface de la fibre, telle que celle constatée sur le bois défibré, qui permet d'atteindre des contraintes au plus égales au triple de celle mesurée pour le couple gypse – verre.

Chapitre III - Influences du bois sur la cinétique d'hydratation du plâtre

III.1 MODES OPERATOIRES

III.1.1 CHOIX DES COMPOSANTS ET DU MATERIEL

La méthode de gâchage est proche de celle utilisée pour la production industrielle de carreaux. Tout d'abord, le rapport E/P est fixé à 0,8, ce qui signifie que le rapport entre la masse de semihydrate et la masse d'eau est constant quelle que soit la quantité de bois introduite dans le mélange.

Ceci peut ne pas représenter une valeur optimale pour les propriétés finales du composite, et mérite sans doute une étude complémentaire, mais l'étude de l'influence de ce paramètre n'est pas inclue dans notre étude

Le semihydrate choisi est un plâtre courant de référence Selecta. Le gâchage est effectué à l'eau courante prélevée au robinet.

Nous avons utilisé des moules métalliques démontables permettant de préparer des éprouvettes prismatiques de dimensions 16×4×4 cm, respectant la norme des tests de flexion quatre points. Chaque moule permet d'obtenir un lot de trois éprouvettes.

Connaissant donc le volume final du composite ($3\times256 = 768$ cm^3), la fraction de ce volume devant être occupée par le bois et les densités des différentes essences traitées ou naturelles, il est possible d'établir la composition massique des mélanges (voir Annexe 2).

III.1.2 PROTOCOLE DE GACHAGE

Le protocole opératoire consiste à verser le plâtre ou le cas échéant, le mélange plâtre - bois dans l'eau de gâchage. Le mélange s'effectue manuellement selon une méthode permettant la reproductibilité de l'agitation.

Une fois la prise terminée, le moule est démonté, les éprouvettes marquées et placées par lots en sacs plastiques étanches pendant 24 h, afin de permettre une hydratation complète avant séchage. Celui-ci se déroule pendant 48 h en étuve à 45°C.

III.2 MESURE DES TEMPS DE PRISE GILMORE

III.2.1 METHODE GILMORE

L'instrument de mesure est un dispositif appelé « aiguille Gilmore » qui consiste en une aiguille de section égale à 2 mm² fixée sur une masse calibrée de 227g. Au cours de la prise, l'extrémité de l'aiguille est posée à la surface de l'éprouvette (voir Figure 52). Si l'aiguille ne laisse plus de trace, la prise est considérée comme terminée.

La masse et la section de l'aiguille Gilmore étant calibrées, on est certain de la reproductibilité de la force appliquée sur l'éprouvette.

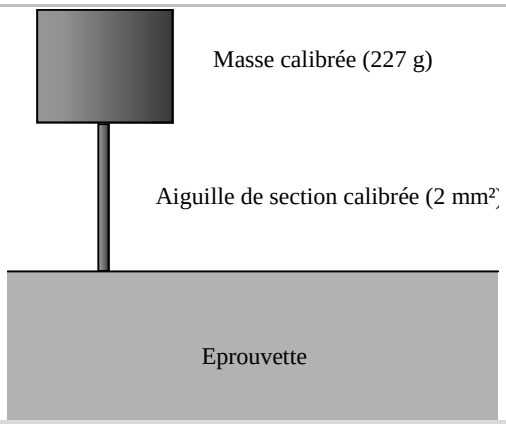


Figure 52 - Principe de la mesure des temps de prise Gilmore

Notons que cette méthode permet d'obtenir des temps de durcissement, intéressants pour la mise en œuvre de carreaux, mais qui ne donnent aucun renseignement sur la cinétique et le mécanisme de la prise.

Les échantillons ont été préparés avec deux classes granulométriques de broyats obtenues par tamisage et dénommées « 1mm » et « 10mm ».

III.2.2 PIN SYLVESTRE

Les courbes présentées ici ont été obtenues à partir de la moyenne et de l'écart - type de 4 temps de prise par combinaison de paramètres (fraction volumique, type de fibre, granulométrie, essence).

La tendance est à la diminution du temps de prise lorsque la fraction volumique en bois augmente ; on atteint des temps aux environs de 40 minutes pour 30% de bois dans le composite.

La composition à 10% en bois naturel sous forme de fibres de 1mm constitue une exception, puisque la prise semble être retardée. La même remarque peut être faite envers la granulométrie 10mm du même bois, bien que les écarts - types empêchent d'être catégorique.

Ce retard de prise à 10% n'est pas observé dans le cas du pin sylvestre rétifié, quelle que soit la granulométrie. Pour ce type de fibres, on constate une diminution plus régulière que pour du bois naturel.

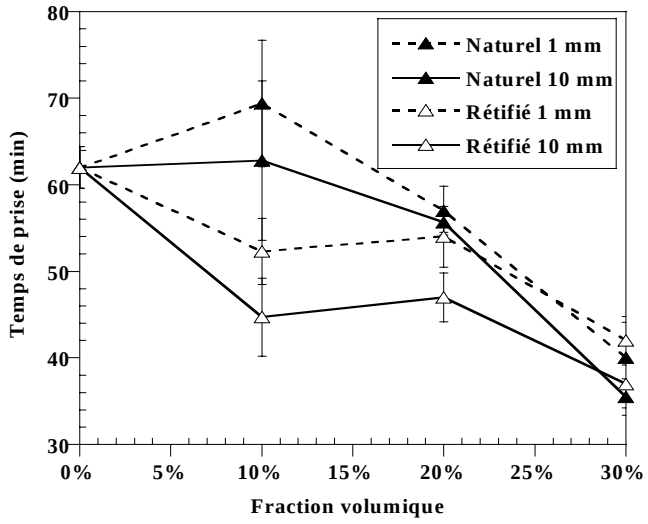


Figure 53 - Temps de prise des composites à base de pin sylvestre

III.2.3 PEUPLIER

Les courbes suivantes ont été établies d'après les mesures de prise Gilmore sur le composite à base de peuplier.

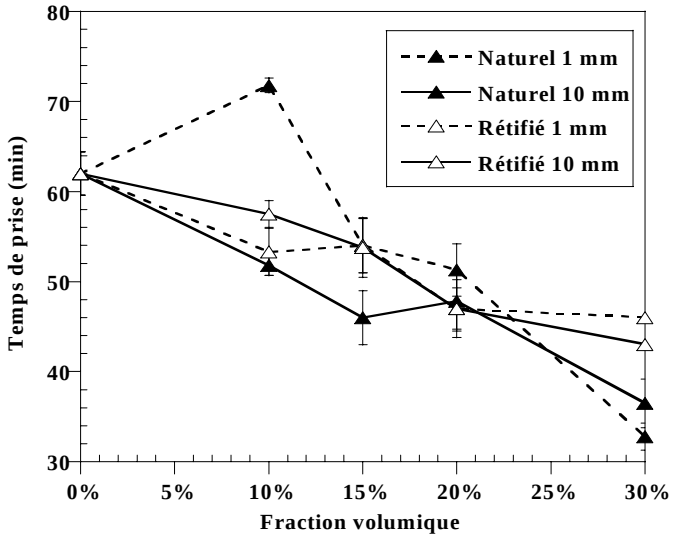


Figure 54 - Temps de prise des composites à base de peuplier

Les observations du pin sylvestre sont ici confirmées pour cette seconde essence. On note la diminution générale du temps de prise (35 minutes pour 30% en particules de peuplier naturel) et le point particulier à 10% de fibres naturelles de 1mm.

Quelle que soit l'essence choisie, on constate une tendance à la diminution du temps de prise Gilmore lorsque la fraction volumique augmente. Toutefois, les fibres naturelles présentent un point particulier à 10%, pour lequel on constate un retard de durcissement. Ce retard n'est pas observé pour les particules de bois rétifié.

On sait par ailleurs que le bois rétifié contient beaucoup moins d'extractibles que le bois naturel, lesquels extractibles sont connus pour interférer avec la prise de liants hydrauliques. Nous avançons l'hypothèse que le système est le siège de deux phénomènes antagonistes dus à la présence des particules de bois :

- *Un effet accélérateur de prise :* d'origine physique, puisque observable pour les deux types et les deux essences de particules. Il peut être lié à l'absorption d'une partie de l'eau de gâchage par le bois, ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité initiale du mélange et de raccourcir les temps de durcissement mesurés.

- *Un effet retardant :* d'origine chimique, dû aux extractibles du bois.

L'effet physique d'accélération du durcissement prendrait alors le pas sur l'effet retardant lorsqu'on augmente la fraction volumique en bois (au-delà de 10%).

Il convient alors de vérifier ces hypothèses en séparant ces différents effets ; dans une première étape, nous étudions l'influence d'extraits aqueux du bois sur la cinétique d'hydratation du semihydrate, en l'absence de particules.

III.3 SUIVI CALORIMETRIQUE DE LA CINETIQUE D'HYDRATATION PAR DES SOLUTIONS AQUEUSES D'EXTRACTIBLES

Devant la pléthore d'articles mentionnant l'extrême « nocivité » des extractibles aqueux du bois sur la prise du ciment et les résultats précédents, il s'agissait de déterminer l'influence des extraits aqueux sur l'hydratation du plâtre et de tenter d'expliquer ces influences en déterminant la nature des molécules mises en jeu.

III.3.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Nous avons utilisé un calorimètre de marque SETARAM, modèle C80. Il s'agit d'un calorimètre différentiel isotherme, à base de fluxmètres semi-conducteurs (voir Figure 55). L'écran thermorégulé permet de travailler de manière isotherme (ici, 25°C). Ce matériel dispose d'un bloc moteur électrique permettant l'agitation de l'échantillon par l'intermédiaire d'une pale.

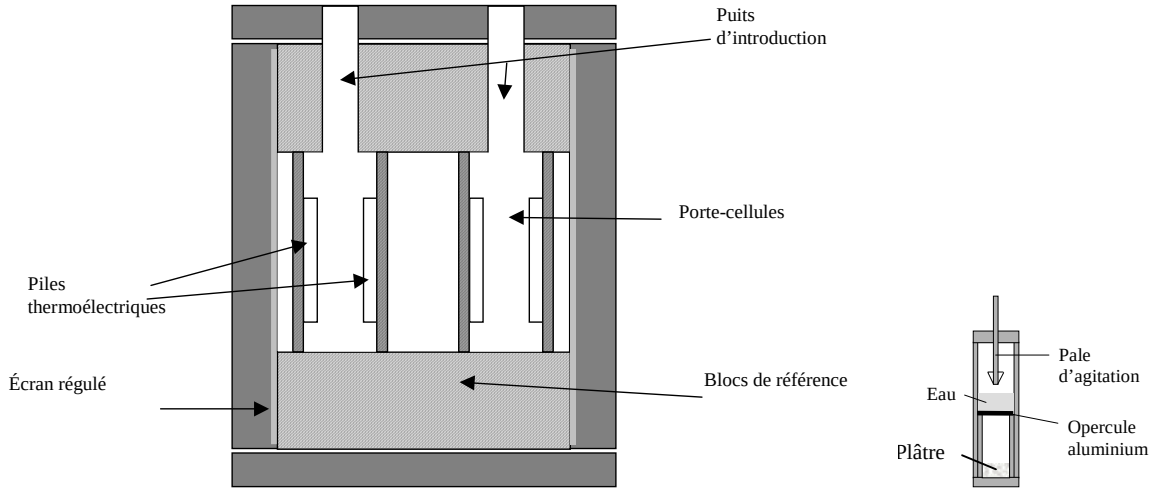


Figure 55 - Schéma du calorimètre

Chaque échantillon est constitué d'une charge de 500 mg de plâtre, introduit dans une cellule à deux compartiments séparés par un disque d'aluminium. Le liquide d'hydratation (eau pure ou extraits aqueux) est situé dans la partie supérieure de la cellule.

L'ensemble est placé dans un des puits d'introduction, puis on attend l'équilibre thermique avant de percer l'opercule à l'aide de la pale d'agitation. Cette dernière est alors reliée au moteur électrique. Chaque mesure a été effectuée à un taux E/P = 1, avec agitation à vitesse moyenne pendant 2 minutes, ce qui permet d'obtenir une reproductibilité optimale.

III.3.2 MESURES CALORIMETRIQUES

III.3.2.1 Influence des extraits aqueux

La Figure 56 présente des exemples d'enregistrements, montrant le pic exothermique d'hydratation pour les extraits de pin sylvestre et de peuplier. La Figure 57 présente les variations de la position du maximum du pic en fonction du rapport bois/eau (B/E). On observe dans tous les cas un retard de la réaction, d'autant plus grand que le rapport B/E augmente.

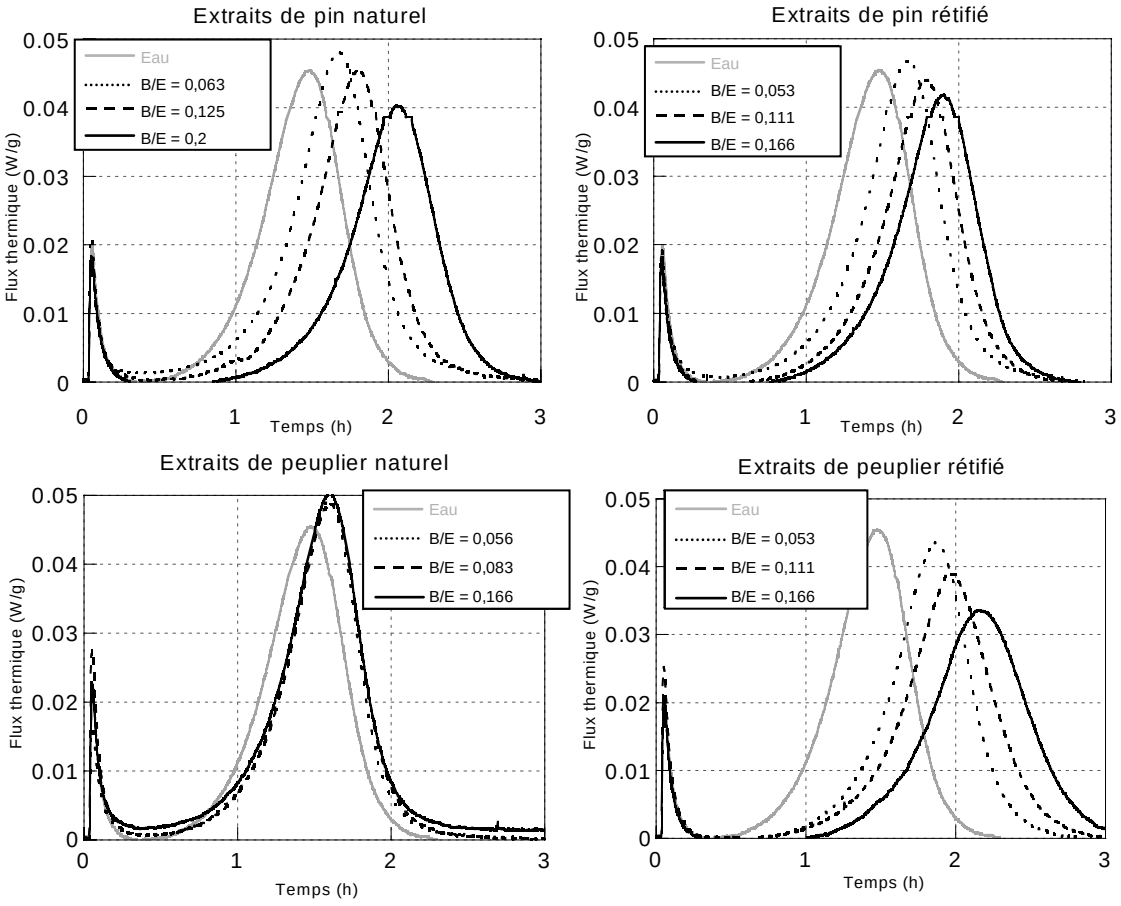


Figure 56 - Suivi des cinétiques d'hydratation pour les différents extraits aqueux

Les influences sont très différentes d'une espèce à l'autre ; les extraits de peuplier naturel occasionnent des retards faibles et peu sensibles à B/E, tandis que les extraits de

peuplier rétifié sont les plus néfastes à la prise. A l'inverse, la rétification du pin sylvestre semble légèrement réduire l'influence de B/E sur les retards.

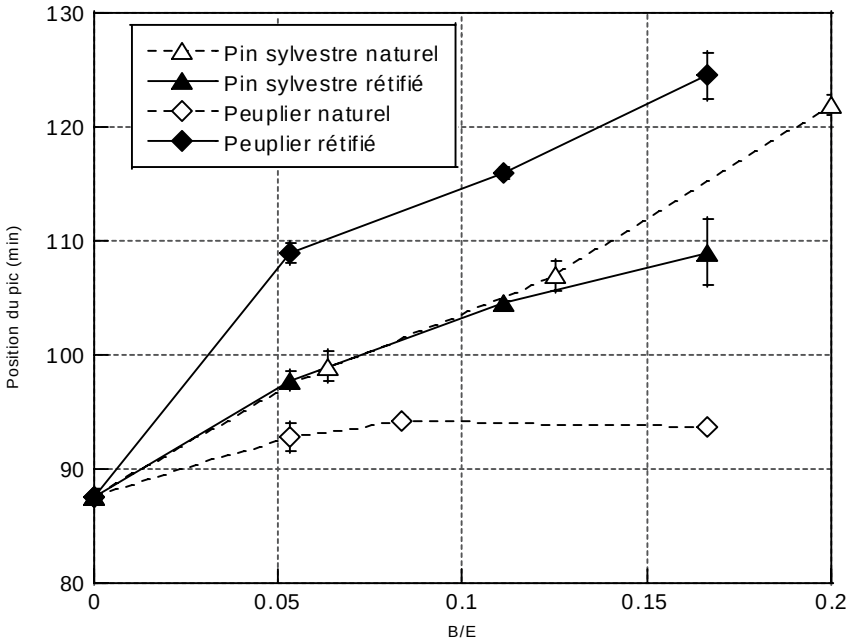


Figure 57 - Positions temporelles des pics d'hydratation en fonction de B/E

III.3.2.2 Influence de l'acide acétique et du pH

Le pH est souvent mis en cause dans les retards de prise, et on trouve de nombreux acides carboxyliques dans les extractibles aqueux, notamment l'acide acétique (voir paragraphe II.2). Nous avons donc systématiquement mesuré le pH des extraits, et effectué des mesures calorimétriques en hydratant le plâtre avec des solutions d'acide acétique. Les résultats sont présentés Figure 58.

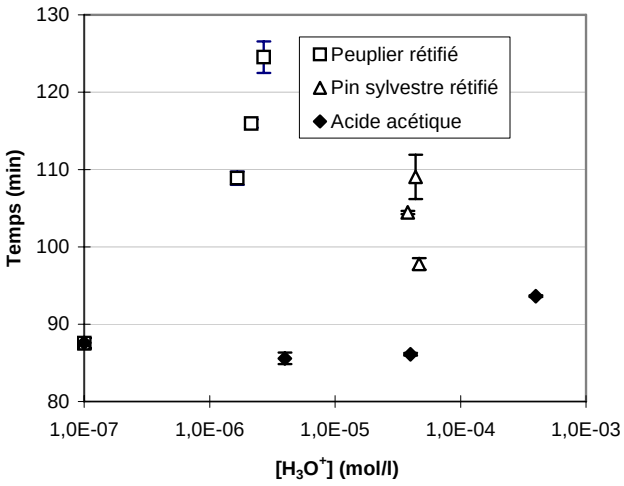


Figure 58 - Comparaison entre les retards obtenus pour les extraits de bois rétifié et des solutions d'acide acétique

Il est difficile d'établir une corrélation directe entre le pH des extraits et les retards de la réaction d'hydratation, surtout pour les extraits de pin sylvestre. De plus, on constate que l'acide acétique n'a qu'un faible caractère de retardateur dans cette plage de pH.

Il semble donc que l'acide acétique n'est pas le seul responsable des retards observés. De plus amples informations sont requises, notamment au sujet des étapes du mécanisme d'hydratation du plâtre pouvant être modifiées par les extractibles. Le suivi conductimétrique de l'hydratation peut apporter des réponses en ce sens.

III.4 SUIVI DE L'HYDRATATION PAR CONDUCTIMETRIE

III.4.1 PRINCIPE

L'hydratation du plâtre met en jeu la mise en solution d'ions calcium et sulfate qui augmentent la conductance de la solution aqueuse. Plus tard, la germination puis la croissance du gypse consomment ces ions en solution pour les intégrer au cristal, ce qui conduit à une diminution de la conductance. La mesure de cette propriété au cours du temps donne donc un suivi cinétique de la réaction. Toutefois, on travaille dans un milieu très dilué (E/P = 20).

Les mesures sont effectuées dans un vase à double paroi de contenance utile égale à 5ml. L'échantillon est maintenu à 25°C grâce à un courant d'eau continu ; un agitateur magnétique permet un brassage efficace au voisinage des plaques de platine de la cellule de conductimétrie.

Le liquide d'hydratation (5 ml) est introduit à l'aide d'une pipette, puis on attend que sa température atteigne 25°C ; le plâtre (250 mg) est ensuite introduit grâce à un entonnoir spécial.

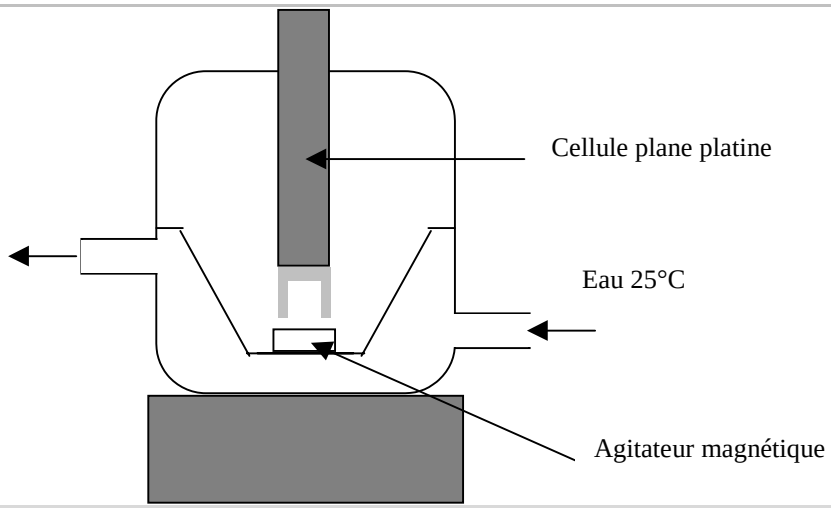


Figure 59 - Schéma du conductimètre

Un système d'acquisition informatique permet d'enregistrer l'évolution de la conductivité du mélange en fonction du temps. Dans le cas du plâtre, les diverses étapes de l'hydratation provoquent une brusque augmentation de conductivité (mise en solution de semihydrate), un plateau vers 6,2 mS/cm (phase de latence), puis une diminution (germination – croissance cristalline, donc consommation d'ions en solution), jusqu'à atteindre un second plateau vers 2,4 mS/cm, correspondant à la solubilité du gypse.

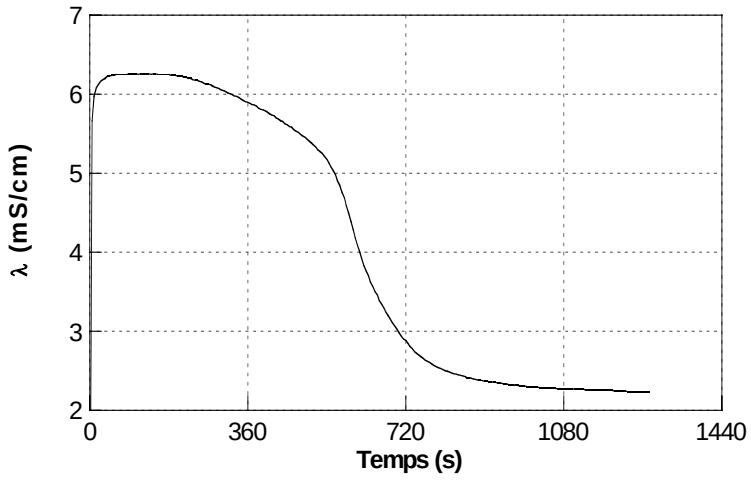


Figure 60 - Enregistrement conductimétrique de la cinétique d'hydratation du plâtre par de l'eau pure

Notons que nous travaillons ici à un taux E/P = 20, très éloigné des conditions réelles de mise en œuvre ; toutefois, ceci permet d'exacerber les influences éventuelles sur la cinétique, et de mettre en lumière certains phénomènes.

III.4.2 INFLUENCE DES ESSENCES ET DE LA RETIFICATION

Les courbes obtenues pour les extraits de peuplier naturel et rétifié sont présentées en Figure 61.

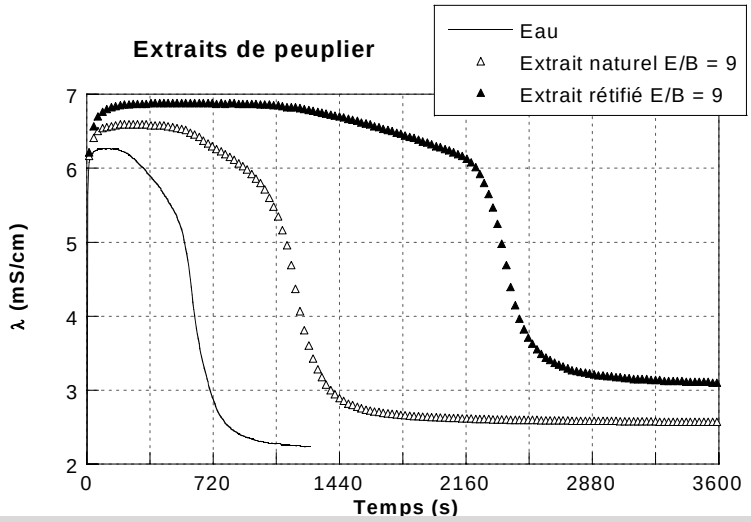


Figure 61 - Enregistrements conductimétriques de la cinétique d'hydratation par des extraits aqueux de peuplier naturel et rétifié

On retrouve les observations faites sur les enregistrements calorimétriques ; l'influence des extraits est beaucoup plus marquée lorsque le peuplier est rétifié. Toutefois, nous pouvons préciser cette influence en remarquant que la pente correspondant à l'étape de germination, juste après le palier de dissolution du semihydrate, décroît lorsque l'on passe de l'eau pure aux extraits de peuplier naturel, puis de peuplier rétifié.

On peut donc en conclure que le peuplier naturel contient des extractibles agissant sur la vitesse de germination du gypse, et que la rétification produit une plus grande quantité de ces agents, ou produit d'autres molécules dont l'influence est plus sensible encore.

La reconstitution précise du mode d'action des extractibles est difficile pour deux raisons :

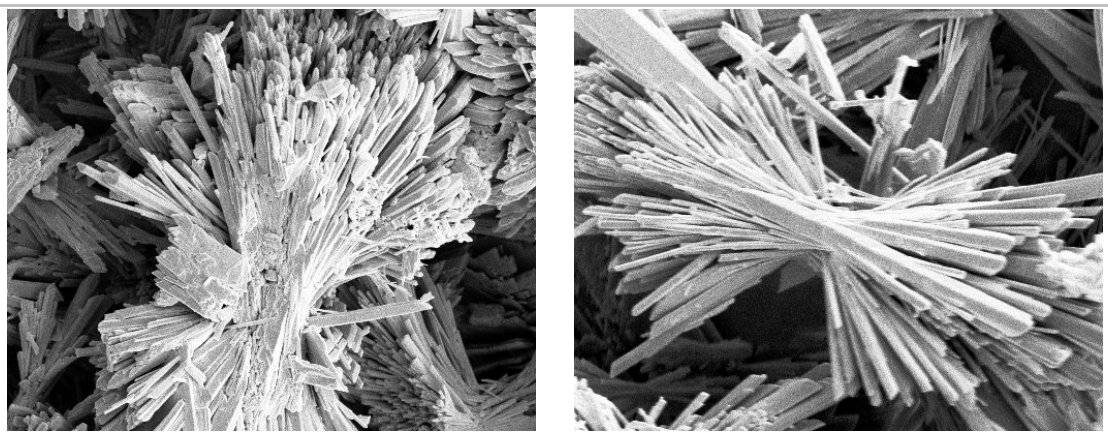
- la composition chimique des extractibles est complexe (voir paragraphe II.2.2.2 Résultats des analyses) ; on sait toutefois qu'elle est modifiée par le traitement thermique, et que celui-ci provoque notamment une production d'acide acétique.

- le mode d'influence d'un composé organique sur l'hydratation du plâtre dépend de la nature de ce composé, qui peut soit modifier les solubilités du semihydrate ou du gypse, soit les cinétiques de dissolution, soit les vitesses de germination, soit les vitesses de croissance cristallines. Nos observations vont dans le sens de la troisième hypothèse.

Lorsque la cinétique de croissance est ralentie, les faciès des cristallites sont très sensiblement modifiés. En effet, l'acicularité des cristaux de gypse provient de grandes différences entre les vitesses de croissance des différentes faces cristallines, les faces à croissance rapide ayant tendance à disparaître.

Si une substance est susceptible de ralentir ces vitesses de croissance (par adsorption sur la face cristalline, par exemple), les cristaux obtenus auront une forme plus massive, avec des faces d'aires comparables.

Une observation au microscope électronique à balayage des échantillons récupérés dans les cellules de calorimétrie montre que la morphologie des cristaux n'est pas sensiblement modifiée (voir Figure 62), et qu'il en est sans doute de même pour les vitesses de croissance cristalline (exemples des extraits les plus concentrés).



(a) (b)

Figure 62 - Observation au MEB d'échantillons de plâtre hydratés avec des extraits aqueux de bois : (a) pin sylvestre naturel et (b) pin sylvestre rétifié

Nous nous sommes donc proposés d'étudier l'influence de solutions d'extractibles seuls, identifiés en chromatographie, de manière à cerner le ou les agents de retard de l'hydratation.

III.4.3 INFLUENCE DE SOLUTIONS AQUEUSES D'EXTRACTIBLES ISOLES

III.4.3.1 Acide acétique

La Figure 63 présente des exemples d'enregistrements relatifs à des solutions aqueuses d'acide acétique de concentrations 1 et 2 g/l.

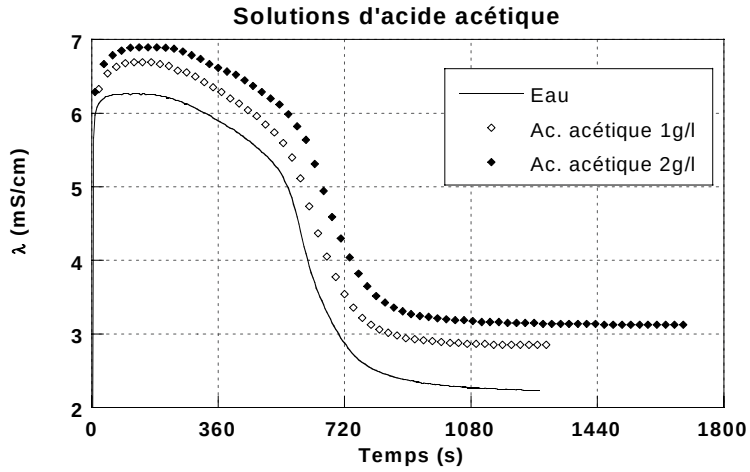


Figure 63 - Influence de solutions aqueuses d'acide acétique

La présence d'acide acétique ne semble pas affecter la durée du palier de conductivité, ni la pente correspondant à la germination du gypse. La valeur atteinte au palier après solubilisation de semihydrate et la valeur en fin d'hydratation, correspondant à la solubilité du gypse, augmentent avec la concentration en acide acétique. L'effet de l'acide acétique semble donc être une augmentation générale de la conductivité de la solution, sans influence sur la cinétique d'hydratation elle-même.

On constate que les formes des courbes ne correspondent pas à celles obtenues pour les extraits eux-mêmes, bien que les concentrations en acide acétique choisies excèdent celles mesurées sur les extraits.

Ceci confirme notre remarque sur les résultats obtenus en calorimétrie, selon laquelle l'influence de l'acide acétique ne rend pas compte à elle seule de celle des extraits aqueux.

III.4.3.2 Phénol

L'influence de solutions aqueuses de phénol de concentrations 1 et 2 g/l a été déterminée. Les courbes correspondantes sont présentées en Figure 64.

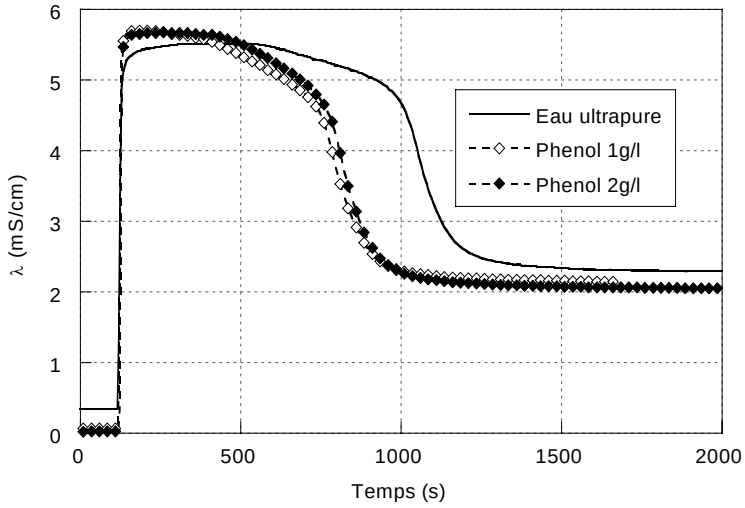


Figure 64 - Influence de solutions aqueuses de phénol

On constate que l'influence du phénol ne semble pas dépendre de sa concentration. On note un léger effet accélérateur, mais on peut également remarquer que la conductance en début d'essai, avant introduction du plâtre, est plus faible pour les solutions de phénol (0,07 mS/cm), que pour l'eau pure (0,34 mS/cm).

Le phénol a donc pour effet de diminuer les conductances mesurées en début et en fin d'expérience, à l'inverse de ce qui a été observé pour l'acide acétique.

III.4.3.3 Composés phénoliques

Ces molécules sont structurées autour d'un squelette phénol substitué de manière variée. La composition de ce mélange est la suivante :

Molécule	Concentration
Vanilline	1 g/l
4-hydroxy 3-méthoxy acétophénone	1 g/l
Guaiacylacétone	1 g/l
Syringol	0,2 g/l

Tableau 7 - Composition de la solution aqueuse de phénoliques

Les mesures sont présentées en Figure 65.

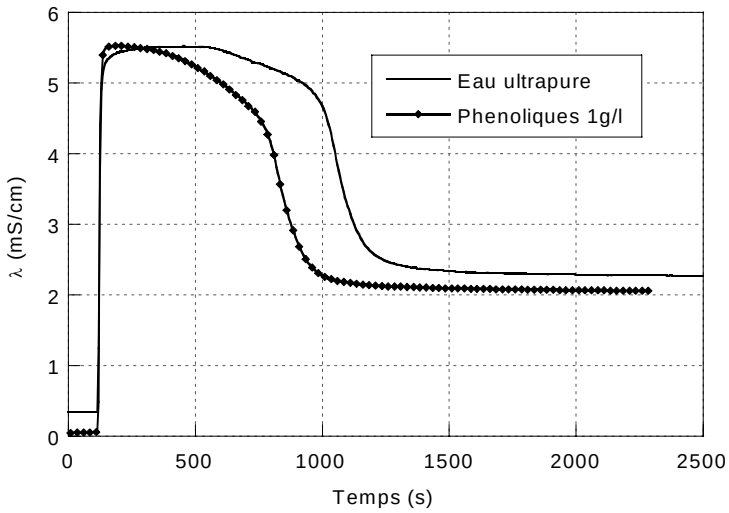


Figure 65 - Influence de solutions aqueuses de molécules phénoliques

On constate que l'effet est comparable à celui du phénol seul, ce qui semble indiquer que les molécules phénoliques ont toutes une influence similaire sur la cinétique.

III.4.3.4 Influence d'un mélange des molécules sélectionnées

Les effets de retard pouvaient être induits par une synergie entre les différentes substances évoquées précédemment ; notamment, l'abaissement du pH dû à la présence d'acide acétique pouvait encore exacerber l'influence de l'une ou l'autre molécule. Nous avons donc préparé deux solutions aqueuses contenant tous les composés cités (acide acétique, phénol et molécules phénoliques) en concentrations de 500 et 1000 ppm. L'influence de ces solutions sur la cinétique d'hydratation est illustrée sur la figure ci-dessous.

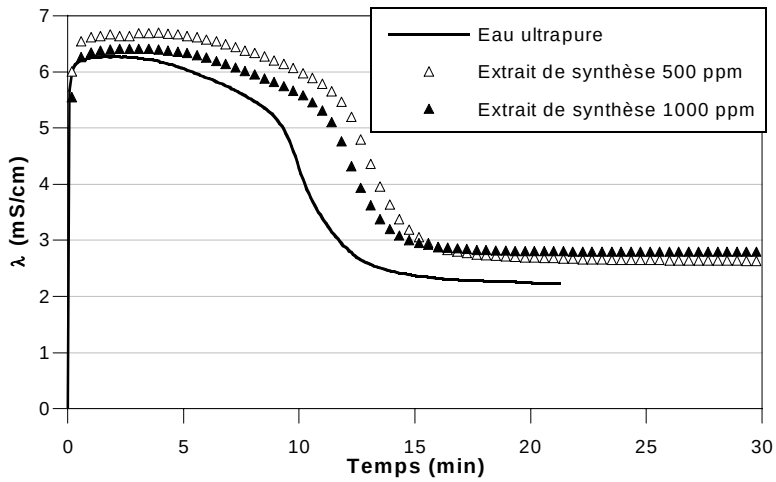


Figure 66 - Influence de solutions d'un mélange des molécules sélectionnées sur les courbes de conductimétrie

On constate que l'effet obtenu semble présenter à la fois les caractéristiques de l'influence de l'acide acétique et de celle des molécules phénoliques. A 500 ppm, l'augmentation des conductances de plateau et le retard qui en résulte rappellent surtout l'effet obtenu avec l'acide acétique seul.

Pour 1000 ppm, le plateau de dissolution du semihydrate se trouve à la même valeur de conductance que pour l'eau pure, ce qui est similaire à l'effet produit par les phénoliques. Toutefois, on observe un léger retard et la conductance au plateau de solubilité du gypse est légèrement supérieure à celle obtenue pour la solution à 500 ppm ; on retrouve là l'influence de l'acide acétique.

Ces essais semblent donc montrer que l'influence des molécules phénoliques prend le pas sur celle de l'acide acétique à fortes concentrations, et ceci est d'autant plus net pendant la phase de latence. On observe donc un léger effet de synergie entre les principales molécules détectées dans les extraits de peuplier rétifié à 230°C ; par contre, les retards observés lors de l'hydratation du plâtre par les extraits aqueux ne semblent pas entièrement dus aux molécules que nous avons détectées en CPG-SM.

III.4.4 Conclusion

Les retards de la phase de germination de la cinétique d'hydratation du semihydrate par des extraits aqueux de bois rétifié à 230°C ne semblent pas être seulement dus à la présence des principaux composants de ces extraits, que nous avions détectés en CPG-SM.

Le mélange de ceux-ci montre un effet hybride, mais il nous a été impossible de simuler les retards obtenus avec l'extrait aqueux.

La modification de la cinétique réactionnelle est donc due à des substances que nous n'avons pas détectées avec le protocole d'analyse que nous avions adopté. La présence de molécules complexes comme les polyphénols, au caractère parfois amphiphile, n'est pas à exclure, d'autant que leur tendance à former des complexes du calcium est connue (voir paragraphe I.2.4.4).

III.5 ETUDE CINETIQUE DE L'HYDRATATION EN PRESENCE DE PARTICULES DE BOIS

III.5.1 PRINCIPE

L'objectif est de reconstituer graduellement les conditions de prise du plâtre lors du mélange avec l'eau et le bois. Nous avons également utilisé la technique de calorimétrie isotherme.

Nous avons utilisé le calorimètre présenté au paragraphe III.3.1, qui permet de mélanger les constituants de l'échantillon à l'aide d'un système comprenant un moteur électrique. Le temps de mélange choisi est de 2 minutes, à vitesse intermédiaire (15 tours/min).

Nous avons utilisé deux types de particules de bois de peuplier rétifié ; d'une part des particules lavées à l'eau pure sous agitation pendant 1 heure, et d'autre part des particules non lavées.

Les extraits aqueux obtenus lors du lavage ont également servi à des mesures comparatives sur le même matériel.

III.5.2 RESULTATS

La Figure 67 présente l'influence des divers types de particules sur les positions temporelles des pics exothermiques d'hydratation. La fraction volumique en bois a été fixée à 20% et chaque type d'essai a fait l'objet de 3 mesures.

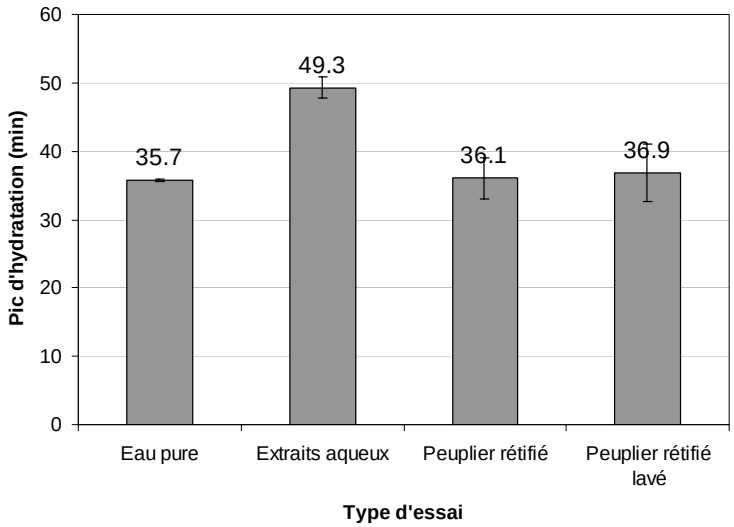


Figure 67 - Influence du bois sur les positions des pics exothermiques d'hydratation du plâtre

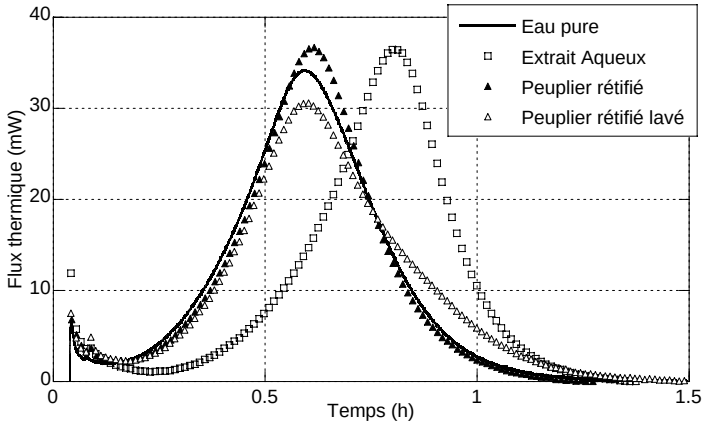


Figure 68 - Exemples d'enregistrements calorimétriques en présence de bois

La Figure 68 présente quant à elle des exemples les plus représentatifs des enregistrements obtenus, comparés au retard d'hydratation pour les extraits aqueux. On remarque par contre que la présence des particules de bois n'affecte que peu la cinétique d'hydratation, tant pour les particules lavées que pour les particules normales. Tout du moins, s'il y a perturbation, elle n'est pas mesurable dans la masse de l'échantillon (500 mg de plâtre plus 500 mg d'eau).

Sachant que la préparation des extraits s'effectue dans des conditions idéales vis-à-vis de la diffusion (sous agitation dans de l'eau ultrapure), on peut supposer que la diffusion des extractibles est plus lente dans la pâte gâchée. On peut néanmoins avancer que la perturbation des cinétiques d'hydratation peut avoir lieu au voisinage des particules de bois.

La question de la modification des faciès cristallins, donc des propriétés mécaniques du gypse à l'interface, par les extractibles reste ouverte.

III.5.3 Essais de flexion quatre points sur du gypse hydrate par des extraits aqueux

Lorsqu'un adjuvant induit des ralentissements de certaines étapes de la cinétique d'hydratation du plâtre, en particulier lorsqu'il ralentit la cristallisation du gypse en s'adsorbant sur des faces de croissance cristalline préférentielles, le gypse forme des cristaux quasiment sphériques, au lieu des aiguilles observées habituellement.

Or la résistance mécanique du gypse provient de l'enchevêtrement de ces aiguilles rassemblées en paquets et de la cohésion de ces mêmes paquets. Si ce faciès cristallin est

éliminé au profit d'un faciès plus régulier, les contacts plan / plan qui en résultent donneront une diminution des contraintes de rupture du gypse.

Nous avons donc préparé des éprouvettes de flexion quatre points comme décrit au paragraphe IV.1.2, en hydratant le plâtre avec des extraits aqueux de peuplier rétifié de concentration variable.

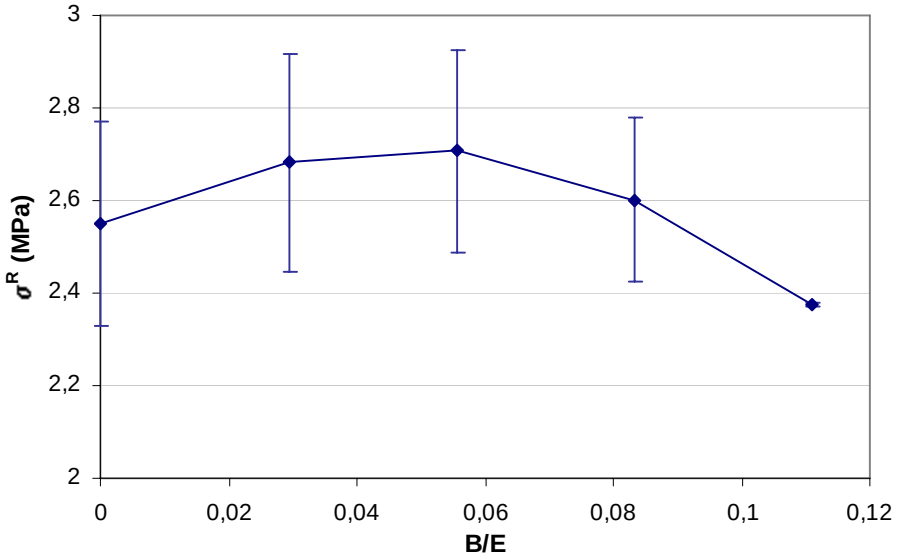


Figure 69 - Influence de la concentration d'extraits aqueux de peuplier rétifié sur la contrainte de rupture du gypse

La Figure 69 montre que la contrainte de rupture du gypse ne subit pas de modifications particulières. Il semble donc que les extraits aqueux de peuplier rétifié, qui provoquent les plus forts retards, ne modifient pas les mécanismes élémentaires de la résistance mécanique du gypse, donc les faciès de cristallisation, ce qui corrobore les conclusions de l'observation des cristallites au microscope électronique à balayage.

S'il y a donc diffusion d'extractibles au voisinage des particules de bois, ce n'est pas au détriment des propriétés mécaniques locales du gypse, au voisinage du bois.

III.6 CONCLUSION

L'étude des temps de prise des composites a montré l'extrême complexité de l'influence du bois sur la prise (au sens générique) de la matrice plâtre, à la fois sur le durcissement et sur la cinétique d'hydratation. Les mesures de prise par la méthode Gilmore sont à considérer avec précaution, puisqu'il s'agit d'une méthode par empreinte dans une pâte

en train de durcir, qui dans notre cas contient des particules solides. Ceci peut être une source d'erreurs de mesure. Néanmoins, ces premiers résultats nous ont orienté vers une étude plus précise des cinétiques d'hydratation par calorimétrie.

Il a été établi par cette méthode que les extraits aqueux de bois ont d'une manière générale **un effet retardateur sur les cinétiques d'hydratation**. L'analyse de ceux-ci a montré une diversité des extractibles qui dépend de l'essence et de la rétification du bois. D'une manière générale, on trouve dans des proportions variables de l'acide acétique dans tous les extraits. Mais les essais de conductimétrie et de calorimétrie ont montré que cette molécule n'est pas à elle seule responsable des retards.

La classe des dérivés phénoliques, y compris le phénol, présents surtout dans les extraits de peuplier rétifié, montrent un effet légèrement accélérateur de la cinétique ; on note surtout l'abaissement de la conductance initiale, avant introduction du plâtre, qui semble indiquer une certaine interaction avec des ions en solution.

Nous avons également montré un léger effet de synergie entre les molécules citées lorsqu'une solution d'un mélange de celles-ci est utilisé. Cela se traduit par des **retards qui restent toutefois bien inférieurs à ceux obtenus avec les extraits aqueux**.

Des essais de calorimétrie isotherme sur le mélange plâtre - bois ne montrent pas ce retard de prise ; cette méthode donnant des mesures sur une masse d'échantillon d'environ 1g, nous avons conclu que **s'il y a retard de la cinétique d'hydratation, c'est dans un petit volume confiné au voisinage du bois**.

Nous avons pu vérifier par ailleurs que dans cette hypothèse, **les propriétés mécaniques du gypse ne sont pas affectées**, ce qui rejoint nos conclusions quant au faciès cristallin et aux propriétés d'interface pour lesquelles le peuplier rétifié présente un intérêt certain.

La détermination des molécules responsables des retards de prise reste à effectuer. Nous avons montré que les molécules les plus légères couramment rencontrées dans les extraits de bois n'ont pas d'effet comparable à celui des extraits eux-mêmes. La voie des polyphénols sera à explorer.

Chapitre IV - Propriétés mécaniques du composite gypse-bois

IV.1 MODES OPERATOIRES

IV.1.1 PROTOCOLE DE PREPARATION DES PARTICULES

Le Centre SPIN dispose d'une installation pilote sous la forme d'un four rotatif dédié au traitement de bois fragmenté. Il comprend toutes les possibilités offertes par le four pilote pour bois massif, surtout le balayage d'un courant d'azote et le pilotage et l'acquisition de données informatiques.

Il s'agit également d'un procédé discontinu, ce qui est son principal défaut ; la charge de bois étant égale à environ 1kg, selon la morphologie, la production de grandes quantités peut être délicate. En comptant les temps de refroidissement, décharge, puis recharge et le temps de nettoyage en fin de journée, la production quotidienne s'élève à 3kg environ.

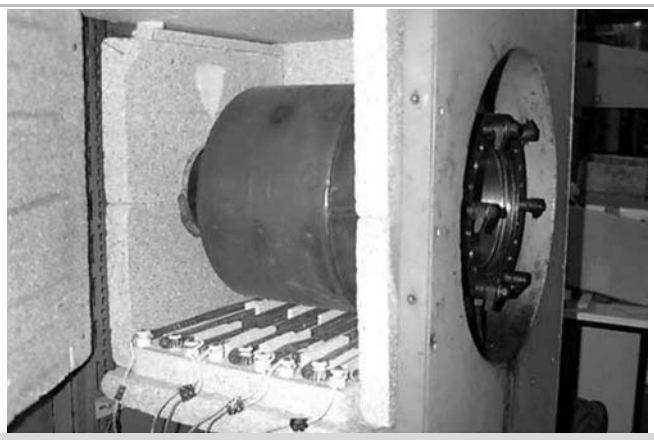


Figure 70 - Four rotatif

La Figure 70 montre un cliché de ce four, sur lequel on distingue l'orifice de chargement (à droite), fermé hermétiquement lors du traitement par une trappe acceptant

l'arrivée d'azote. A gauche, dans le volume calorifugé, on peut voir le corps de four surplombant une série de résistances chauffantes commandées par un régulateur, lui-même programmé par l'intermédiaire d'un logiciel dédié.

Les gaz en sortie du four traversent un condenseur à réfrigérant, et les produits sont récupérés sous forme liquide à des fins d'analyse éventuelle. Les incondensables traversent ensuite un bulleur et sont évacués à l'extérieur de l'atelier.

IV.1.2 TEST DE FLEXION QUATRE POINTS

Après la phase de séchage en étuve (45°C pendant au moins 48 h), les éprouvettes sont refroidies à l'ambiante (23°C) dans des sacs étanches. Elles sont ensuite mesurées et pesées, puis placées sur le dispositif de flexion.

Les mesures ont été effectuées sur une presse RKM (société Escoffier), programmable en flexion, traction et compression, avec acquisition informatique. Les déformations en flexion sont mesurées à l'aide d'un palpeur LVDT, les forces sont enregistrées au moyen d'une cellule d'un calibre de 10 kN.

Chaque éprouvette est ensuite placée sur le support (voir Figure 71) de manière à ce que sa face supérieure (relativement au gâchage), assez irrégulière pour le composite, soit orientée face à l'opérateur.

Grâce à des capteurs de force et de déplacement, le logiciel de pilotage et d'acquisition se charge d'enregistrer les variations de la force appliquée et de la déformation de l'éprouvette au cours de l'essai.

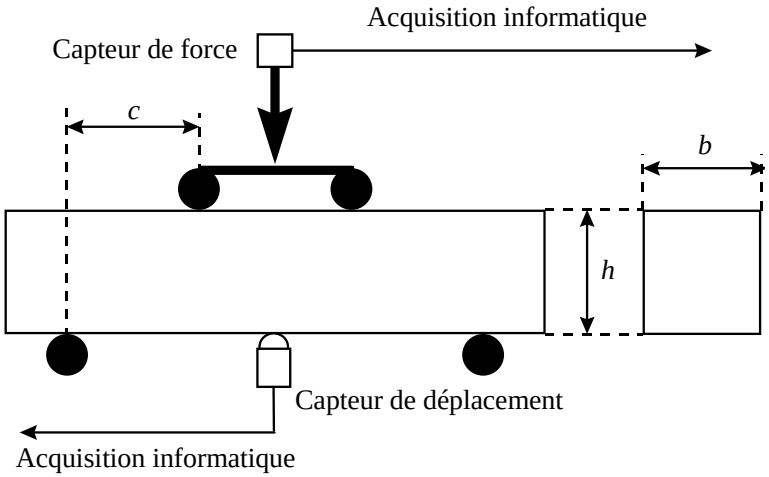


Figure 71 - Principe des essais de flexion quatre points

La Figure 72 illustre l'allure générale d'un diagramme obtenu lors d'une expérience. On distingue deux domaines principaux de comportement :

Domaine élastique : une relation linéaire relie la déformation ε à la contrainte appliquée σ : $\sigma = E \cdot \varepsilon$,où E est le module d'élasticité du matériau. Si la contrainte est relaxée dans ce domaine, l'éprouvette retrouve sa forme initiale.

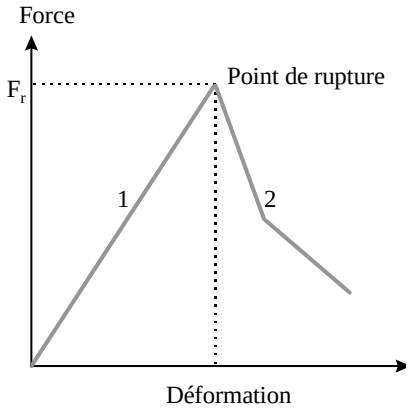


Figure 72 - Exemple d'enregistrement en flexion

Domaine pseudo-plastique : dans cette zone, les déformations acquises sont définitives. Les informations observées ici sont relatives à la propagation de la fracture qui est apparue au point de rupture.

Il est ensuite possible de calculer la contrainte à la rupture σ_r d'après la mesure de la force F_r :

$$\sigma_r = \frac{3F_r c}{bh^2}$$

Remarquons que dans le cas du plâtre, matériau purement élastique, on observe une rupture catastrophique, une propagation instantanée de la fissure, de sorte que la zone 2 du diagramme n'apparaît pas.

IV.2 CARACTERISTIQUES MECANIQUES DU COMPOSITE BOIS NATUREL-PLATRE

IV.2.1 ALLURE DES DIAGRAMMES DE FLEXION

La simple allure de ces diagrammes permet de vérifier la **modification de la réponse du matériau (voir Figure 73)**. On peut observer le comportement élastique du gypse (courbe

continue), qui donne une rupture nette de l'éprouvette. Le composite bois-plâtre, quelle que soit l'essence ou le type de fibres, présente une zone plastique au-delà du point de rupture.

Précisons qu'il est possible de poursuivre l'expérience jusqu'à des déformations de l'ordre de 4 mm sans atteindre la rupture des éprouvettes de composite.

Nous vérifions donc ici que les composites à base de gypse et de particules de bois présentent un comportement ductile, résistant à la propagation des fissures au-delà de leur apparition.

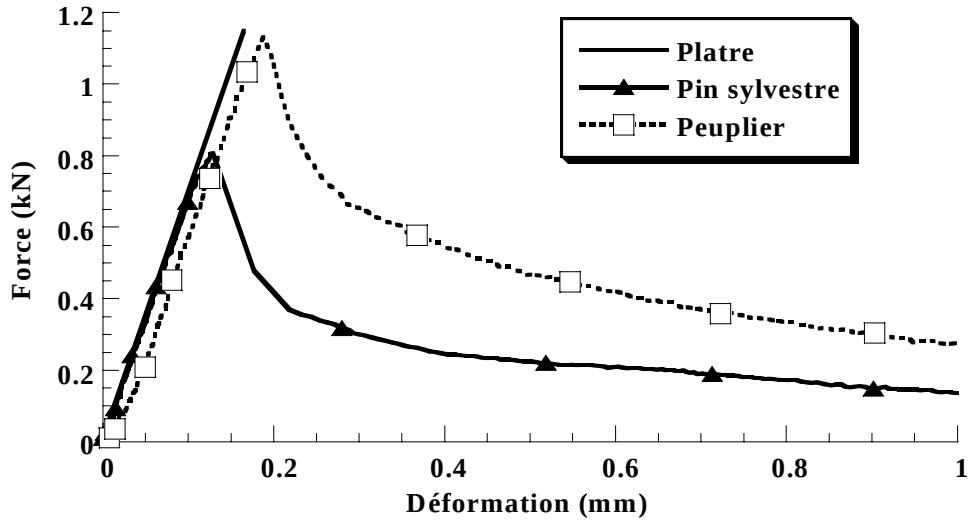


Figure 73 - Exemples de diagrammes obtenus

Certains auteurs introduisent des paramètres calculés à partir de l'aire sous-tendue par les courbes de flexion à partir du point de rupture, comme l'énergie ou travail de rupture (l'aire elle-même). Ceci permet d'évaluer qualitativement la résistance développée par le matériau pour contrer la propagation de la fissure.

La Figure 73 présente les diagrammes obtenus pour 20% en fibres naturelles de pin et de peuplier. Les aires des courbes semblent montrer que les broyats de peuplier permettent d'obtenir un travail de rupture plus élevé, donc une meilleure résistance à la fissuration.

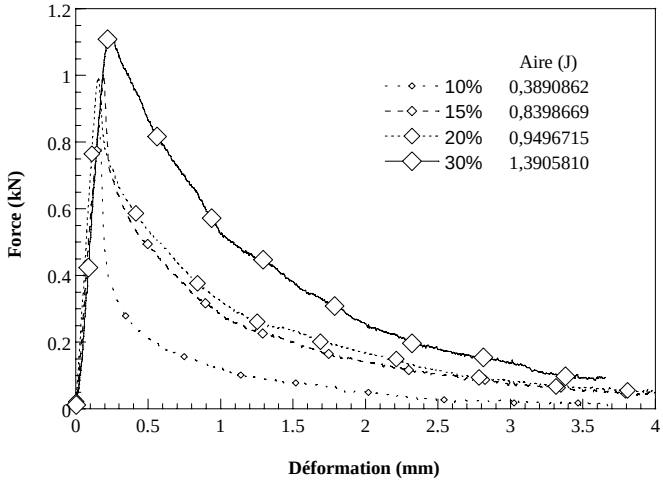


Figure 74 - Influence de la fraction volumique sur l'allure des diagrammes

Il est également intéressant d'observer que le travail de rupture (défini ci-dessus) augmente avec la fraction volumique en particules de bois, comme le montre la Figure 74. Le calcul des aires montre que l'on obtient une certaine efficacité à partir de 15% en fibres.

IV.2.2 CONTRAINTE DE RUPTURE

Les variations de la contrainte de rupture avec la fraction volumique en pin naturel présentent un minimum vers 15%, pour remonter ensuite à environ 1,7 MPa pour 20%. Sur cette plage de fractions volumiques, tous les composites de pin naturel broyé ont des contraintes de rupture inférieures à celle de la matrice gypse pure.

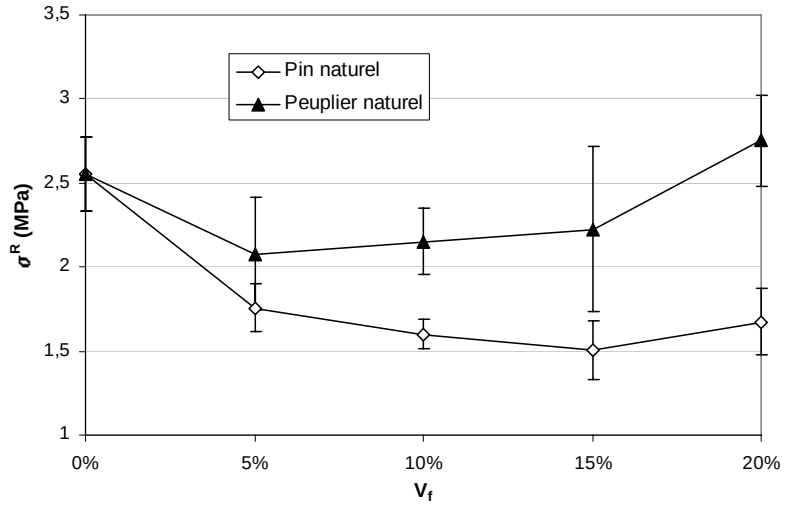


Figure 75 - Evolution de contraintes de rupture avec la fraction volumique - influence de l'essence

Ces résultats montrent que l'incorporation de pin sylvestre dans le plâtre provoque une **diminution de la résistance du matériau aux sollicitations en flexion**. On note une nette différence avec les courbes obtenues pour le peuplier. Pour des fractions volumiques supérieures à 10%, l'incorporation de peuplier permet d'atteindre des résistances mécaniques équivalentes, voire supérieures, à celles de la matrice gypse pure. Toutefois, pour une fraction volumique de 10%, la contrainte à la rupture passe également par un minimum.

D'une manière générale, on peut conclure que l'on n'obtient pas l'effet de renfort composite attendu.

IV.2.3 DISCUSSION

On constate que les résistances mécaniques ne sont pas améliorées de manière flagrante lorsqu'on augmente la fraction volumique en particules de bois ; ceci semble indiquer que le transfert de charges entre le renfort bois et la matrice gypse n'est pas parfait.

Il est probable que le phénomène à l'origine de ce fait est le retrait du bois observé lors des essais de push-out (voir paragraphe II.5.3).

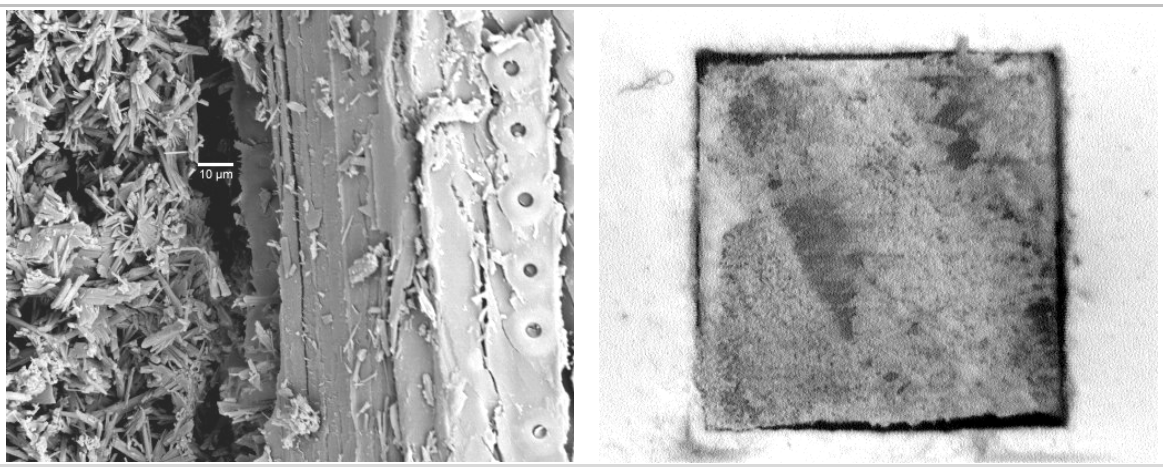


Figure 76 - Perte de contact entre la matrice et le renfort – cas du pin sylvestre rétifié

Une observation au microscope électronique à balayage (voir Figure 76) montre que dans le composite, le contact entre les particules de bois et la matrice est imparfait, **il est même possible d'observer des interstices de l'ordre de 10 µm**. Ces mêmes interstices sont visibles à l'œil nu sur des échantillons de taille « macroscopique » destinés aux essais de push-out (12×10 mm de champ pour le cliché de droite).

Ce phénomène est destructeur d'interface, et il intervient lors de la fabrication du matériau, et plus particulièrement lors du séchage ; le bois subit alors un retrait volumique.

Or, la théorie des matériaux composites montre que l'interface entre la fibre et la matrice est un paramètre essentiel pour maîtriser les propriétés finales du matériau (voir I.3.2.2).

Il apparaît donc que la rétification, en tant que stabilisation dimensionnelle du bois montre ici un intérêt certain, démontré par les mesures de contrainte de cisaillement interfaciale.

On peut ajouter une autre explication à ces variations non monotones des contraintes de rupture en fonction de la fraction volumique. Elle provient de l'analyse même des phénomènes ayant lieu lors de la rupture. Aveston et al **[2]** introduisent la notion de fraction volumique critique qui délimite deux domaines de comportement à la rupture.

Les auteurs se placent dans le cas d'un composite unidirectionnel sollicité en tension. Lorsque les fibres ont la plus forte déformation à la rupture, le régime de rupture en tension passe de la fissuration unique à la fissuration multiple dès lors que :

$\sigma_f^R V_f > \sigma_m^R (1 - V_f) + \sigma_f' V_f$ où σ_f^R et σ_m^R sont les contraintes de rupture respectives de la fibre et de la matrice, V_f la fraction volumique.

σ'_f est la contrainte à appliquer aux fibres pour leur donner une déformation égale à celle de la matrice lors de sa rupture. La fraction volumique critique est définie de la manière suivante :

$$\sigma_f^R V_f^c = \sigma_m^R (1 - V_f^c) + \sigma_f' V_f^c \qquad \text{soit} \qquad V_f^c = \frac{\sigma_m^c}{\sigma_m^R + \sigma_f^R - \sigma_f'}$$

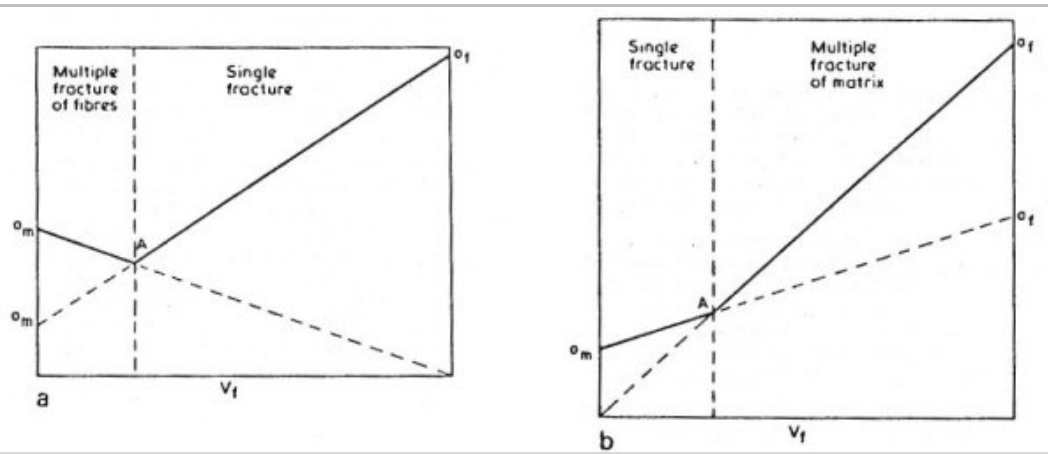


Figure 77 - Régimes de rupture et fractions volumiques critiques - (a) : fibre fragile, matrice ductile ; (b) : fibre ductile, matrice fragile

La Figure 77 montre que ceci résulte en une modification de la pente de la droite correspondant à la loi linéaire donnant la contrainte de rupture du composite en fonction de la fraction volumique. Cette forme de courbe est à rapprocher de nos résultats, bien que nous ayons travaillé en flexion, et sur un composite par nature non - unidirectionnel.

Il est très probable que les deux effets se cumulent, la décohésion contribuant à « creuser » le minimum de contraintes au voisinage de la fraction volumique critique.

IV.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT THERMIQUE

IV.3.1 CAS DU COUPLE GYPSE - BROYATS DE PIN ET DE PEUPLIER

Les mesures obtenues pour les composites de peuplier sont présentées sur la Figure 78. On observe une variation complexe avec la fraction volumique, assez semblable à celle observée sur les variations dimensionnelles du matériau.

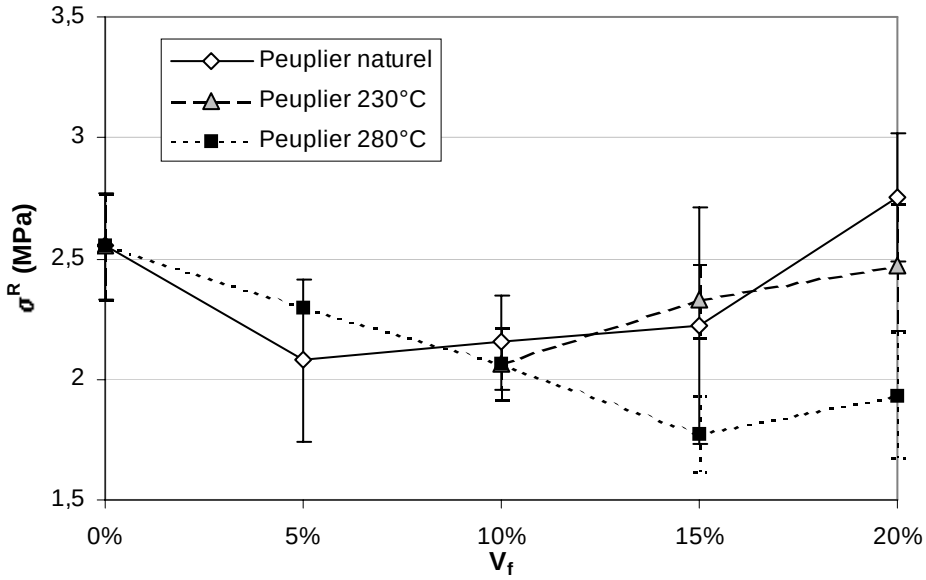


Figure 78 - Influence de la température de traitement thermique sur la contrainte de rupture des composites contenant du peuplier broyé

En effet, l'introduction de peuplier naturel induit une diminution de la contrainte de rupture pour une fraction volumique de 5%, puis une augmentation pour la gamme 10 – 20 %. Pour cette dernière fraction volumique, on obtient une contrainte de rupture légèrement supérieure à celle du gypse pur.

On peut faire les mêmes remarques pour les deux températures de traitement étudiées, à ceci près que le minimum semble se décaler vers les plus fortes fractions volumiques lorsque la température augmente. Ceci est à rapprocher de la diminution de la résistance mécanique du bois lorsque le traitement devient plus violent.

En effet, la diminution de la résistance des fibres tend à faire augmenter la fraction volumique critique que nous avons définie au paragraphe précédent, et ceci est tout à fait cohérent avec le déplacement du minimum que nous observons.

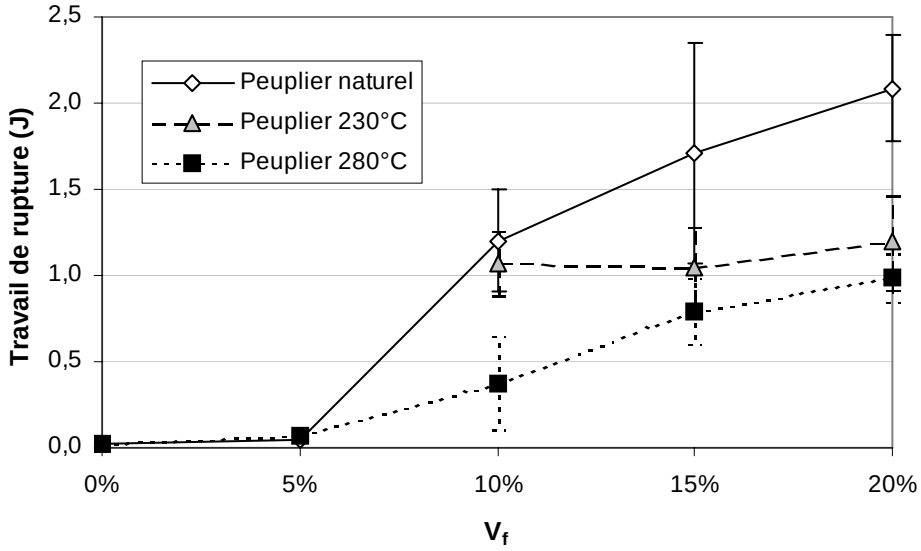


Figure 79 - Influence de la température de traitement sur le travail de rupture des composites contenant du peuplier broyé

L'interprétation des aires des courbes charge – déformation sous la forme du travail de rupture (voir Figure 79) montre l'effet néfaste de la rétification, puisqu'à fraction volumique fixée, ce travail diminue lorsque la température de traitement augmente.

Il semble donc que la diminution des résistances mécaniques du bois l'emporte sur l'amélioration du transfert de charges due à l'augmentation de la contrainte de cisaillement interfaciale observée au paragraphe II.5.4.2, à la fois en jouant sur les valeurs mesurées elles-mêmes et en augmentant la fraction volumique critique.

IV.3.2 CAS DU COUPLE GYPSE - HETRE PYROLYSE A 385°C

Dans le cadre d'une autre étude, le centre SPIN s'intéresse à la pyrolyse du bois fragmenté (sciures, particules, broyats), dans un but de valorisation des effluents émis lors de cette opération. A cette température, la cellulose est elle-même dégradée, de sorte que les

particules obtenues sont très fragiles et supportent assez mal une manipulation prolongée. En d'autres termes, leur contrainte de rupture est fortement diminuée par le traitement.

Le matériau obtenu à partir de ces broyats mélangés au plâtre n'a été testé qu'en flexion quatre points ; un exemple est présenté en Figure 80.

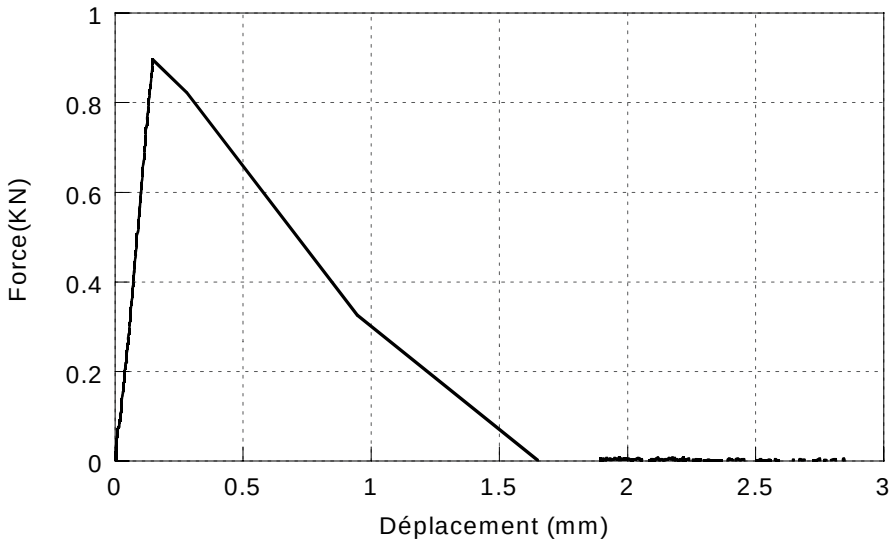


Figure 80 - Essai de flexion quatre points - éprouvette contenant 15% en volume de hêtre traité à 385°C

On constate que le comportement d'un tel matériau se rapproche de celui du gypse pur, en ce sens que la fissuration n'est que très peu contrôlée.

L'observation des faciès de rupture est riche d'enseignements ; en effet, on peut constater que les positions de particules de bois sont symétriques par rapport au plan de fissure, ce qui signifie qu'elles ont été **rompues et non extraites par la fissuration**.

La rupture du matériau est cette fois contrôlée par la rupture des fibres, et non plus par celle de la matrice. Il est possible d'expliquer ce phénomène d'après les modèles micromécaniques et remarquant que σ_f^R est faible, alors que la contrainte interfaciale τ relativement élevée, puisqu'un bois aussi dégradé ne connaît plus de variations dimensionnelles. Il en résulte donc que l'élancement critique est faible, et certainement inférieur à l'élancement des particules utilisées, d'où ce régime de rupture.

Nous avons donc ici un exemple à l'opposé de l'exemple précédent, où les fibres voient leur élancement dépasser l'élancement critique.



Figure 81 - Faciès de rupture du composite à base de hêtre traité à 385°C

Ces derniers essais nous montrent donc qu'il s'agira de trouver un compromis entre la résistance ultime des particules de bois et leur stabilité dimensionnelle, et partant de ce constat, il s'agit donc de dégager une fourchette de températures de traitement thermique permettant d'obtenir ce compromis.

Précisons que la cellulose commence à se dégrader au-delà de 300 à 320°C, occasionnant un effondrement des résistances mécaniques. Il semble donc que l'intervalle idéal de températures soit compris entre 230 et 300°C environ.

IV.4 INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DU BOIS FRAGMENTE

IV.4.1 COMPOSITES DE LA FRAISILLE

La fraisille est constituée de fibres tellement longues et enchevêtrées qu'il est difficile de gâcher et mouler correctement la pâte au-delà d'une fraction volumique de 10%. En conséquence, cette morphologie présente la moins grande souplesse d'utilisation vis-à-vis de ce paramètre.

Sur cette gamme de fractions volumiques, on observe un phénomène similaire à celui observé pour les broyats, à savoir une diminution des contraintes de rupture du matériau dès 5% (voir Figure 82). On n'observe pas ensuite d'augmentation à 10% en fibres ; on atteint des valeurs de l'ordre de 2 MPa, soit une perte de 20% par rapport à la contrainte de rupture du gypse.

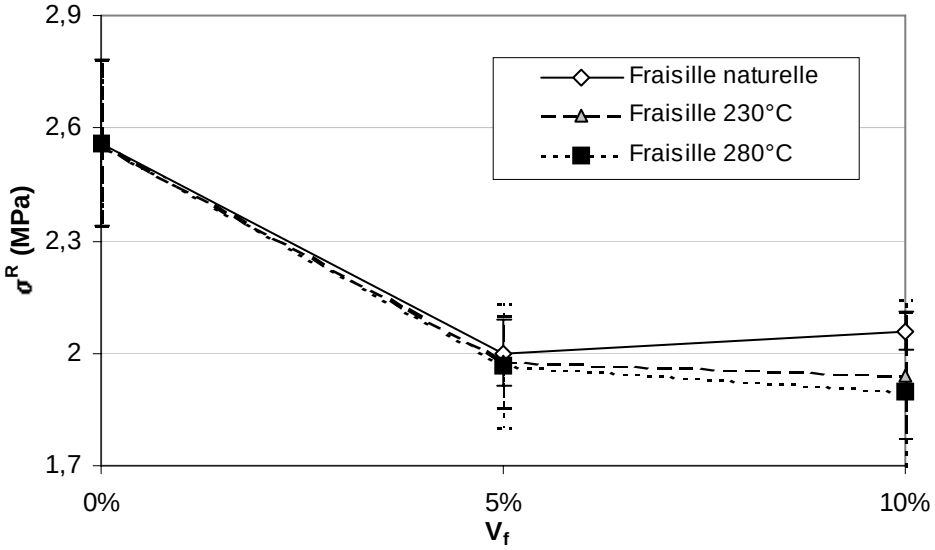


Figure 82 - Influence de la température de traitement sur la contrainte de rupture des composites contenant de la fraisille

La température de rétification n'a que peu d'influence sur les contraintes de rupture, les mesures étant extrêmement proches.

Il est clair que la rupture de la majorité des fibres a lieu, la déformation de l'éprouvette s'accompagnant d'émissions sonores répétées pendant tout l'essai. Ceci explique en partie les diminutions des contraintes de rupture, puisque dès que des fibres se rompent, elles ne participent plus au transfert de charges et ne jouent plus le rôle de renfort.

Dans cet exemple, l'intervalle de fractions volumiques utilisable n'est pas assez étendu pour inclure la fraction volumique critique ; nous nous trouvons systématiquement dans le cas défavorable où l'introduction de fibres induit une diminution de la contrainte de rupture.

Ces éléments plaident donc en défaveur de la fraisille comme renfort potentiel du gypse à des fins d'augmentation de la contrainte de rupture.

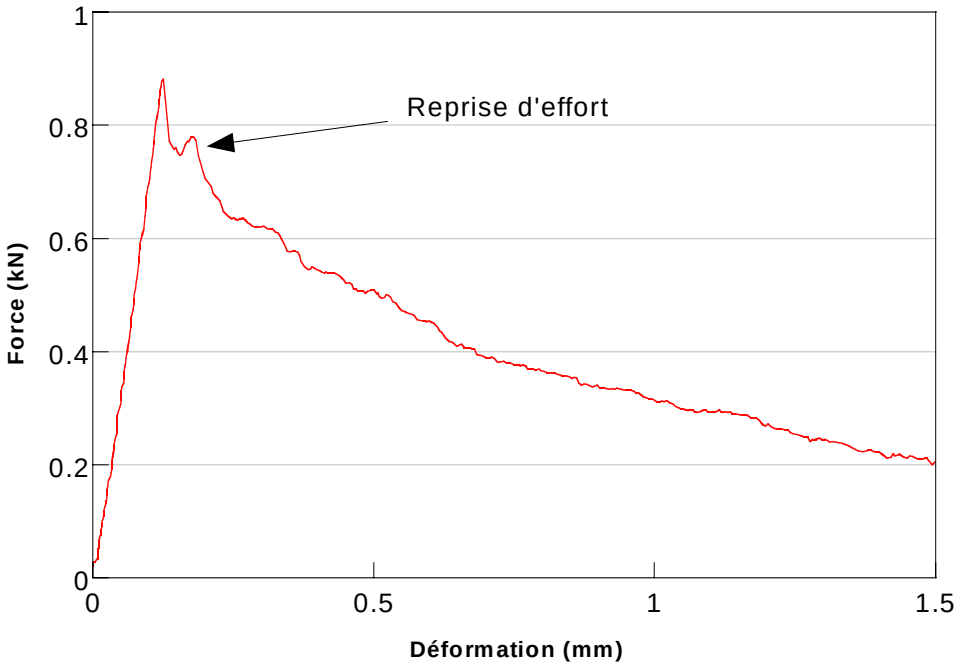


Figure 83 - Exemple d'enregistrement de flexion obtenu pour un composite de fraisille naturelle - V_f = 10%

Néanmoins, on distingue sur les enregistrements un détail intéressant (voir Figure 83) : pour 10% en fraction volumique, une reprise d'effort après rupture apparaît, signalant qu'il y a bien transfert de charges vers les fibres, mais que leur configuration géométrique ne leur permet pas de supporter cette sollicitation. Les efforts mesurés sont inférieurs de 20% à ceux enregistrés pour le gypse.

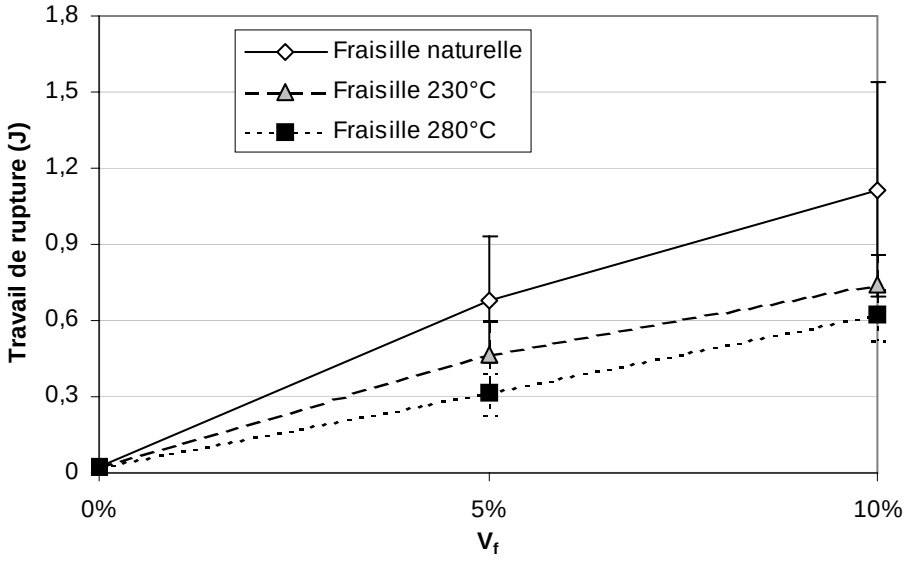


Figure 84 - Influence de la température de traitement sur le travail de rupture des composites contenant de la fraisille

Le travail de rupture du matériau est malgré tout satisfaisant (voir Figure 84). On constate une dépendance linéaire de celui-ci par rapport à la fraction volumique en fraisille, alors que la température de traitement thermique a une influence plus nette, qui tend à diminuer le travail de rupture.

On retrouve ici les résultats obtenus pour les broyats, à savoir la diminution des contraintes de rupture et l'augmentation du travail de rupture, de même que l'influence de la température de rétification.

IV.4.2 COMPOSITES DE FIBRE DE BOIS

La géométrie de ce renfort permet son utilisation jusqu'à une fraction volumique de 15%, le plaçant de ce point de vue en position intermédiaire, entre la fraisille (V_f^{max} = 10%) et les broyats (V_f^{max} = 20-25%).

IV.4.2.1 Composites de pin sylvestre défibré

Le pin sylvestre naturel défibré permet d'éviter des diminutions trop élevées de la contrainte de rupture en flexion, comme le montre la Figure 85. On obtient même pour 10% une valeur de l'ordre de celle mesurée pour le gypse. La diminution observée pour 15% est à considérer avec précaution, au vu de la barre d'erreur à ce point ; on observe toutefois que pour ces éprouvettes, les fibres sont très serrées, et qu'il peut se former des domaines où la matrice est peu présente, ce qui correspond à des points de fragilité.

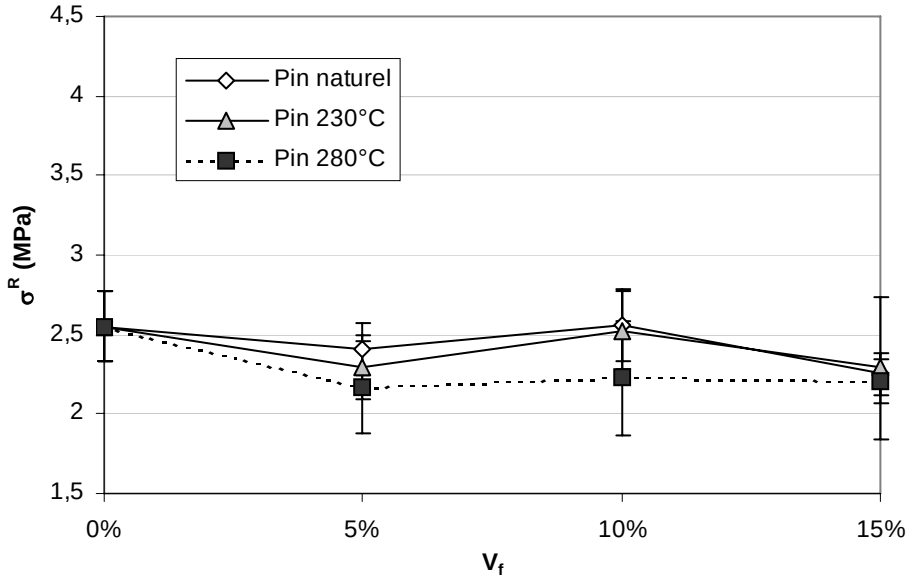


Figure 85 - Influence de la température de traitement sur la contrainte de rupture des composites contenant du pin défibré

Le travail de rupture de ces composites suit la même tendance, avec des résultats meilleurs que ceux obtenus avec la fraisille. On constate toujours que lorsque la température de rétification augmente, le travail de rupture diminue.

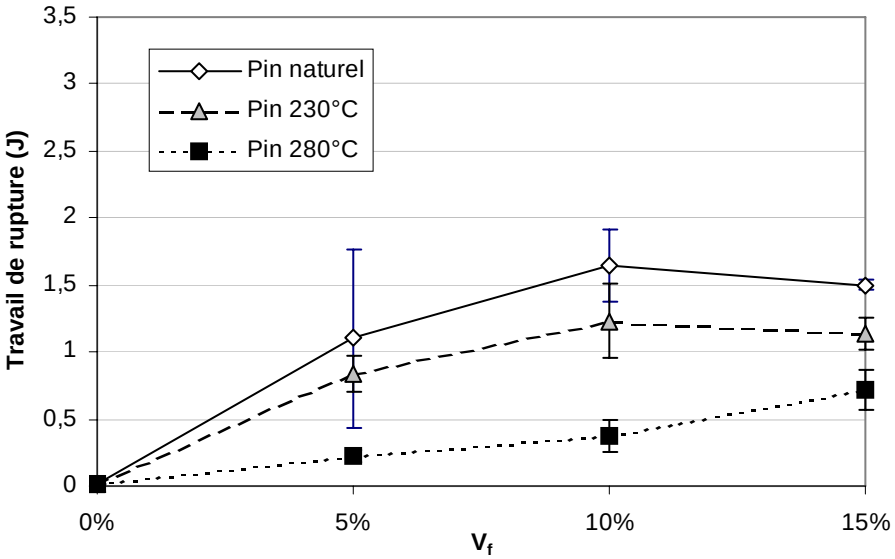


Figure 86 - Influence de la température de traitement sur le travail de rupture des composites contenant du pin défibré

La Figure 87 montre la raison pour laquelle on obtient ces résultats ; on observe ici aussi une reprise d'effort, mais elle est supérieure à l'effort à la rupture du gypse.

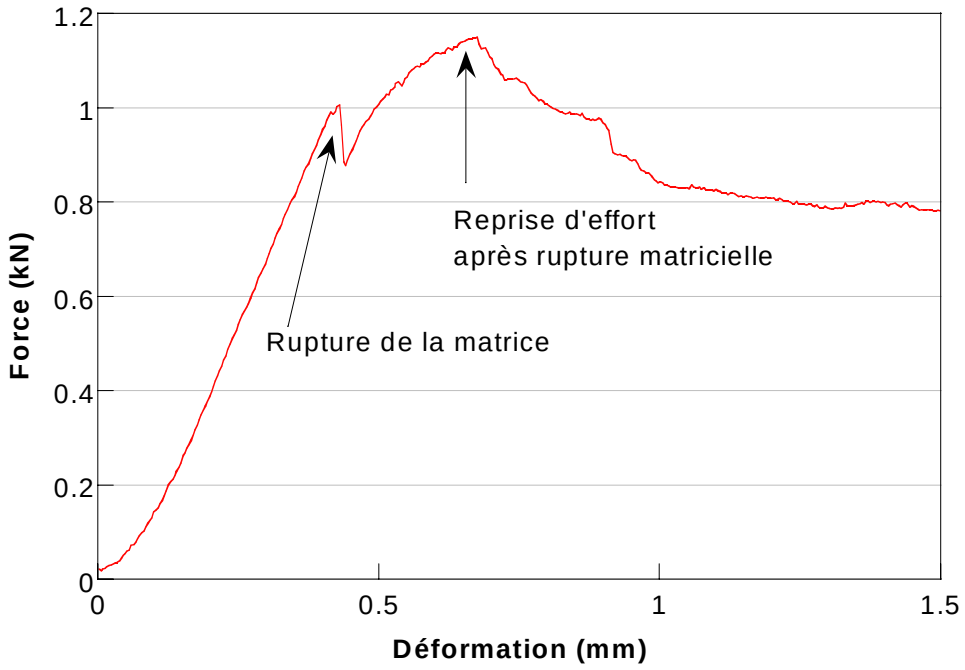


Figure 87 - Reprise d'effort après la rupture de la matrice lors de la flexion du composite de pin défibré

Il y a donc création de fissure, mais la propagation de celle-ci est considérablement gênée par les fibres comme le montre cette reprise d'effort.

IV.4.2.2 Composites de peuplier défibré

Les observations sont similaires, à ceci près que les contraintes de rupture connaissent une augmentation presque linéaire avec la fraction volumique en peuplier naturel défibré. A 15% en fibres, on atteint 3,9 MPa, soit une augmentation de 52% de la contrainte de rupture du gypse.

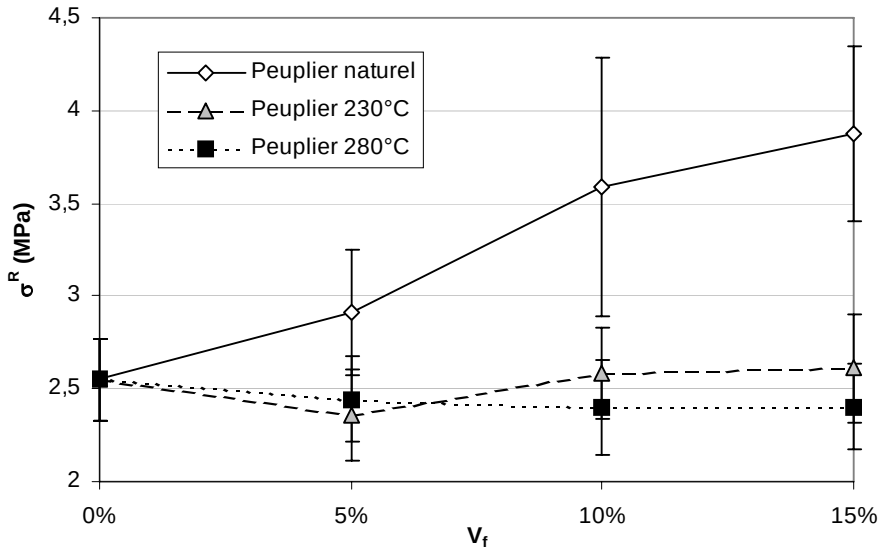


Figure 88 - Influence de la température de traitement sur la contrainte de rupture des composites contenant du peuplier défibré

L'influence de la température de rétification est ici très nette, puisqu'à 230°C et à 10% en fibres, on dépasse à peine les performances du gypse pur, alors que le peuplier naturel permet d'atteindre 3,5 MPa, soit environ 40% d'amélioration.

Remarquons que pour un renfort traité à 280°C, les mesures avoisinent toujours la contrainte de rupture du gypse, ce qui est le cas le plus favorable observé pour cette température lors de cette étude.

Ces résultats sont à mettre en rapport avec l'aspect du bois défibré, qui produit des fibrilles et des défibrages partiels, ce qui correspond à notre couple modèle gypse – bois avec irrégularités de surface de notre étude de l'interface bois – gypse.

Le travail de rupture (voir Figure 89) est également le plus satisfaisant, atteignant au maximum (V_f = 15%, peuplier naturel) 2,5 J. On constate que le peuplier défibré puis traité à

230°C donne des résistances proches, ce qui devra être mis en regard de la stabilisation dimensionnelle pour décider si cette combinaison de paramètres est pertinente pour le matériau.

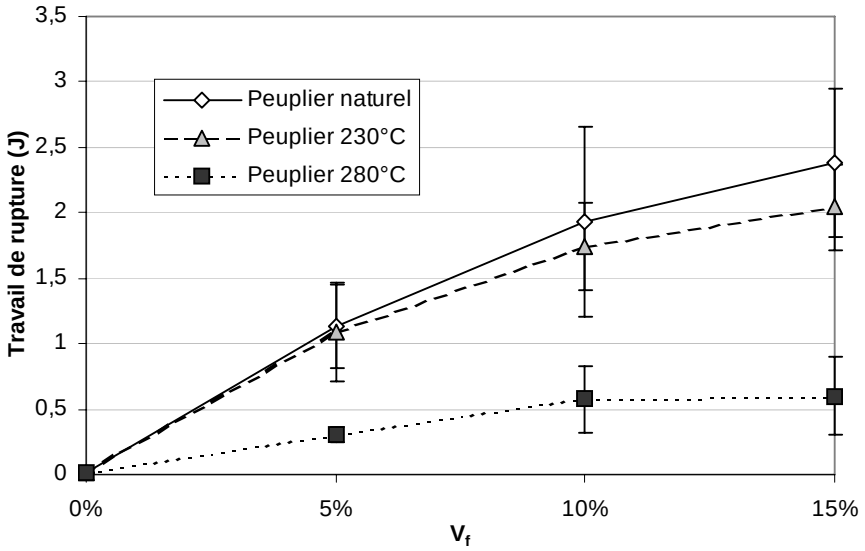


Figure 89 - Influence de la température de traitement sur le travail de rupture des composites contenant du peuplier défibré

Ces remarques sont valables lorsque l'on observe l'allure des enregistrements de flexion (voir Figure 90), sur lesquels la reprise d'effort après rupture du gypse est très visible pour le peuplier naturel et rétifié à 230°C, mais plus pour une température de 280°C.

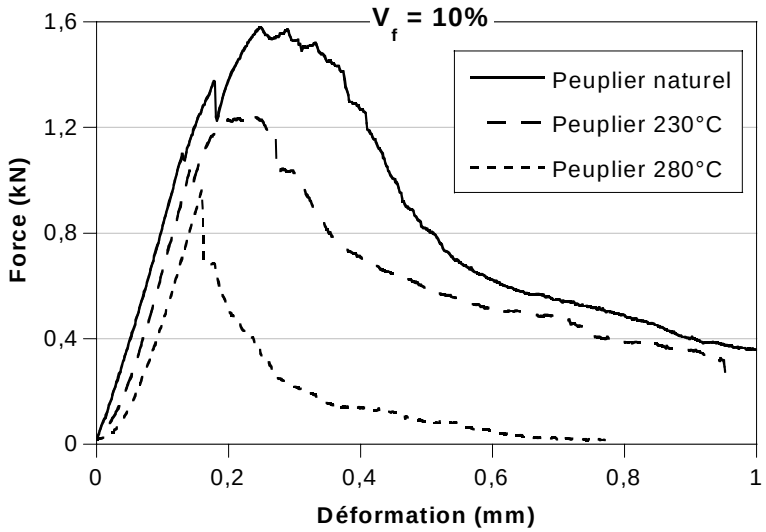


Figure 90 - Influence de la température de rétification sur l'allure des courbes de flexion

Ces observations montrent que si les propriétés d'interface sont améliorées par des traitements à haute température, comme le montre notre étude présentée au paragraphe II.5, c'est la diminution de la contrainte de rupture du bois qui l'emporte et induit une diminution des contraintes et des travaux de rupture du composite.

IV.4.3 Discussion – comparaison des morphologies

IV.4.3.1 Limite supérieure de la fraction volumique

Un premier élément d'importance est la limite supérieure de fractions volumiques à laquelle chaque morphologie de fibre peut être utilisée.

Nous avons en effet constaté lors du gâchage une augmentation de la viscosité de la pâte lorsque celle-ci contient du bois. Ce phénomène s'amplifie quand la fraction volumique augmente, jusqu'à l'obtention d'un agglomérat impossible à gâcher et très peu coulable. Dans ces conditions, le moulage est également compromis.

Nous avons également remarqué que la fraction volumique limite dépend de la géométrie de la fibre, comme le montre le tableau suivant :

Morphologie	Fraction volumique limite
Fraisille	10%
Bois défibré	15%
Broyats	20-30%

Tableau 8 - Valeurs limites de la fraction volumique selon la morphologie employée

La fraction volumique limite augmente lorsque l'élancement des particules diminue, ce qui prouve qu'il s'agit d'un effet d'encombrement dû à la géométrie propre des particules de bois.

Ces valeurs montrent que la marge de manœuvre est relativement faible et que dans tous les cas on devra rechercher à produire une fibre la plus efficace possible de manière à obtenir un renfort satisfaisant dans la gamme de fraction volumique correspondante.

La fraisille est la fibre d'utilisation la plus délicate, et dans la gamme correspondante, elle induit une fragilisation du gypse. Les broyats permettent de travailler jusqu'à 20%, ils

constituent donc la morphologie permettant un maximum de souplesse d'utilisation. Le bois défibré quant à lui a une fraction volumique limite intermédiaire.

IV.4.3.2 Contrainte de rupture en flexion

L'influence de la morphologie du peuplier naturel est exposée en Figure 91. A titre comparatif, les mesures correspondant à la fraisille sont également reportées sur le graphe, bien que cette fibre provienne de résineux.

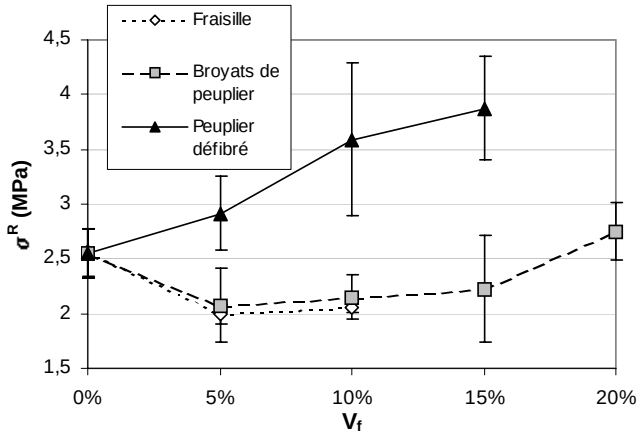
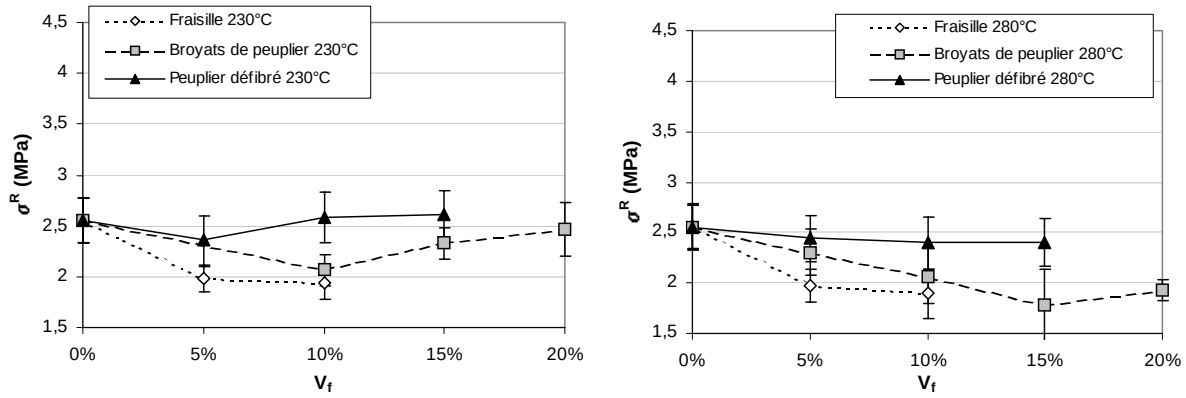


Figure 91 - Influence de la morphologie des particules de peuplier sur la contrainte de rupture du composite

Ce graphe montre combien le bois défibré s'impose comme morphologie optimale de fibre parmi les trois choix que nous avons faits. En effet, il permet d'obtenir une augmentation de la contrainte de rupture à partir de faibles valeurs de fraction volumique, alors que les deux autres morphologies provoquent une diminution pour des fractions volumiques équivalentes.



(a) (b)

Figure 92 - Influence de la morphologie sur la contrainte de rupture selon la température de rétification du peuplier : (a) - 230°C, (b) - 280°C

La Figure 92 montre l'influence de la température de rétification du bois fragmenté. On remarque que les différences constatées sur le bois naturel s'effacent, bien que le bois défibré reste le renfort le plus performant. On constate également que le minimum de contrainte de rupture semble se déplacer vers les fractions volumiques supérieures lorsque la température augmente, pour des raisons d'augmentation de la fraction volumique critique.

IV.4.3.3 Travail de rupture en flexion

En ce qui concerne cette caractéristique, proche de la ténacité et donc de la tenue au vissage, les remarques sont assez similaires ; le bois défibré permet d'obtenir un travail de rupture généralement plus élevé que pour les autres morphologies (voir Figure 93).

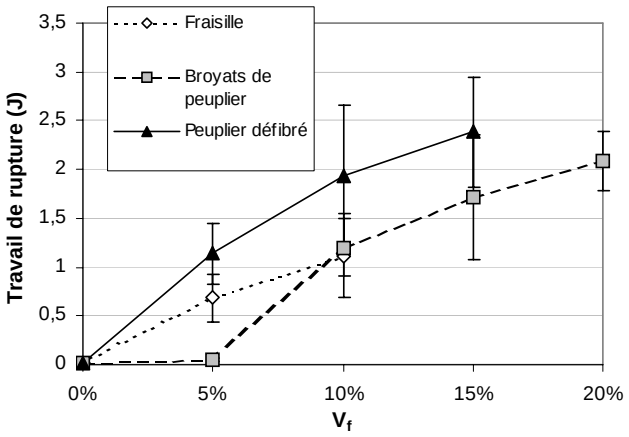
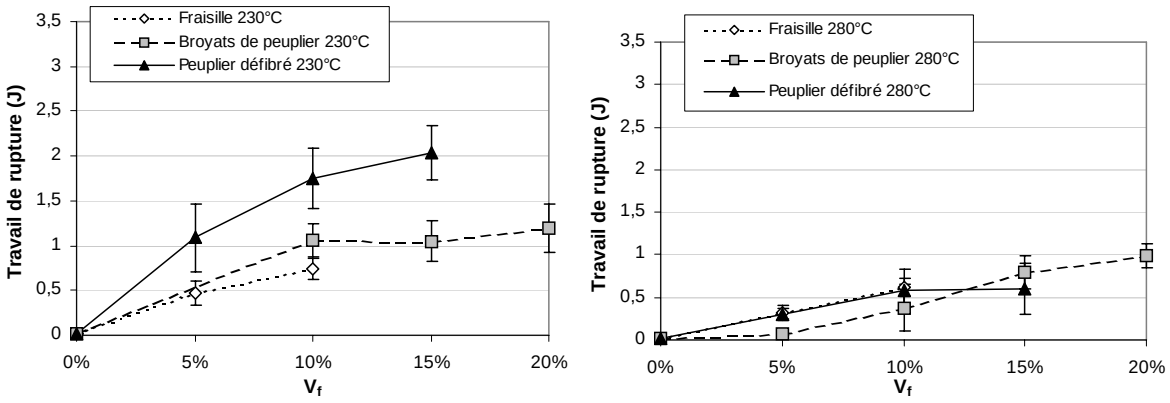


Figure 93 - Influence de la morphologie des particules de peuplier naturel sur le travail de rupture du composite

Contrairement à la contrainte de rupture du composite, le travail de rupture connaît une augmentation monotone lorsqu'on augmente la fraction volumique en fibre, quelle que soit sa forme. Cela signifie qu'il est possible d'obtenir un mécanisme dissipatif d'énergie lors de la propagation de la fissure, alors même qu'il n'y a pas un transfert de charge optimal, permettant d'augmenter la contrainte de rupture.

On peut remarquer le faible travail de rupture à 5% en broyats de peuplier, qui semble indiquer que la fraction volumique n'est pas suffisante pour observer l'effet de pontage. Ce défaut est corrigé pour les deux autres morphologies, soit grâce à l'élancement (fraisille), soit grâce à l'ancrage dans la matrice (peuplier défibré).



(a) (b)

Figure 94 - Influence de la morphologie sur le travail de rupture selon la température de rétification du peuplier : (a) - 230°C, (b) - 280°C

L'effet de la température de traitement (voir Figure 94) est similaire à celui observé sur la contraintes : il y a diminution du travail de rupture lorsqu'on augmente la température de traitement. Cette similarité indique que le facteur limitant devient la résistance mécanique des fibres de bois, diminuée par la rétification.

IV.4.3.4 Diagramme contrainte – travail de rupture

La paragraphe ci-dessus a montré que contrairement à ce que prévoit la théorie des composites à fibres courtes unidirectionnelles, une augmentation du travail de rupture n'est pas toujours accompagnée d'une augmentation de la contrainte de rupture. En fait, seuls les composites de peuplier naturel défibré sont dans ce cas.

La formulation du produit doit prendre en compte les différents paramètres relatifs au renfort bois, c'est à dire :

- l'essence de bois.
- la morphologie de la fibre.
- son état naturel ou rétifié.
- dans ce dernier cas, la température de rétification.
- La fraction volumique en fibres.

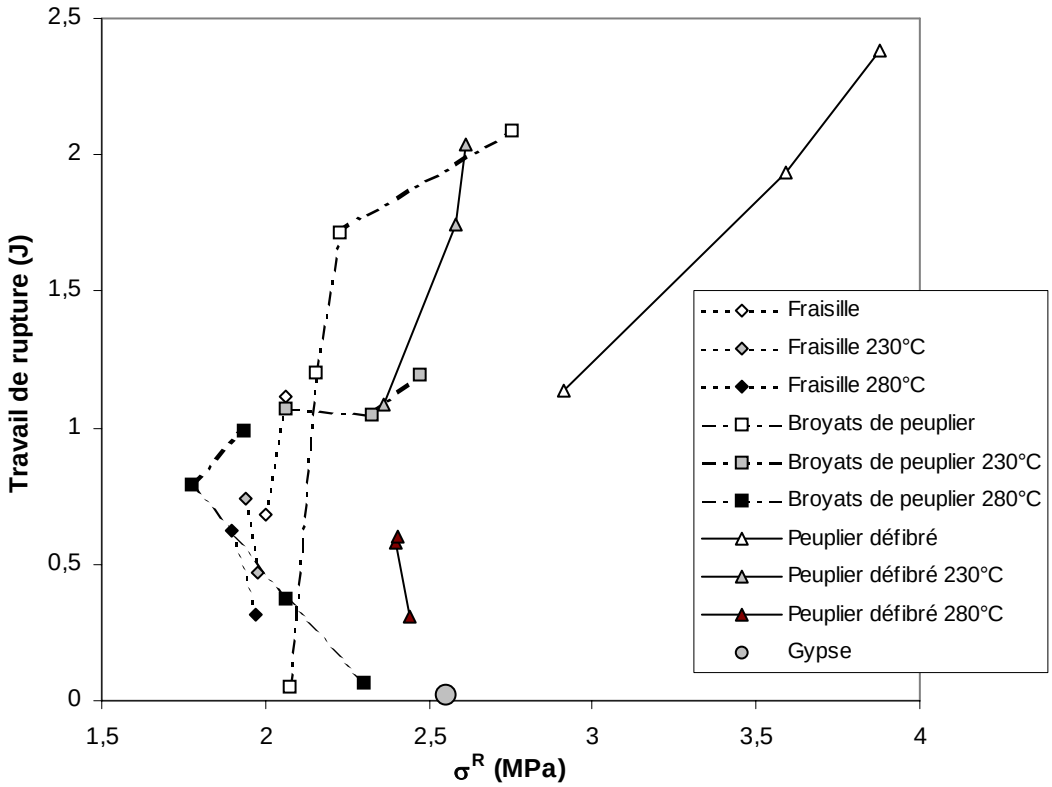


Figure 95 - Diagramme contrainte - travail de rupture des composites étudiés

La sélection d'une combinaison de valeurs de ces paramètres en vue de la formulation peut être facilitée par l'emploi d'outils tels que le diagramme présenté sur la figure ci-dessus. Il présente, pour la seule essence de peuplier, et dans le plan contrainte / travail de rupture les mesures obtenues pour toutes les fractions volumiques et toutes les morphologies étudiées.

Il permet de visualiser le couple de valeurs contrainte / travail, et donc de sélectionner une combinaison de valeurs en fonction des performances du matériau. La zone en haut à droite désigne le domaine des couples de valeurs vers lesquels il est intéressant de s'approcher, car ils représentent une bonne performance à la fois en contrainte et en travail de rupture.

On constate par exemple que tous les composites sont caractérisés par un travail de rupture supérieur à celui du gypse, mais que pour la plupart, cela se paye par une diminution de la contrainte de rupture.

Il est même possible d'isoler un point pour lequel on atteint la contrainte de rupture du gypse, pour un travail de rupture multiplié par 90 (peuplier défibré, rétifié à 230°C, V_f = 10%).

On remarque également les performances maximales atteintes lors de cette étude, avec une augmentation de 52% de la contrainte et une multiplication par 120 du travail de rupture (peuplier défibré, naturel, V_f = 15%).

On peut envisager de construire d'autres diagrammes de ce genre, en prenant en compte d'autres propriétés importantes du matériau, comme les variations dimensionnelles. Un tel diagramme est présenté dans la conclusion générale.

IV.4.4 CONCLUSION

Nous avons donc isolé une essence (le peuplier) et une morphologie de renfort (le bois défibré) qui permettent d'obtenir des caractéristiques mécaniques satisfaisantes, tant en termes de contrainte (+52%) que de travail de rupture en flexion (×120).

Nous avons également montré que la rétification semble avoir un effet négatif sur les caractéristiques mécaniques du composite, car elle diminue celles du bois. Nous soulignons ainsi l'antagonisme existant entre la stabilité dimensionnelle du matériau, et sa ténacité, indispensable pour résister au vissage.

IV.5 CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Il a été établi expérimentalement que l'incorporation de bois dans le plâtre sous les trois morphologies étudiées induit une **modification de la réponse du matériau à une sollicitation en flexion, avec l'apparition d'une phase de propagation gênée d'une fissure, au-delà du point de rupture**.

Toutefois, de nettes différences ont été observées d'une morphologie à l'autre. Les broyats provoquent des diminutions de contraintes de rupture à de relativement faibles fractions volumiques, puis une augmentation au-delà.

La fraisille, par ailleurs peu souple d'utilisation, provoque dans tous les cas une diminution des performances du matériau de l'ordre de 20%. Ces deux observations sont expliquées par la valeur élevée de la fraction volumique critique, susceptible d'induire de telles évolutions avec minimum.

Le candidat le plus intéressant est nécessairement le bois défibré, en particulier le peuplier, qui permet d'obtenir à la fois l'augmentation de la contrainte et du travail de rupture dans des proportions très satisfaisantes.

Remarquons que deux essences fragmentées par la même méthode (le défibrage) donnent des performances tout à fait distinctes en tant que renfort. **La meilleure efficacité du peuplier lui est sans doute conférée par sa plus grande propension à former des « fibrilles » ou éléments de défibrage partiel, susceptibles d'ancrer la fibre dans le gypse et ainsi améliorer grandement le transfert de charges. Notre étude de l'interface a montré combien ce paramètre peut être influent.**

La rétification s'est avérée être néfaste pour les propriétés mécaniques du matériau, puisqu'elle provoque une diminution des valeurs mesurées. **Il s'agit donc de trouver un compromis entre la stabilisation dimensionnelle du composite au moyen de la rétification et les performances mécaniques, vis-à-vis de la résistance à la fissuration.**

Chapitre V - Caractérisation du comportement hygroscopique du matériau

V.1 METHODE EXPERIMENTALE

V.1.1 DISPOSITIF DE MESURE

La première méthode proposée était fondée sur un protocole optique consistant à tracer des repères visuels sur l'éprouvette, puis mesurer leur écartement à l'aide d'un micromètre laser muni d'un oculaire. Devant les résultats décevants de cette méthode, nous avons été amenés à monter un banc de mesure s'apparentant à un dilatomètre, mais à l'échelle de nos éprouvettes de flexion.

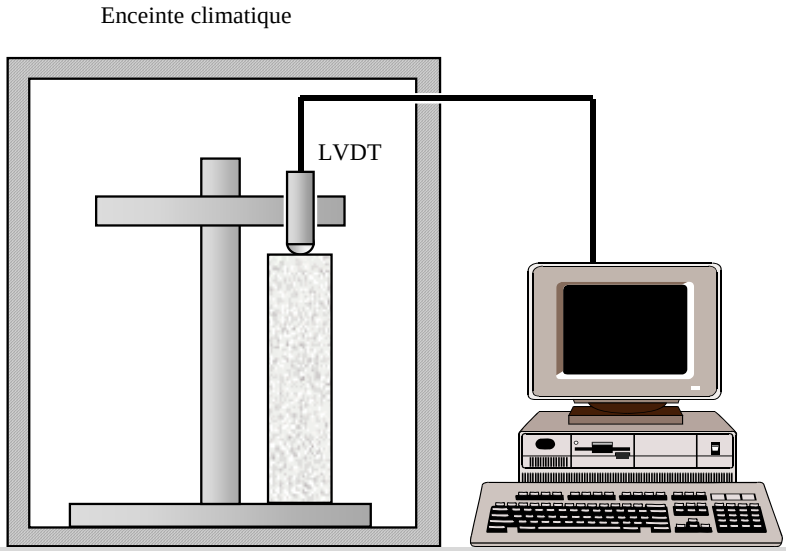


Figure 96 - Principe de mesure des variations dimensionnelles

Il est constitué d'un support de symétrie cylindrique en acier inoxydable (voir Figure 96), sur lequel vient glisser une tête de mesure comportant quatre palpeurs numériques (un seul de ces palpeurs est représenté sur la figure). Ces organes de mesure sont conçus selon le

même principe que les palpeurs LVDT (un noyau magnétique mobile commun à deux solénoïdes), mais ici les bobines font partie d'un circuit RLC dont la fréquence oscillatoire dépend du déplacement du point de contact. Une tête électronique se charge de relever cette fréquence, puis de la convertir en déplacement. Ces données sont ensuite envoyées à l'acquisition via une carte dédiée.

Course totale	2 mm
Résolution	0,122 µm
Précision	± 0,24 µm

Tableau 9 - Caractéristiques constructeur des palpeurs numériques

Le tableau ci-dessus présente les caractéristiques des palpeurs. Un algorithme de correction implanté dans la tête électronique garantit une linéarité parfaite sur toute la course du palpeur, corrigeant ainsi le plus gros défaut des LVDT. L'ensemble de l'enregistrement des données est assuré par un programme d'acquisition développé sous LabView.

V.1.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Lors de la préparation des éprouvettes de flexion, l'une de chacun des moulages a été conservée pour ces mesures de variations dimensionnelles. La méthode expérimentale est la suivante :

- les éprouvettes sont conservées dans une étuve à 45°C (conditions de séchage standard).
- elles sont ensuite placées dans un dessiccateur, lequel est laissé dans l'enceinte climatique de manière à ce que les éprouvettes s'établissent à la température de consigne de celle-ci (un thermomètre à l'intérieur du dessiccateur permet de le vérifier.
- une fois leur température établie, les éprouvettes sont pesées et leur longueur est mesurée au pied à coulisse.
- enfin, elles sont placées verticalement sur le support de mesure, et les palpeurs LVDT sont amenés au contact de leur surface supérieure (voir Figure 97). L'acquisition est lancée après fermeture de la porte de l'enceinte.
- la durée d'une session de mesure est fixée à une semaine.

- à la fin d'une période d'exposition à une humidité relative donnée, les éprouvettes sont pesées puis remises en place pour la prochaine session de mesure.

Les mesures d'allongement ou gonflement sont donc cumulatives, le gonflement donné à 50% d'humidité relative, par exemple, est la somme du gonflement obtenu suite à l'exposition à 30% d'humidité et du gonflement induit par l'exposition à 50%.

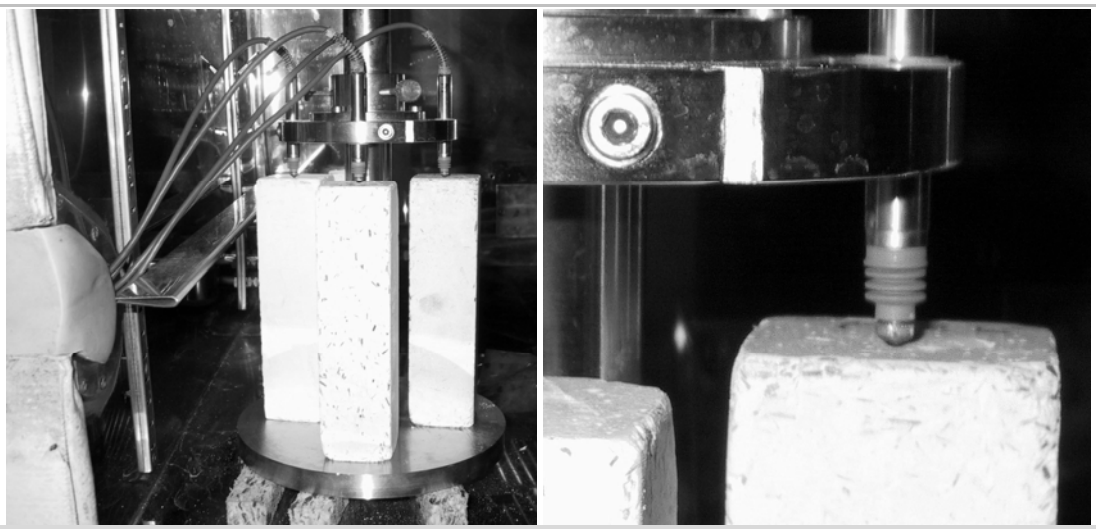


Figure 97 - Positionnement des palpeurs LVDT

Ce protocole permet d'exprimer les résultats de prise de masse (en %) et d'allongement relatif à la longueur à sec (en µm/m). La séquence de refroidissement en dessiccateur évite d'enregistrer des retraits thermiques susceptibles de masquer dans une certaine mesure les allongements hygroscopiques.

V.2 MESURES DE REPRISE D'HUMIDITE

V.2.1 ISOTHERMES DE MATERIAUX DE REFERENCE

V.2.1.1 Etablissement des isothermes du gypse

Les isothermes ont été tracés à partir des données M_{eq} établies selon la méthode expérimentale décrite précédemment. Les données ont été traitées selon la méthode décrite au paragraphe I.3.3, par régression linéaire en construisant le graphe $M_{eq} = f(H_t)$ avec $H_t = \ln\left(-\frac{RT}{M_{H_2O}} \ln H\right)$, représenté sur la Figure 98.

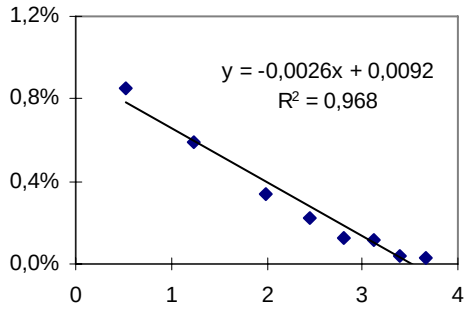


Figure 98 - Régression linéaire de l'isotherme de Nelson du gypse

Les valeurs correspondantes des paramètres de la régression sont rassemblées dans le tableau suivant :

Paramètre	Valeur
M_v	0,0092
ΔG_0 (cal/g)	33,6

Tableau 10 - Valeurs des paramètres de régression de l'isotherme du gypse

Il est ainsi possible de tracer l'isotherme de reprise d'humidité du gypse en utilisant la loi exposée précédemment.

La Figure 99 montre les données expérimentales superposées à l'isotherme de manière à illustrer la justesse de celui-ci.

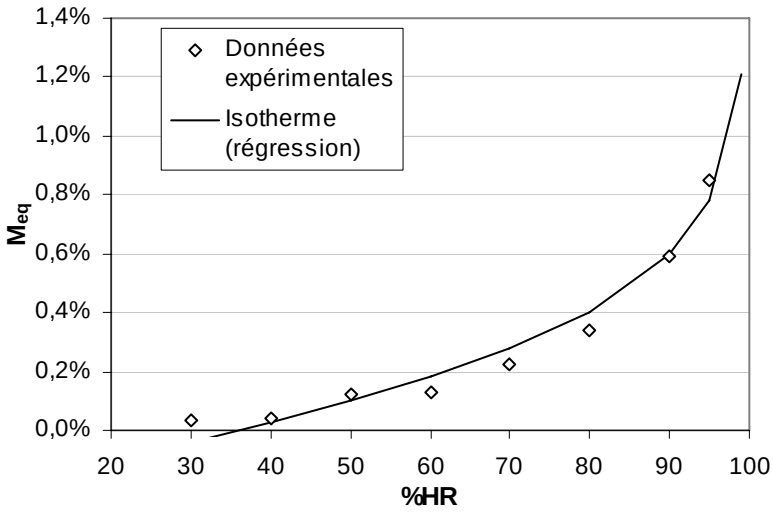


Figure 99 - Isotherme de Nelson du gypse

V.2.1.2 Etablissement des isothermes du bois seul

Le protocole de mesure a été appliqué à des échantillons de 7×7×50 mm de bois pour chaque essence et chaque température de rétification. La régression linéaire donne pour chaque cas les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Essence	Traitement	M_v	ΔG_0 (cal/g)	R^2
Pin	Naturel	0,1288	961,44	0,8667
	230°C	0,1114	381,51	0,9575
	260°C	0,1022	206,17	0,9616
	280°C	0,0834	194,07	0,9972
Peuplier	Naturel	0,1179	1116,7	0,9477
	230°C	0,1085	925,89	0,9957
	260°C	0,0979	824,52	0,9417
	280°C	0,1030	552,02	0,9834

Tableau 11 - Paramètres de régression relatifs aux isothermes de Nelson du bois

On constate que lorsque la température de rétification augmente, le taux à saturation et l'énergie libre initiale de la reprise d'humidité du pin diminuent. Les mêmes observations peuvent être faites sur le peuplier, sauf pour le taux à saturation qui semble augmenter entre 260 et 280°C.

Ces valeurs permettent de tracer les isothermes du bois (voir Figure 100).

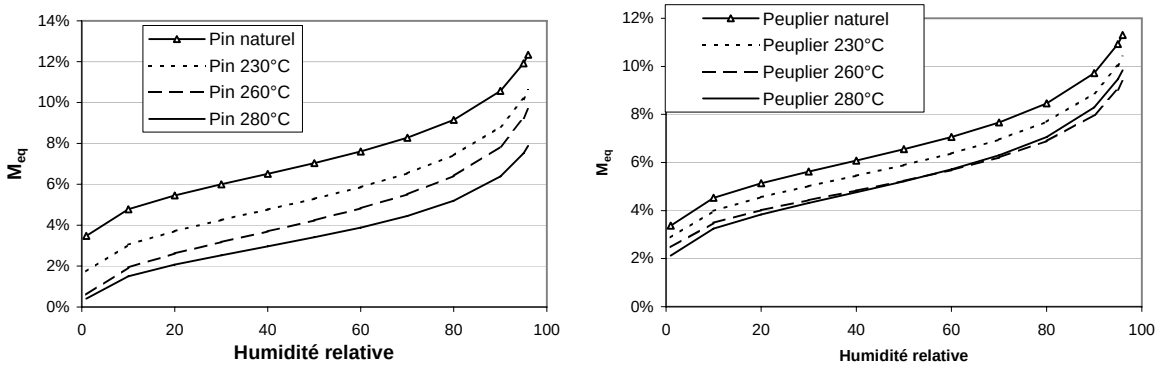


Figure 100 - Isothermes de reprise d'humidité du bois

On remarque de manière générale l'influence de la température de rétification, qui lorsqu'elle augmente, provoque la diminution des taux d'humidité à l'équilibre du bois sur tout l'intervalle d'humidité relative.

V.2.2 ISOTHERMES DE COMPOSITES DE BOIS NATUREL

On constate que la prise de masse augmente avec la composition en bois. Cette observation était attendue, puisqu'elle est due à l'additivité des propriétés hygroscopiques du gypse et du bois.

De plus, lorsqu'on représente cette prise de masse en fonction de la fraction volumique en bois pour une humidité relative donnée, on observe une dépendance linéaire (voir Figure 101), confirmée par les valeurs des coefficients de corrélation donnés dans le Tableau 12.

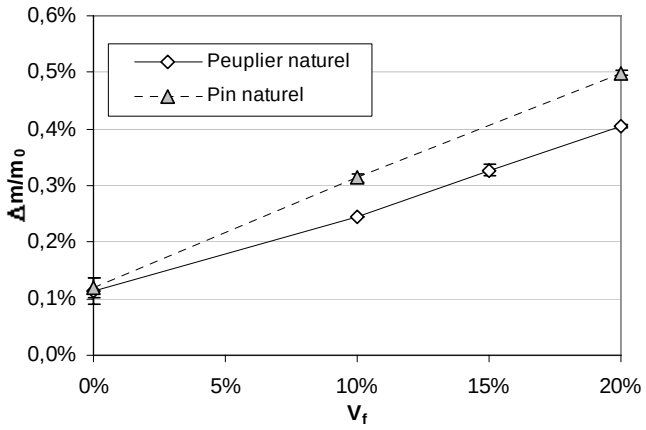


Figure 101 - Influence de la fraction volumique sur la reprise d'humidité– Humidité relative : 50%

Essence	R^2
Peuplier	0,9963
Pin	0,9998

Tableau 12 - Coefficients de régression linéaire des isothermes de prise de masse

On peut également remarquer qu'à fraction volumique équivalente, le composite à base de peuplier naturel atteint des taux d'humidité à l'équilibre légèrement inférieurs à ceux obtenus pour le composite contenant du pin, ce qui devrait donner lieu à des gonflements moins importants.

Les isothermes des divers composites ont été tracés selon la méthode présentée ci-dessus. La Figure 102 montre les graphes obtenus tandis que le Tableau 13 rassemble les valeurs des paramètres de la régression.

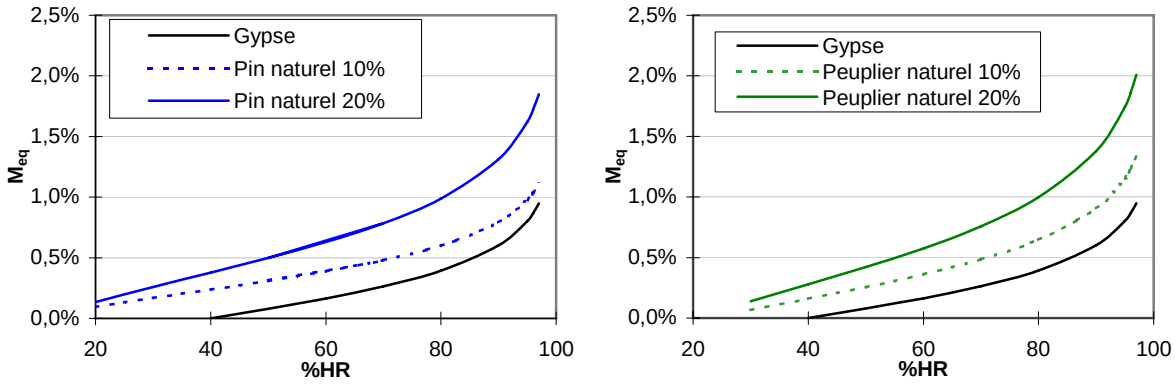


Figure 102 - Isothermes de reprise d'humidité des composites de pin sylvestre et de peuplier naturel – Morphologie : broyats - Température : 23°C

Essence	Fraction volumique	M_v	ΔG_0 (cal/g)	R^2
Peuplier	10%	0,013	47,7	0,9963
	20%	0,020	51,9	0,9960
Pin	10%	0,011	74,3	0,9809
	20%	0,017	88,7	0,9772

Tableau 13 - Paramètres de régression des isothermes des composites de bois naturel

Ces isothermes montrent que la prise de masse augmente avec la fraction volumique en bois dans toute la gamme d'humidité relative étudiée. Les comportements hydrophiles du gypse et du bois sont donc additifs, et la reprise d'humidité dépend linéairement de la fraction volumique en bois.

On constate également que les paramètres de régression des isothermes de Nelson sont bien plus faibles que ceux mesurés sur le bois (avec un facteur 20 environ pour ΔG_0), et se rapprochent de ceux du gypse. On remarque toutefois que le taux d'humidité à saturation M_v et la variation d'énergie libre initiale augmentent avec la fraction volumique, ce qui va dans le sens de l'additivité des propriétés hygroscopiques des deux matériaux.

V.2.3 Influence de la retification

La Figure 103 présente une comparaison entre les composites de peuplier naturel et rétifié à 230°C et 280°C.

On constate que la rétification à 230°C permet de diminuer les reprises d'humidité du composite ; lorsque le traitement s'effectue à une température supérieure, on observe au contraire des reprises de masse supérieures à celles du peuplier naturel.

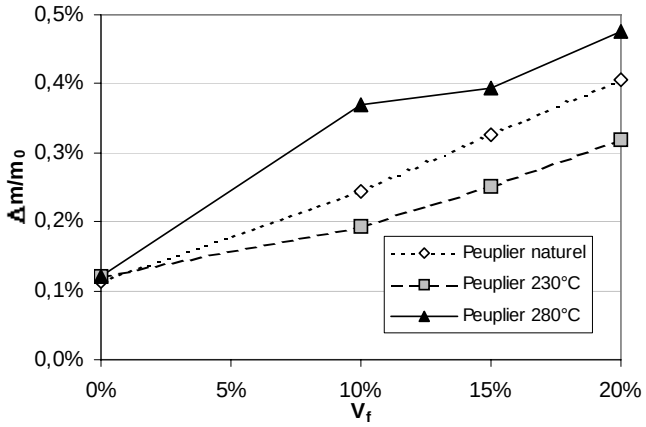


Figure 103 - Variations de la prise de masse avec la fraction volumique en broyats en fonction de la température de rétification - taux d'humidité : 50%

On remarque donc l'additivité des caractères hydrophiles du gypse et du bois, même rétifié, puisque les prises de masse augmentent avec la fraction volumique en bois.

Les mesures obtenues pour le peuplier traité à 280°C sont surprenantes, puisqu'on mesure des reprises de masse supérieures à celles des composites de peuplier naturel. Ceci va à l'encontre des faits constatés sur le bois seul pour lequel les reprises d'humidité diminuaient régulièrement avec la température.

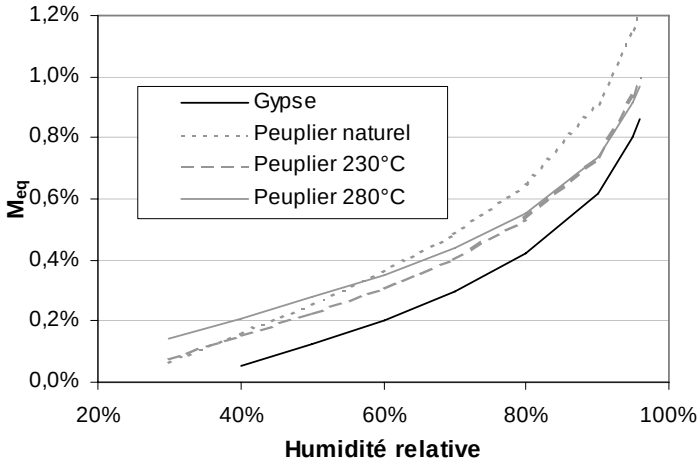


Figure 104 - Influence de la température de rétification sur les isothermes de Nelson des composites de peuplier – fraction volumique : 10%

Le tracé des isothermes de Nelson des composites (voir Figure 104) montre que ce phénomène a lieu pour les basses humidités relatives, jusqu'à environ 50%, puis que les reprises d'humidité des composites de peuplier traité à 280°C deviennent inférieures à celles des composites de peuplier naturel, puis traité à 230°C pour des humidités relatives supérieures. Le traitement à 280°C semble conférer des propriétés particulières au peuplier vis à vis de la reprise d'humidité.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des paramètres des isothermes relatifs aux composites de peuplier pour une fraction volumique de 10%. Il confirme nos constats, puisque ΔG_0 augmente avec la température de traitement, et que M_v subit une augmentation entre 230°C et 280°C.

Traitement	M_v	ΔG_0 (cal/g)	R^2
Naturel	0,0133	47,72	0,9963
230°C	0,0107	52,47	0,9872
280°C	0,0115	68,83	0,9393

Tableau 14 - Valeurs des paramètres de régression des isothermes des composites de peuplier - fraction volumique : 10%

Ces observations sont similaires pour les composites à base de fraisille, comme le montre la Figure 105. Les reprises d'humidité des composites de fraisille traitée à 280°C atteignent les valeurs obtenues pour la fraisille naturelle, alors que le traitement à 230°C permet une diminution.

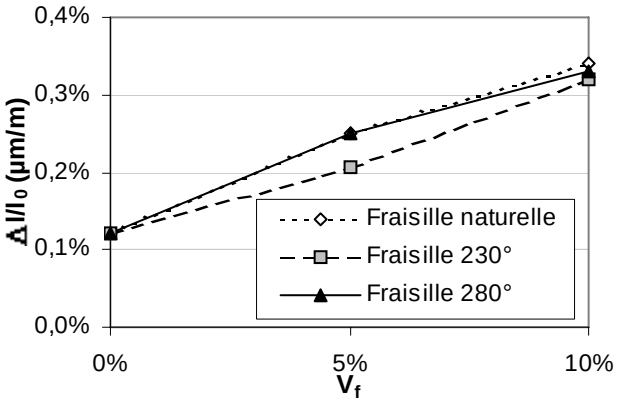


Figure 105 - Variations de la prise de masse avec la fraction volumique en fraisille en fonction de la température de rétification - taux d'humidité : 50%

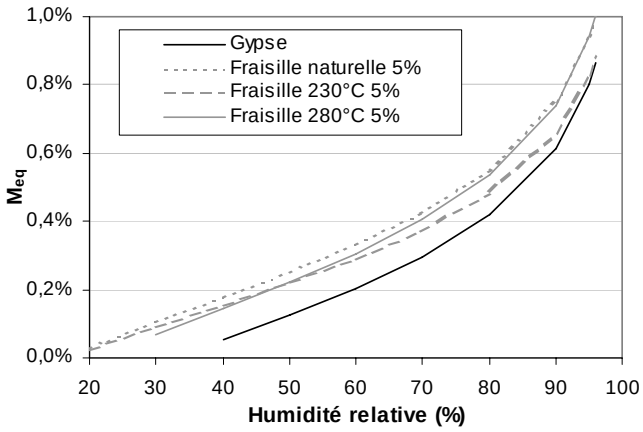


Figure 106 - Influence de la température de rétification sur les isothermes de Nelson des composites de peuplier – fraction volumique : 5%

La figure ci-dessus montre que ce phénomène n'a lieu qu'au-delà de 50% d'humidité relative environ. Pour des humidités relatives plus faibles, les reprises d'humidité du composite décroissent lorsque la température de traitement augmente.

Traitement	M_v	ΔG_0 (cal/g)	R^2
Naturel	0,0108	58,21	0,9999
230°C	0,0094	54.88	0,9999
280°C	0,0108	55,77	0,9985

Tableau 15 - Valeurs des paramètres de régression des isothermes des composites de peuplier - fraction volumique : 5%

Les paramètres M_v et ΔG_0 montrent effectivement une augmentation pour un traitement des fibres à 280°C, alors que la première tendance après une rétification à 230°C est à la diminution.

V.2.4 CONCLUSION

Les reprises d'humidité des composites montrent une augmentation linéaire avec la fraction volumique en bois, ce qui montre l'additivité des caractères hydrophiles du gypse et du bois.

Une rétification modérée permet de diminuer les reprises d'humidité des composites, même si des augmentations linéaires avec la fraction volumique sont encore constatées. Cette limitation des taux d'humidité à l'équilibre s'observe sur tout l'intervalle d'humidité relative étudié.

Lorsque la rétification devient plus poussée, les paramètres des isothermes sont modifiés de telle manière que selon l'humidité relative du milieu, le composite peut éventuellement absorber plus d'humidité que les composites de bois naturel. Ce fait, inattendu au vu des isothermes du bois, a pourtant été constaté sur deux morphologies distinctes.

Il reste à étudier la manière dont ces matériaux hygroscopiques se comportent suite à ces absorptions d'humidité, ce qui est l'objet de la partie suivante.

V.3 VARIATIONS DIMENSIONNELLES

V.3.1 ALLURE DES COURBES EXPERIMENTALES

Des exemples de courbes de suivi de gonflement au cours du temps sont donnés sur la Figure 107 pour une humidité relative de 30%. Les mesures sont exprimées en microns par mètre.

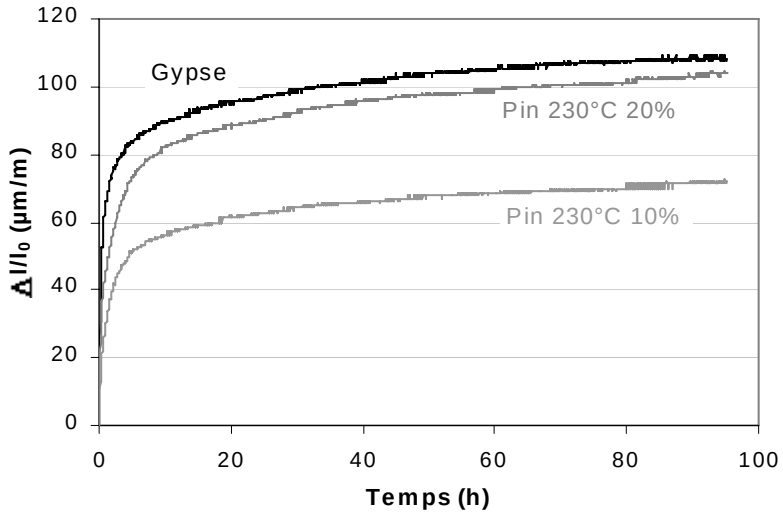


Figure 107 - Exemples de courbes obtenues durant la mesure des variations dimensionnelles – humidité relative : 30%

Ces courbes donnent une idée de la cinétique de gonflement du matériau. La valeur à l'équilibre en fin d'essai est relevée, et elle est considérée comme caractéristique de la nuance correspondante.

Pour les raisons évoquées au paragraphe I.2.5, à savoir la difficulté de mettre en place un modèle pertinent de la cinétique de gonflement du bois, seules les valeurs à l'équilibre seront exploitées ici.

V.3.2 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE ET DE L'ESSENCE

Les mesures d'absorption d'humidité ont montré l'additivité des caractères hydrophiles du gypse et du bois, ainsi que la loi linéaire reliant les reprises d'humidité et la fraction volumique en bois.

La Figure 108 présente les gonflements obtenus sur des composites à base de broyats de peuplier et de pin naturel en fonction de la fraction volumique.

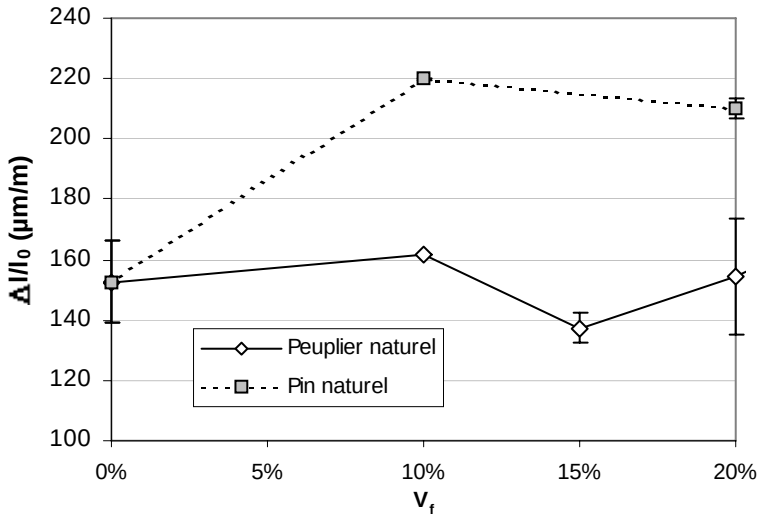


Figure 108 - Isothermes de gonflement des composites de peuplier et de pin naturels - humidité relative : 50%

Tout comme les reprises d'humidité, les variations dimensionnelles montrent une nette différence selon l'essence considérée. L'utilisation de pin sylvestre a tendance à augmenter le gonflement, tandis que les composites de peuplier naturel gonflent dans des proportions comparables à celles du gypse.

Ceci est à mettre en rapport avec les taux d'humidité à l'équilibre mesurés précédemment, pour lesquels le peuplier montrait des valeurs inférieures.

V.3.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RETIFICATION

La Figure 109 présente un exemple de variations dimensionnelles des composites de pin sylvestre.

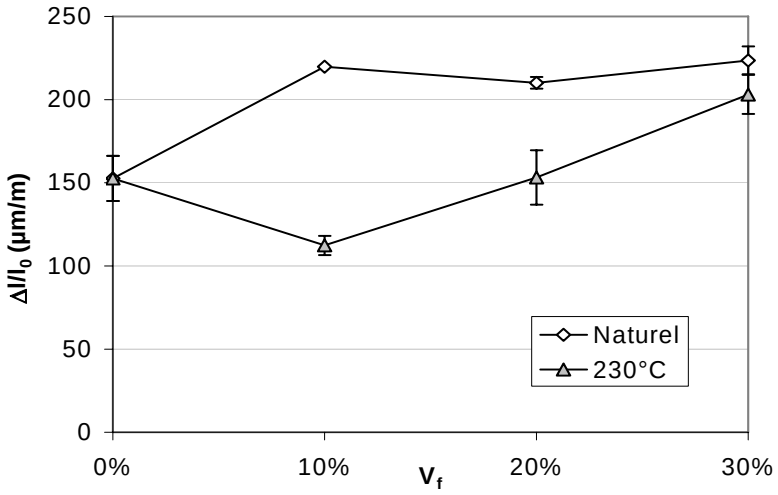


Figure 109 - Variations dimensionnelles des composites de broyats de pin sylvestre - humidité relative : 50%

On constate une différence de comportement selon que le bois est naturel ou rétifié. Pour le pin rétifié, on observe une diminution des gonflements pour une fraction volumique de 10%, qui est alors plus stable que du gypse pur. Lorsque la fraction volumique augmente, les gonflements augmentent pour dépasser ceux du gypse à partir de 20% seulement.

Ces variations rappellent celles des contraintes de rupture des mêmes matériaux, pour lesquelles la fraction volumique de 10% représente un point singulier.

Les variations dimensionnelles des composites de peuplier (voir Figure 110) montrent également qu'une stabilisation est atteinte lorsqu'on augmente la température de rétification.

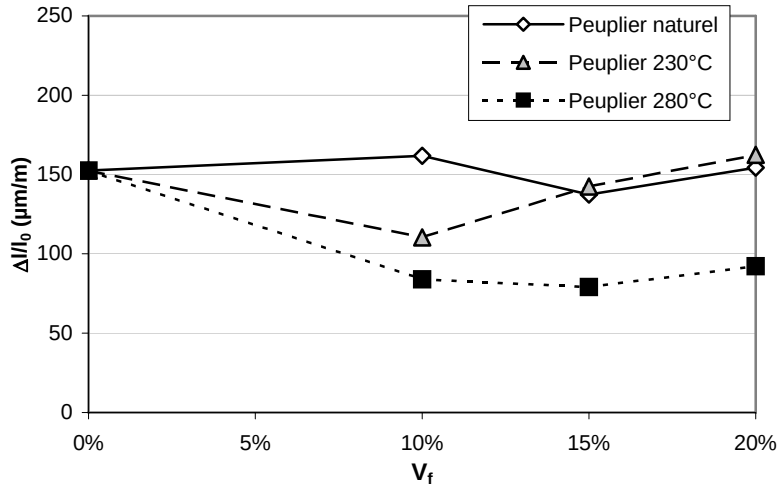
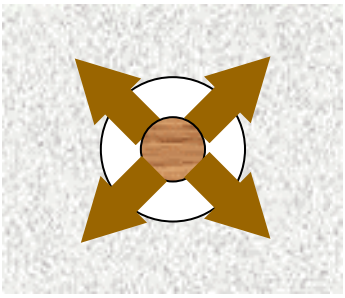


Figure 110 - Variations dimensionnelles des composites de broyats de peuplier – humidité relative : 50%

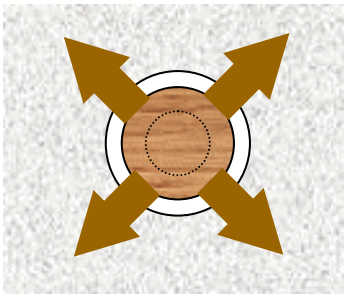
On observe également un effet de minimum dans les fractions volumiques intermédiaires (10-15%), surtout prononcé lorsque le peuplier est traité à 280°C. La stabilisation dimensionnelle du bois induit donc bien une stabilisation dimensionnelle du composite.

Ces éléments tendent à montrer l'existence d'un phénomène inhibiteur des variations dimensionnelles du bois, qui ne contribueraient pas totalement au gonflement de tout le matériau. Dans ce contexte, la mise en évidence d'interstices entre le bois et le gypse peut apporter une explication. Le schéma suivant représente le gonflement au cours du temps d'une fibre de bois au sein de la matrice gypse.



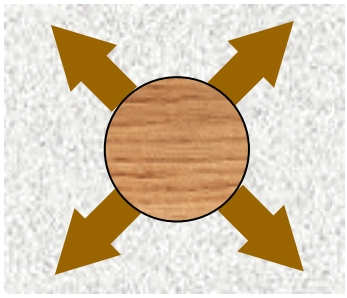
Etat initial :

Un interstice existe entre le gypse et la fibre de bois, qui se trouve donc dans une cavité à l'intérieur de la matrice.



En cours d'absorption d'humidité :

La fibre de bois gonfle, mais cette augmentation de volume n'est pas mesurée ; la fibre remplit peu à peu le « volume mort » qui l'entoure.



Contact entre la fibre et le gypse :

Si le gonflement du bois est suffisant, il vient au contact du gypse. A partir de ce point, tout gonflement ultérieur participera au gonflement du composite.

Il est important de noter que l'interstice présent à l'instant initial dépend du gonflement subi par le bois lors de la fabrication du matériau, donc du rapport masse d'eau / masse de bois utilisée. L'Annexe 2 présente les valeurs de ce rapport qui diminue lorsque la fraction volumique augmente. En d'autres termes, lorsque la fraction volumique augmente, les interstices doivent se réduire, et le contact bois – gypse lors du gonflement est atteint pour des taux d'humidité plus faibles. C'est ainsi que nous expliquons l'augmentation des gonflements au-delà d'une certaine fraction volumique.

La stabilisation du matériau en-deçà des gonflements du gypse pour le bois rétifié s'expliquerait alors par le fait que plus la température augmente, moins les gonflements du bois sont prononcés.

V.3.4 ISOTHERMES DE GONFLEMENT

La figure suivante présente les valeurs de gonflements des composites de peuplier sur l'intervalle 30% - 70% d'humidité relative.

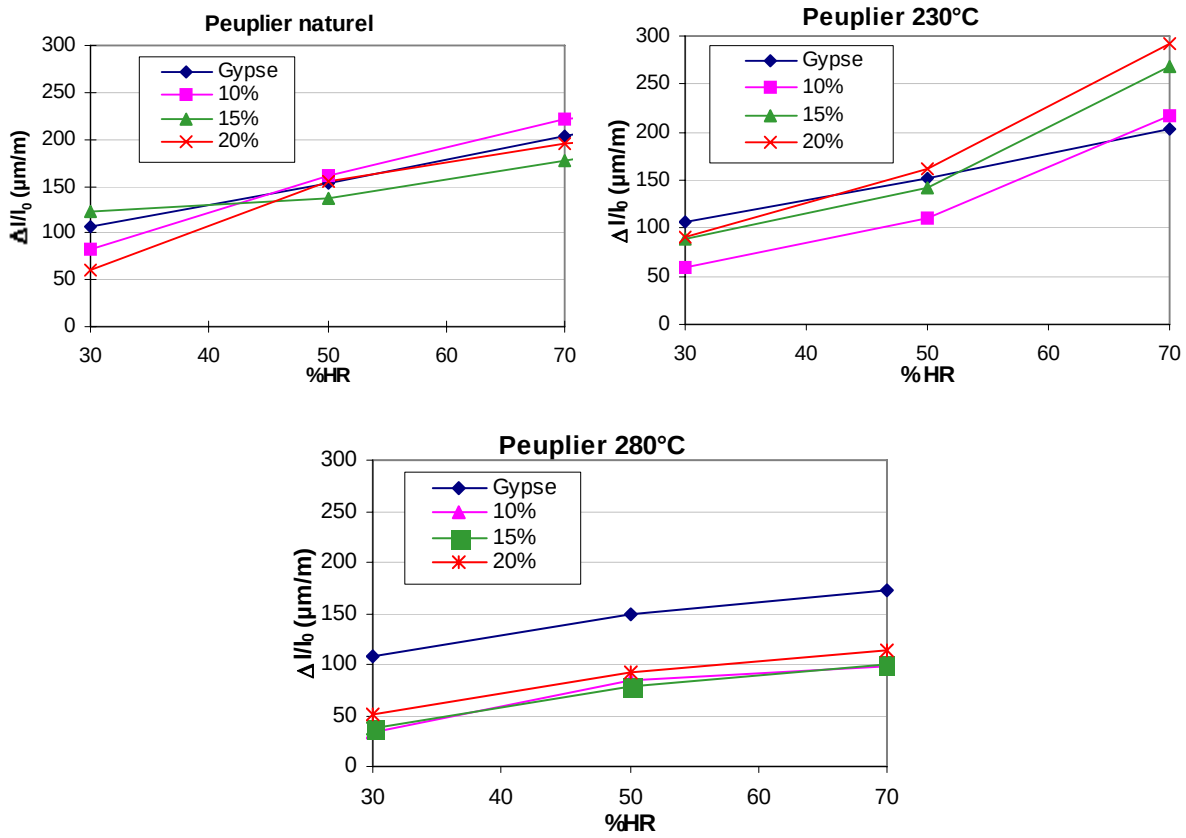


Figure 111 - Isothermes de gonflement des composites de peuplier naturel (a) et rétifié à 230°C (b) et 280°C (c)

On constate une stabilisation progressive des composites, bien qu'à 70% d'humidité relative, les composites de peuplier traité à 230°C semblent moins stables que le gypse. A 280°C, la stabilisation des composites est nette sur tout l'intervalle d'humidité étudié.

La Figure 112 (page suivante) présente les gonflements des composites de fraisille pour une humidité relative de 50%.

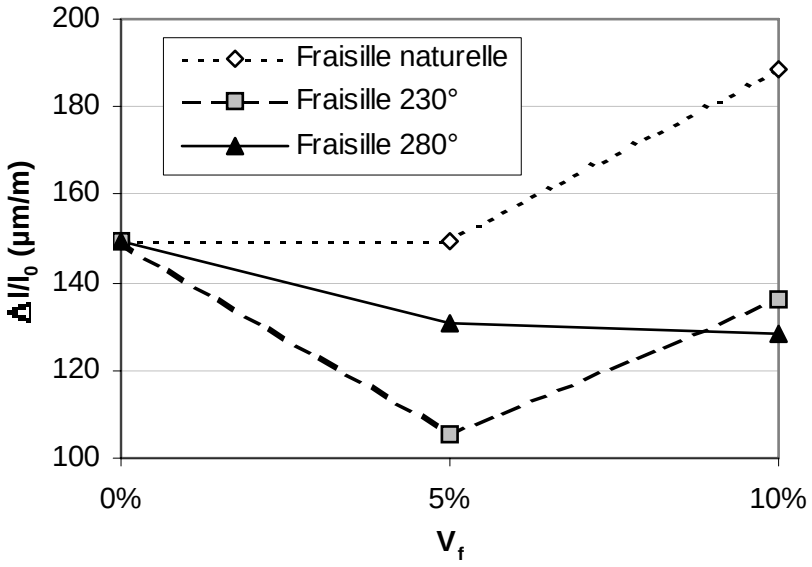


Figure 112 - Variations dimensionnelles des composites de fraisille – humidité relative : 50%

On constate également la stabilisation du composite suite à la stabilisation du bois. Toutefois, pour une fraction volumique de 5%, la rétification à 230°C semble donner un matériau plus stable que la rétification à 280°C. L'effet de minimum se produit à 5% lorsque le renfort est traité à 230°C, et il se produit à une fraction volumique supérieure, en dehors de l'intervalle d'étude, lorsque le bois est rétifié à 280°C.

V.3.5 CONCLUSION

Nos observations montrent qu'une stabilisation du matériau composite par rapport au gypse est atteinte dès un traitement thermique du bois à 230°C. Le fait que le composite est plus stable que le gypse seul peut être expliqué par la présence d'interstices entre le bois et sa matrice observés précédemment, et qui font office de « volumes morts » masquant les gonflements du bois, qui ne participe donc plus au gonflement de l'ensemble du matériau.

L'utilisation de bois rétifié montre ici tout son intérêt, à mettre toutefois en balance avec les pertes sur les propriétés mécaniques observées au chapitre précédent.

Nous passons maintenant à d'autres propriétés du composite, en rapport avec l'humidité.

V.4 COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU A SATURATION

Pendant la fabrication du matériau, juste après la prise, celui-ci doit être manipulé durant un temps variable (démoulage des carreaux,…). A l'état de saturation humide, le gypse se plastifie, sa dureté est très faible, et les contraintes de rupture en flexion subissent une diminution d'environ 50%. Il s'agissait donc de tester en flexion quatre points des échantillons saturés d'eau, de manière à vérifier que le comportement ductile constaté à sec était également observable dans cet état.

V.4.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La méthode de préparation suit le protocole décrit au paragraphe III.1.2, mais ici les échantillons sont testés en flexion quatre points dès la sortie des sacs étanches, sans séchage. Ceci assure une saturation en humidité optimale des échantillons, sans avoir à immerger des éprouvettes ayant déjà subi de séchage, ce qui peut occasionner la dissolution partielle de gypse.

V.4.2 ALLURE DES ENREGISTREMENTS

La Figure 113 présente des exemples d'enregistrements obtenus pour trois températures de traitement de broyats de peuplier. Les résultats sont similaires pour le pin.

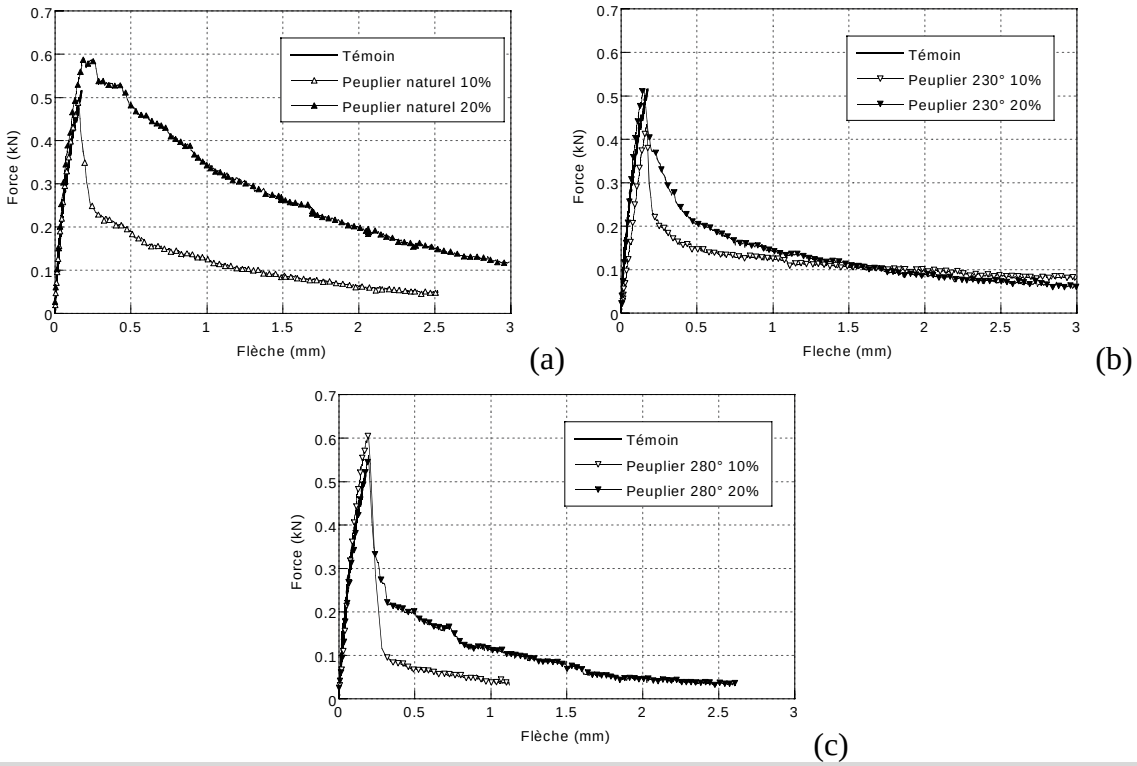


Figure 113 - Flexion quatre points à saturation d'humidité des composites de peuplier – (a) : naturel, (b) : rétifié à 230°C, (c) : rétifié à 280°C

On constate que malgré le fait que l'ensemble du matériau (gypse et bois) soit saturé d'humidité, il y a toujours résistance à la propagation de la fissure créée par la rupture de la matrice

La plastification du gypse est aussi observable, puisque la montée en charge avant rupture n'est plus linéaire.

On observe également que le travail de rupture augmente toujours avec la fraction volumique, mais qu'il diminue lorsque la température de rétification des broyats augmente. Ce résultat est conforme aux observations faites sur le matériau sec.

V.4.3 CONTRAINTES DE RUPTURE

Les contraintes de rupture des composites de peuplier à l'état humide sont présentées sur la Figure 114. On constate une certaine disparité entre les différentes températures de traitement.

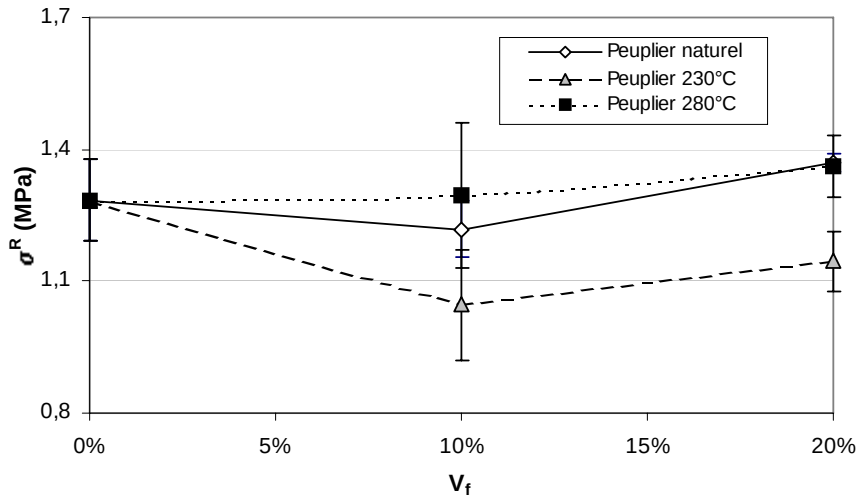


Figure 114 - Influence de la température de rétification sur les contraintes de rupture à saturation d'humidité des composites de peuplier

En effet, les broyats traités à 230°C provoquent une diminution de la contrainte de rupture pour V_f = 10%, puis une augmentation au-delà de ce taux, mais sans atteindre la contrainte de rupture du gypse humide. Pour le peuplier naturel et le peuplier traité à 280°C, on note une augmentation plus régulière, bien que relativement faible.

Il s'agira donc de prêter attention au comportement humide du matériau lors du choix de la température de traitement, puisque certaines valeurs intermédiaires pourraient entraîner une diminution des performances du matériau à l'état humide.

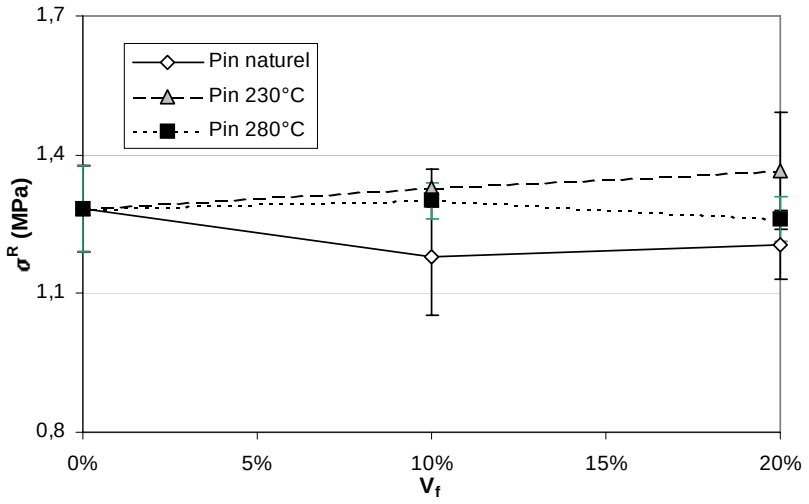


Figure 115 - Influence de la température de rétification sur les contraintes de rupture à saturation d'humidité des composites de pin

La Figure 115 présente les mesures équivalentes obtenues pour les broyats de pin sylvestre, pour lequel on observe en général une légère augmentation des contraintes de rupture lorsque l'on rétifie les broyats. L'augmentation de la fraction volumique en broyats a une influence similaire.

V.4.4 CONCLUSION

Dans le cas du pin, les contraintes de rupture sont dans tous les cas au moins égales à celles du gypse, ce qui montre qu'aucune fragilisation du matériau est à craindre, et que sa manipulation à l'état humide ne posera pas problème.

Dans le cas du peuplier, de légères diminutions de la contrainte de rupture peuvent survenir lorsque le bois est rétifié à 230°C ; elles sont de l'ordre de 12%. Il reste à montrer qu'en pratique, cette perte peut se faire sentir. Le principal problème lors de la manipulation du matériau à cette étape est surtout sa faible dureté.

Ces essais ont montré qu'à l'état humide, c'est-à-dire à une étape intermédiaire de sa fabrication, le matériau composite répond à une sollicitation en flexion de manière similaire qu'à l'état sec, avec un comportement résistant à la propagation de la fissure créée lors de la rupture du gypse.

V.5 VIEILLISSEMENT DU MATERIAU – EXPOSITION A DES CYCLES HUMIDIFICATION / SECHAGE

Lorsqu'un produit en plâtre pris est mis en service sur une cloison, il subit des contraintes internes dues à la nature hygroscopique du gypse. En cas d'augmentation de l'humidité relative de l'air ambiant, le gypse se dilate. En cas de perte d'humidité pour une raison quelconque (diminution de l'humidité relative, séchage dû à une augmentation de température,…), il se rétracte. Ces phénomènes cycliques peuvent à terme provoquer des endommagements internes, souvent indécelables car masqués par les feuilles de carton de la plaque.

Notre observation des gonflements du composite nous a amenés à formuler l'hypothèse qu'une partie des gonflements du bois était masquée à l'échelle macroscopique par les interstices existant à l'interface. Cela menait à conclure que pour un certain taux d'humidité, le bois parvenait au contact du gypse, et participait ensuite aux gonflements du matériau. Ceci signifie donc qu'il peut y avoir, à partir de ce moment, des endommagements locaux du gypse autour de la fibre de bois, qui peuvent s'ajouter à l'endommagement général du gypse.

Nous avons donc fait subir à un lot d'éprouvettes un traitement de vieillissement accéléré consistant en des cycles successifs de séchage et de reprise d'humidité. Le test de flexion quatre points a été retenu pour évaluer l'endommagement du matériau.

V.5.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le principe est de faire subir un vieillissement accéléré du matériau en le soumettant à des cycles d'humidification et de séchage successifs, puis de le tester en flexion quatre points afin d'évaluer son endommagement, c'est-à-dire une éventuelle diminution des contraintes de rupture en flexion.

Un lot spécial d'éprouvettes a été préparé pour cette étude. En fin de fabrication, elles ont été conservées en étuve à 45°C jusqu'au début du premier cycle de vieillissement.

Le traitement se déroule dans une enceinte climatique programmable. Les phases d'humidification consistent en un séjour d'une semaine avec une consigne de 23°C et 90% d'humidité relative. Les phases de séchage se déroulent à 45°C sans consigne d'humidité, leur durée est également d'une semaine.

La succession de deux phases décrites ci-dessus constitue un cycle, les éprouvettes ont subi 5 de ces cycles, soit un traitement de 10 semaines.

Cette partie de l'étude ne concerne que les composites contenant des broyats de pin et de peuplier. La moitié de la population d'éprouvettes a finalement été testée en flexion quatre points (voir paragraphe IV.1.2) à l'état sec, soit en sortie d'étuve à 45°C et après refroidissement en sac étanche. L'autre moitié a été testée après conditionnement à 90% d'humidité relative et à 23°C, ce qui est censé simuler les pires « conditions de service » du matériau.

V.5.2 DEFINITION DE L'ENDOMMAGEMENT

La figure suivante représente les valeurs de contraintes de rupture obtenues pour les composites de peuplier testés à sec.

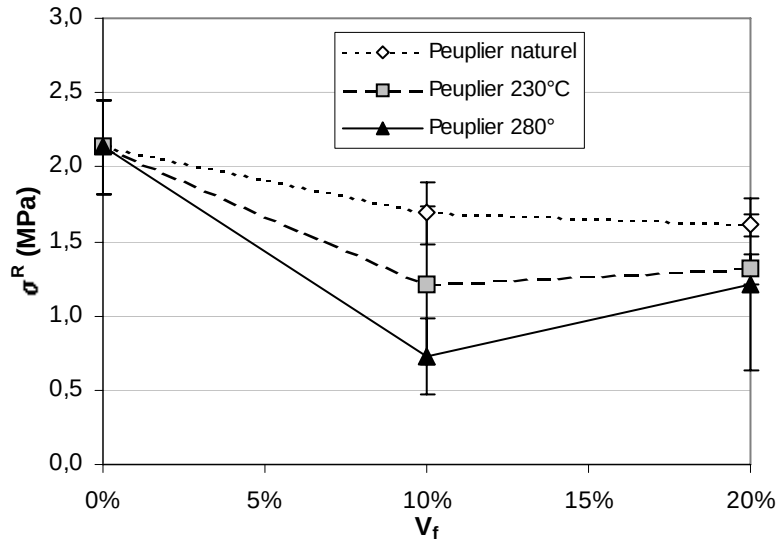


Figure 116 - Contraintes de rupture des composites de peuplier après vieillissement – test à sec

On remarque ici l'influence de la fraction volumique en bois, qui est tout à fait similaire à celle observée pour les composites non vieillis. Le point à 10% est ici également un minimum de contrainte de rupture (voir paragraphe IV.2.2). Toutefois, une comparaison avec les mesures des éprouvettes non vieillies met en évidence une diminution générale des contraintes, y compris pour le gypse : 2,55 ± 0,22 MPa non vieilli, 2,14 ± 0,32 MPa après vieillissement.

Nous en avons déduit que pour établir une base de comparaison entre les diverses nuances, mieux vaut présenter les résultats sous la forme d'un taux d'endommagement dénommé ensuite « endommagement », et défini sous la forme :

$$\text{Endommagement} = \frac{\sigma_i^{initial} - \sigma_i^{vieilli}}{\sigma_i^{initial}}$$, i balayant toutes les nuances.

Cette valeur, exprimée en pourcentage, est donc une estimation de la diminution de la contrainte de rupture due au vieillissement, l'état de référence pour chaque nuance étant l'éprouvette n'ayant subi aucun cycle, à rapprocher du matériau tel qu'il se trouverait en sortie de ligne de fabrication.

V.5.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RETIFICATION

Les endommagements sont présentés pour chaque essence à la fois à l'état sec et à l'état « humide », ce dernier désignant les éprouvettes conditionnées à 23°C, 90% d'humidité relative avant test de flexion.

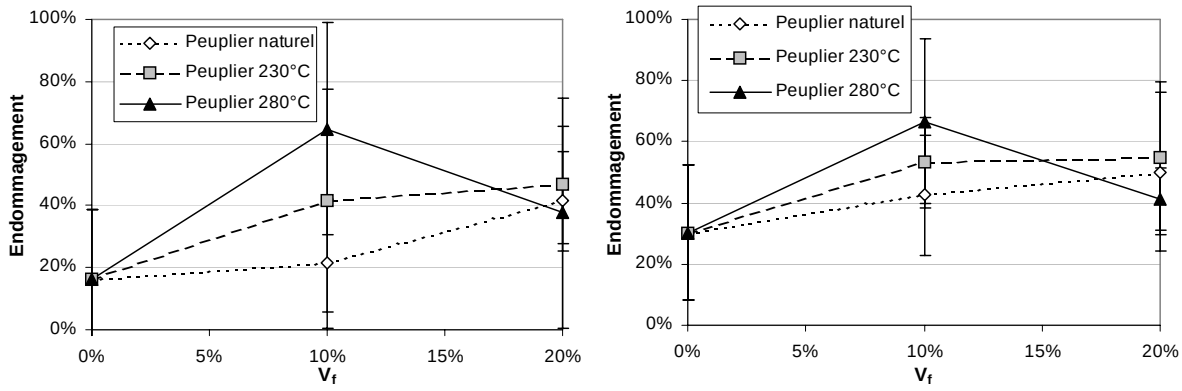


Figure 117 - Endommagement des composites de peuplier : (a) - test à sec ; (b) - test après conditionnement à 90% d'humidité relative

Il apparaît clairement que les endommagements sont supérieurs pour l'état humide, de par la diminution de la contrainte de rupture du gypse par l'eau, qui joue le rôle de plastifiant. Dans le cas du peuplier (Figure 117), le matériau est de plus en plus endommagé si on augmente la température de rétification. La fraction volumique semble importante, puisqu'on observe encore l'effet de « minimum » de la contrainte de rupture à 10%, qui devient un maximum d'endommagement.

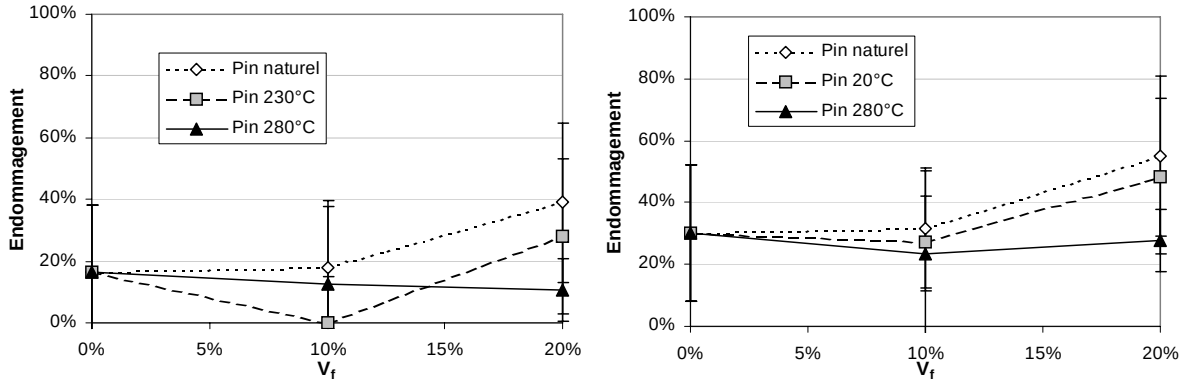


Figure 118 - Endommagement des composites de pin : (a) - test à sec ; (b) - test après conditionnement à 90% d'humidité relative

Les mesures relatives au pin sylvestre (Figure 118) sont différentes par bien des points. On constate d'abord que la rétification permet d'obtenir un matériau qui « vieillit » mieux, c'est à dire que les endommagements semblent diminuer lorsque la température de rétification augmente.

L'incorporation de pin sylvestre semble donc être la meilleure solution si l'on désire diminuer les endommagements du matériau au cours du temps ; si ce choix est effectué, il est également intéressant d'utiliser les fibres en quantité faible (environ 10%). Cela permet de limiter l'endommagement, qui reste de l'ordre de celui de la matrice seule.

Si l'essence choisie est le peuplier, il s'agit au contraire de dépasser cette fraction volumique qui correspond à un maximum d'endommagement.

V.6 CONCLUSION

Une installation et une méthode expérimentales originales nous ont permis d'établir des courbes isothermes de reprise d'humidité et des variations dimensionnelles résultantes.

Les isothermes de reprise d'humidité montrent une augmentation de celle-ci lorsque la fraction volumique augmente, quelle que soit la nature de la fibre. Nous y voyons un résultat de l'additivité des caractères hydrophiles du gypse et du bois.

La rétification à température modérée permet de diminuer l'absorption d'humidité sur tout l'intervalle d'humidité relative (30%-100%). Pour un traitement plus violent, le

comportement est modifié de telle manière que les taux d'humidité à l'équilibre peuvent être supérieurs à ceux mesurés pour les composites de bois naturel.

La mesure des gonflements montre que la rétification induit comme espéré une stabilisation dimensionnelle du composite, de telle manière qu'il est possible d'obtenir des gonflements inférieurs à ceux du gypse. Les meilleures performances sont obtenues pour le traitement thermique à 280°C. Il sera donc nécessaire de trouver un compromis entre cette stabilisation dimensionnelle et la perte des propriétés mécaniques observée au chapitre IV.

Des essais de flexion quatre points sur des éprouvettes saturées d'humidité ont montré que le matériau conserve encore un comportement ductile, malgré les modifications (notamment la plastification et la diminution des contraintes de rupture) des propriétés mécaniques des deux composants.

Un traitement de « vieillissement accéléré » par des cycles humidification – séchage a permis de mettre en évidence la différence de comportement de chaque essence. Le pin sylvestre permet d'obtenir un matériau dont les diminutions de contraintes de rupture en flexion sont les plus faibles. Dans le cas du peuplier, le vieillissement tend à exacerber l'effet de fraction volumique critique, mais à de plus fortes fractions volumiques, l'effet du renfort parvient à contrecarrer les endommagements.

Chapitre VI - Extrapolation vers le produit fini

VI.1 MESURE DE LA DENSITE DU MATERIAU COMPOSITE

Outre les propriétés que nous désirions améliorer, il était également intéressant de parvenir à un allégement du produit, puisqu'il est destiné à subir de nombreux transports et manipulations sur les chantiers.

La densité du composite a été mesurée par pesée des éprouvettes après refroidissement en sac étanche et mesure de leurs dimensions.

Ces mesures sont à comparer à la densité obtenue pour le Selecta : $d_{dihydrate}$ = 0,99 ± 0,012 (sur 6 mesures). Chaque point de données relatif au composite correspond à la moyenne de 12 mesures.

VI.1.1 PIN SYLVESTRE

Les mesures de densité des éprouvettes à base de pin sylvestre sont rassemblées dans la Figure 119.

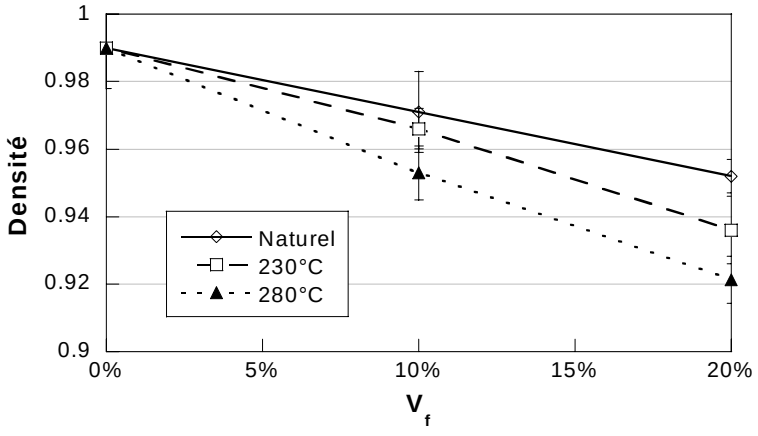


Figure 119 - Densité des composites à base de pin sylvestre

On constate que se produit l'effet d'allégement attendu, c'est-à-dire que l'incorporation de bois, environ deux fois moins dense que le gypse, provoque une diminution de la densité du composite.

On note également que l'allégement du bois par la rétification, constaté sur le bois massif, se reporte sur le matériau fini, puisqu'à fraction volumique fixée, la densité diminue lorsque la température de rétification augmente.

VI.1.2 PEUPLIER

La figure suivante rassemble les mesures concernant le composite à base de peuplier.

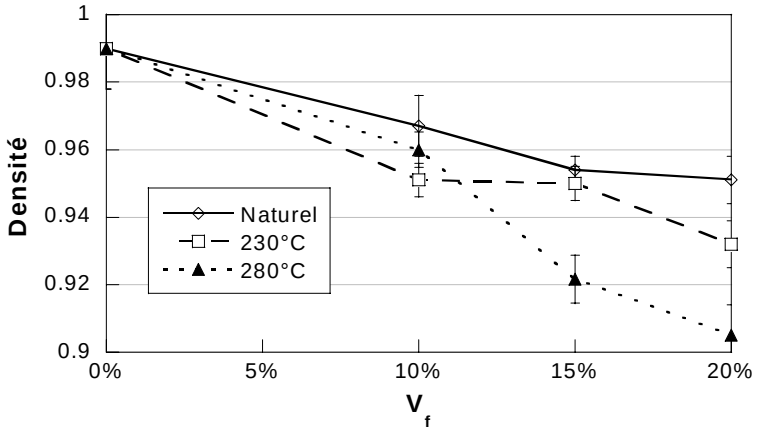


Figure 120 - Densité des composites à base de peuplier

Le résultat immédiat pour les deux essences est que l'incorporation de particules de bois induit une diminution de la densité lorsque la fraction volumique augmente. Cette diminution est d'autant plus prononcée pour le bois rétifié, de densité plus faible que le bois naturel.

Les diminutions de densité s'approchent de 10% pour des fractions volumiques de 20% environ. Ceci nous permet d'obtenir des propriétés de renfort tout en allégeant le matériau, ou d'obtenir des contraintes de rupture équivalentes au gypse pour un matériau plus léger.

L'importance de la densité du composite est mise en évidence dans le prochain chapitre, qui traite des propriétés mécaniques du produit fini, la plaque.

VI.2 ESSAIS DE FLEXION TROIS POINTS SUR DES ECHANTILLONS DE PLAQUE

VI.2.1 LA PLAQUE DE PLATRE

Ce produit préfabriqué est destiné à la construction de cloisons, sur des armatures métalliques de dimensions diverses. Il se présente sous la forme de plaques d'environ 12 mm d'épaisseur, constituées de feuilles de carton collées sur du gypse.

Il s'agit en définitive d'un matériau sandwich, avec un cœur de plâtre et des peaux en carton fin de qualités diverses suivant l'application visée (voir Figure 121).

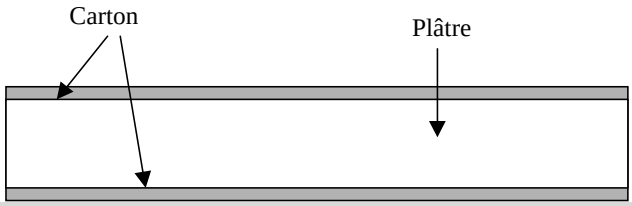


Figure 121 - Structure de la plaque de plâtre

Il est possible de jouer sur la formulation de la pâte gâchée pour conférer des propriétés particulières au plâtre, surtout lorsqu'on souhaite modifier la masse volumique du produit fini (principalement via le rapport E/P).

Les propriétés mécaniques d'un tel produit sont très dépendantes de sa densité, c'est pourquoi elles sont toujours représentées en fonction de celle-ci, ou plutôt de la masse de la plaque par mètre carré, son épaisseur étant calibrée.

La réponse d'un échantillon de plaque en flexion trois points est représentée sur la Figure 122. Elle est caractéristique d'un matériau sandwich dont les deux composants voient leur rupture survenir à des déformations différentes.

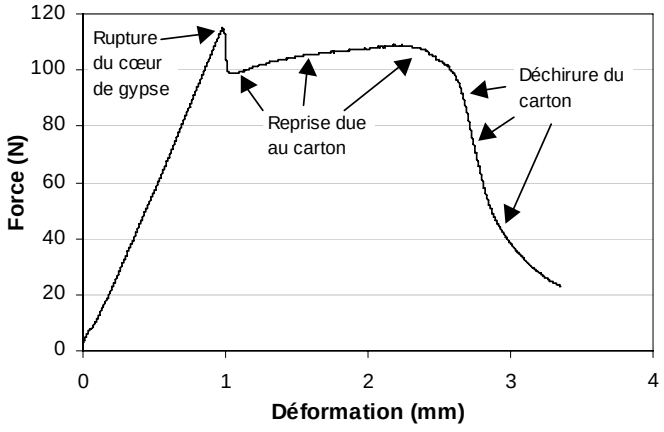


Figure 122 - Réponse en flexion trois points d'un échantillon de plaque

C'est ici le gypse qui rompt en premier, à cause de son comportement élastique fragile qui lui confère une déformation à rupture relativement faible. On observe ensuite une reprise d'effort due à la résistance du carton et sa cohésion avec le gypse. Le carton finit enfin par se déchirer et céder, ce qui occasionne la chute de l'effort de flexion en fin d'essai.

VI.2.2 CONTRAINTES ULTIMES DE PLAQUES COMPOSITES

Les résultats obtenus avec des broyats sont représentés en Figure 123. Pour les raisons exposées au paragraphe précédent, les mesures sont exprimées en fonction de la masse de la plaque au mètre carré. Un seul point de données par nuance était disponible.

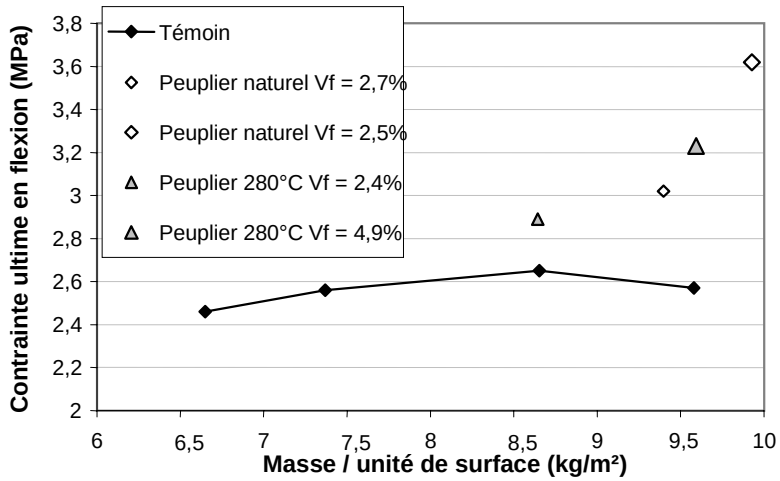


Figure 123 - Contraintes de rupture en flexion trois points de plaques composites – broyats

On constate que l'emploi des broyats permet une augmentation de la contrainte ultime, même à faible fraction volumique, fait qui n'était pas observé sur des échantillons de flexion quatre points.

Nous pensons que le mode de moulage de ces échantillons permet de réduire la dispersion d'orientations des particules de bois qui, de tridimensionnelle pour le composite brut, devient presque bidimensionnelle pour la plaque, ce qui est un arrangement plus favorable à la résistance à la fissuration.

L'augmentation des contraintes de rupture est assez conséquente (environ 20 à 28% pour le peuplier naturel), mais ceci est contrebalancé par une densité de plaque assez élevée (environ 10 kg/m²) ce qui, dans l'objectif de rechercher un bon rapport résistance/densité, est rédhibitoire.

La figure suivante représente des enregistrements de flexion obtenus sur des plaques composites élaborées à partir de bois défibré, le plus efficace dans le cas du composite brut. Elle montre comment la présence du bois élimine la distinction entre la rupture de la matrice et la reprise du carton, augmente l'effort mesuré durant cette reprise carton, et prolonge celle-ci jusqu'à une déformation double de celle mesurée pour la plaque standard.

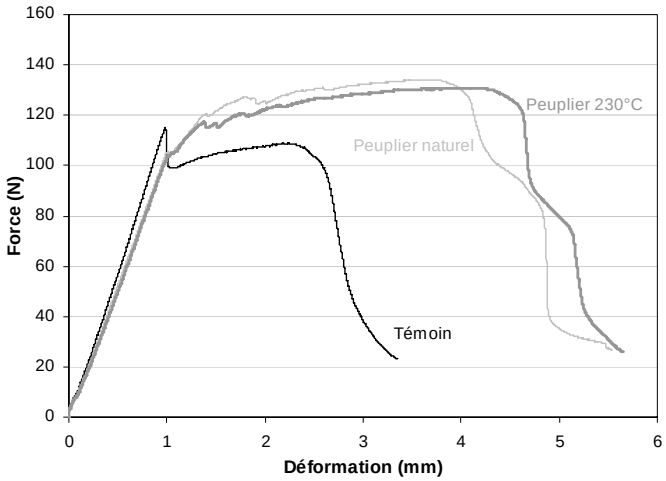


Figure 124 - Enregistrements de flexion trois points sur des plaques composite - bois défibré

La température de rétification ne semble avoir que peu d'influence sur ces caractéristiques du comportement du matériau, à la différence, encore une fois, de ce qui avait été observé en flexion quatre points sur le composite brut.

L'interprétation de ces mesures en termes de contraintes ultimes est représentée en Figure 125. On y retrouve la faible influence de la rétification observée précédemment. L'augmentation des contraintes est ici de l'ordre de 20%, pour des densités de plaque comprises entre 8 et 9 kg/m², ce qui est plus intéressant que le cas précédent.

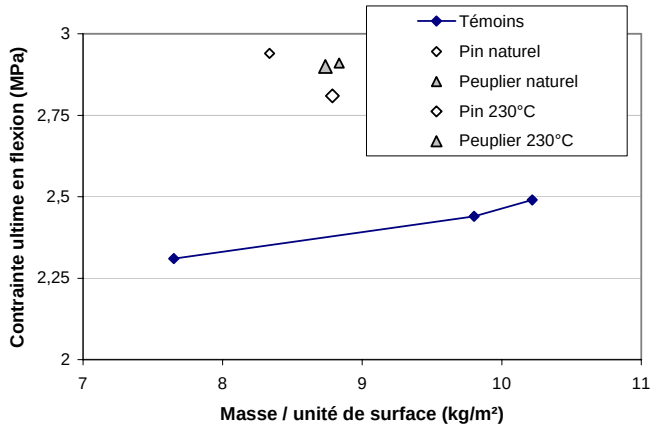


Figure 125 - Contraintes de rupture en flexion trois points de plaques composites – bois défibré

C’est sur ce point que nous constatons que les résultats obtenus sur le composite brut, à savoir l’efficacité optimale du bois défibré, sont transposables à la plaque. On obtient des augmentations de contraintes équivalentes à celles des broyats pour des densités finales de plaque plus faibles.

La faible influence de la rétification sur les propriétés mécaniques des plaques est également un point intéressant, puisqu’il permet d’obtenir un matériau à la fois renforcé et relativement stable dimensionnellement.

Dans tous les cas, les résultats obtenus sur les plaques sont plus prometteurs que ceux obtenus sur le composite brut (plus proche d’un autre produit préfabriqué, le carreau). Ceci laisse entrevoir la possibilité d’obtenir un matériau résistant à la fissuration et dimensionnellement plus stable.

VI.3 ESSAIS D’ARRACHEMENT DE VIS SUR DES ECHANTILLONS DE PLAQUE

VI.3.1 MODE OPERATOIRE

Nous avons mis en place un test objectif permettant d’évaluer le matériau dans le contexte de sa mise en œuvre, en particulier au niveau de la solidité du vissage dans la plaque sans l’emploi de chevilles spécifiques.

Six échantillons de dimensions 5×3 cm ont été découpés dans chaque nuance de plaque. Dans chacun d’eux, une vis spéciale plâtre a été posée à l’aide d’une visseuse électrique (voir Figure 126).

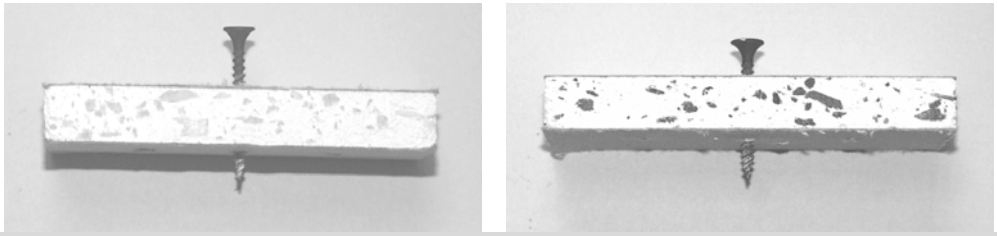


Figure 126 - Echantillons d'arrachement de vis - vue latérale

Le point délicat de cette opération est de faire en sorte que la vis soit la plus perpendiculaire possible de la surface de la plaque, celle-ci servant de point d’appui pour exercer la traction sur la vis. Dans le cas contraire, des efforts transversaux s’exercent sur le gypse et la vis, ce qui est une source de dispersion des mesures.

L'arrachement de vis a été effectué sur la presse Ibertest utilisée lors des essais de flexion, programmée pour une traction de 1mm/min. Le « mors » de traction consiste en une pièce évidée agissant comme une fourche agrippant la tête de la vis. Elle est fixée sur une rotule permettant les mouvements latéraux nécessaires à la mise en place.

Lors de la traction, l'appareil enregistre la force exercée sur la vis et trace celle-ci en fonction du déplacement de la traverse. La force d'arrachement retenue est égale à l'effort maximal mesuré au cours de l'essai.

VI.3.2 MESURES

La Figure 127 présente les mesures obtenues en fonction de la masse de la plaque par mètre carré, pour des plaques composites élaborées avec des broyats.

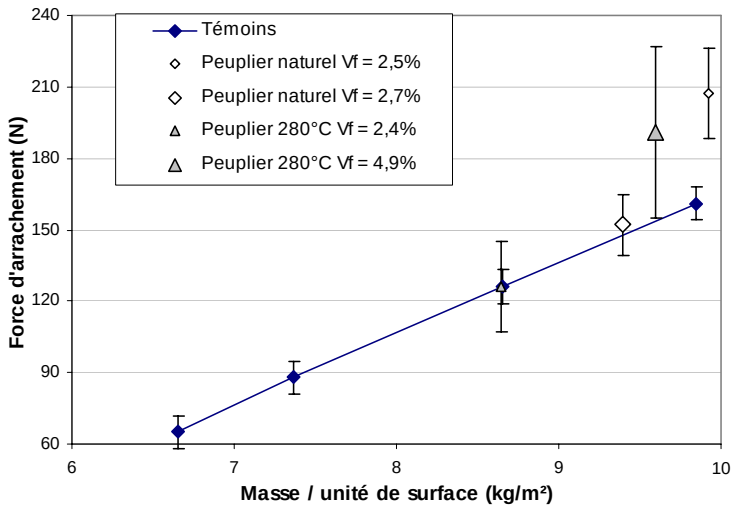


Figure 127 - Efforts d'arrachement de vis sur des plaques composites – broyats

On remarque la dispersion relativement élevée des mesures sur les plaques composites, comparées aux mesures effectuées sur les plaques standard, qui donnent une idée de la dispersion due au test lui-même. Nous attribuons ce fait à l'hétérogénéité du matériau, et à la relative dispersion des particules de bois au voisinage du point d'insertion de la vis.

Le peuplier naturel, pour deux fractions volumiques pourtant proches, donne deux résultats disparates représentatifs de la variabilité des résultats obtenus. Dans le cas du peuplier traité à 280°C, seule la plus forte fraction volumique (environ 5%) permet d'obtenir une augmentation significative des efforts d'arrachement de vis. Remarquons également que les meilleures performances sont atteintes pour les plaques les plus denses, ce qui signifie que les propriétés matricielles conservent ici leur importance.

VI.4 EVALUATION DES COUTS DE FABRICATION

VI.4.1 DIAGRAMME GENERAL DU PROCEDE

Le schéma général du procédé complet de fabrication de plaques de composite est présenté sur la figure suivante.

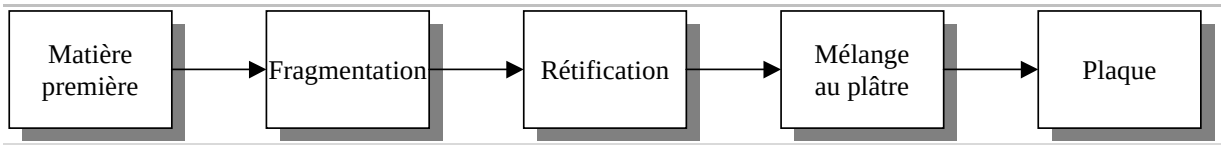


Figure 128 - Diagramme schématique du procédé de fabrication de plaques composites gypse – bois

Cet ordre dans les opérations a été fixé lors de l'étude, notamment en ce qui concerne les étapes de fragmentation et de rétification, qui dans cet ordre permettent d'obtenir des fibres les plus élancées possible, comme nous l'avons montré au début du Chapitre IV. La rétification modifie en effet le comportement du bois vis-à-vis des opérations de fragmentation, le broyage produisant des particules de moins en moins élancées, et le défibrage réduisant le bois à de la sciure fine.

C'est ici l'opération finale, la fabrication de la plaque, et surtout la production souhaitée en m² par an, qui nous permettra finalement d'évaluer un coût par m² de plaque.

VI.4.2 COUT DE LA MATIERE PREMIERE ET DE SA FRAGMENTATION

C'est tout d'abord la disponibilité d'un bois qui fixe son prix. En France, l'exploitation de pin sylvestre est peu développée, on trouve plutôt du pin maritime et du peuplier, essence à croissance rapide et bien souvent reproduite par clonage, ce qui assure de plus une certaine homogénéité de propriétés d'un lot de bois à l'autre.

C'est ensuite la qualité du lot qui va modifier ce prix : bois écorcé ou non, bois de sciage, de rebut, chutes, copeaux de scierie, etc. Dans ces derniers cas, il faut noter qu'il est difficile d'obtenir une essence en particulier, car les déchets sont rarement triés.

VI.4.2.1 Bois de grume

Il s'agit du bois sous la forme la plus brute, c'est à dire de tronc débarrassé des branches.

Le tableau suivant présente les prix moyens constatés sur la région Centre en 1999. Ils s'entendent hors TVA et « bord de route », c'est à dire avant chargement et transport[1].

Essence	Prix moyen (FF / m^3)
Pin sylvestre	238
Peuplier	189

Tableau 16 - Prix moyens de bois de grumes en 1999

VI.4.2.2 Bois de sciage

Il s'agit de bois semi-transformé en sortie de scierie. Son prix dépend de la qualité du bois, des pièces (planches, madriers, voliges, …), de leurs dimensions et du séchage éventuel de celles-ci.

Le tableau suivant regroupe les fourchettes de prix du bois de sciage au 1er janvier 2001. Ils s'entendent hors TVA, au départ camion, par 10m^3 minimum[2].

Essence	Fourchette de prix (FF / m^3)
Pin sylvestre	695-1825
Peuplier	895-1650

Tableau 17 - Fourchettes de prix du bois de sciage au 1er janvier 2001

VI.4.2.3 Bois de trituration

Il s'agit de bois de rebut ou de déchet destiné à des opérations de fragmentation, telles que celle que nous envisageons. Il s'agit de la source d'activités telles que la fabrication du papier ou de panneaux de particules.

Les prix moyens en 1999 sont donnés dans le tableau suivant[3] :

Essence	Prix moyen (FF / m^3)
Pin sylvestre	134
Peuplier	128

Tableau 18 - Prix moyens du bois de trituration en 1999

[1] Source : Arbocentre http://www.arbocentre.asso.fr/infoFil/Fonds/prix.htm

[2] Source : Le Bois National, 10 février 2001, pp 17-18

[3] Source : Arbocentre http://www.arbocentre.asso.fr/infoFil/Fonds/prix.htm

VI.4.2.4 Fraisille

La fraisille est vendue 2500 FF HT la tonne, ce qui couvre donc le coût de la matière première et de sa fragmentation, sans parler de la marge du fabricant.

Nous pouvons retenir ce prix si la solution de sous-traitance de la fragmentation est retenue. Il correspond à environ 1250 FF le mètre cube de bois, fragmentation comprise.

VI.4.2.5 Coût de la fragmentation

Le coût de cette opération est délicat à estimer, puisqu'il s'agit en général d'une donnée que les entreprises souhaitent conserver confidentielle. On peut néanmoins se baser sur les prix du bois transformé.

Pour le bois broyé, le prix s'échelonne entre 460 et 555 F la tonne[4]. Cela revient à 230-278 F le mètre cube. Le coût du broyage s'élève autour de la centaine de francs, mais nous retiendrons ces chiffres pour notre estimation.

Un indicateur du coût du défibrage peut être donné par le prix de la pâte papetière, un produit qui nécessite le blanchissement chimique des fibres après le défibrage. Le coût de la pâte en 1998 est estimé à 550 $ la tonne[5], soit environ 4400 F la tonne, ou 2200 F le mètre cube de fibre. Notre fibre ne sera pas aussi fine que celle contenue dans de telles pâtes, et elle n'aura pas subit le traitement chimique. De plus, le défibrage mécanique ou thermo-mécanique est signalé largement comme étant économique. Nous estimons le coût du défibrage à 1000-1500 F le mètre cube.

VI.4.3 EVALUATION DU COUT DE LA RETIFICATION

Ce point est délicat à traiter, car nous ne disposons pas de points de repère concernant la rétification de bois fragmenté. L'industrialisation de la rétification ne s'applique en effet qu'au bois « massif », en fait sous forme de planches, et il s'agit d'un procédé batch assez lourd à faire fonctionner.

[4] Sources : ADEME http://www.citeweb.net/ageden/autom.html, Alsapresse http://www.alsapresse.com/jdj/99/02/03/AK/article_1.html

[5] Source : Quid

Il est très probable que la rétification du bois fragmenté peut s'effectuer en continu, ce qui réduit grandement les coûts de fonctionnement de l'installation. Toutefois, insistons sur le fait qu'aucune solution technique de traitement de bois fragmenté n'existe aujourd'hui, mis à part l'installation de très faible capacité utilisée dans cette étude, et qu'un travail de développement est nécessaire en ce sens.

Sur la base des prix de la rétification du bois massif, nous pouvons évaluer le coût de la rétification à 1200-1300 FF par mètre cube de bois de résineux et 1500-1600 FF par mètre cube de bois de feuillu.

VI.4.4 ESTIMATION DU SURCOUT AU METRE CARRE DE PLAQUE

Le paragraphe précédent montre que plusieurs scénarios peuvent être prévus, selon l'essence et l'origine de la matière première, la méthode de fragmentation retenue, et la rétification ou non des fibres.

Les paramètres de la fabrication des plaques composites peuvent se résumer sur le schéma suivant :

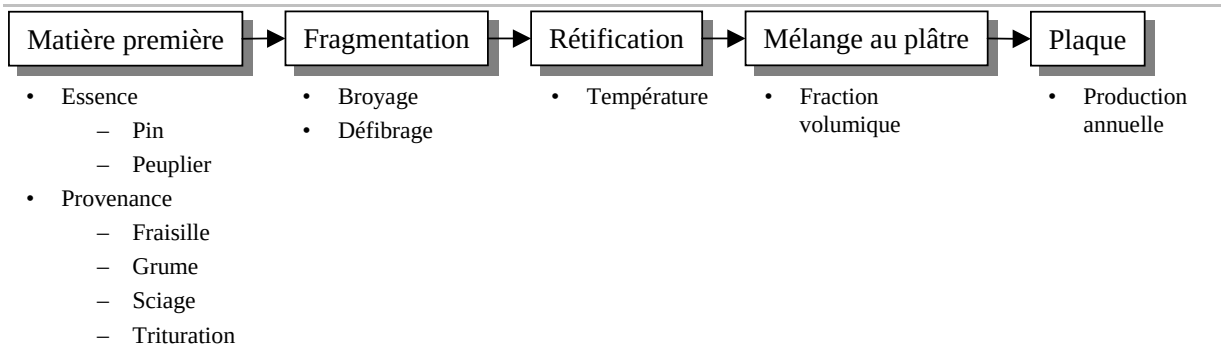
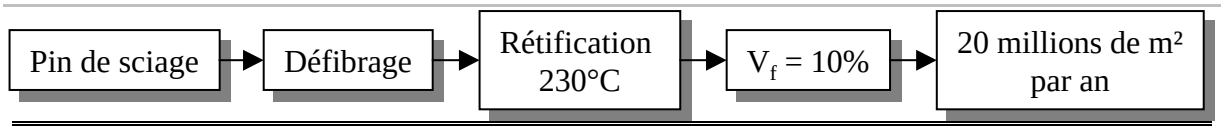


Figure 129 - Paramètres de fabrication du composite

Notons que si le choix de la provenance se porte sur la fraisille, l'essence est forcément du pin, et le coût de fragmentation est compris dans le coût de la fraisille. De plus, la fourchette donnée pour l'estimation du coût de la rétification tient compte des diverses températures. Nous pouvons donc donner des estimations en termes de fourchettes pour le surcoût au m² de plaque.

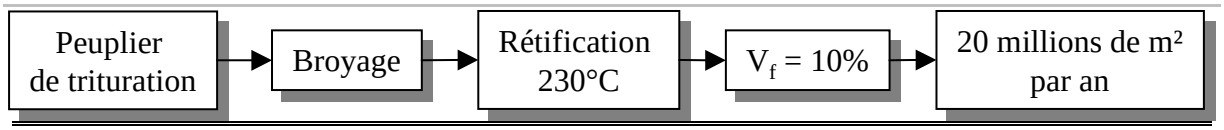
L'estimation suivante porte sur les choix de matière première les plus onéreux :



Coût (F/m^3)	Coût (F/m^3)	Coût (F/m^3)	Surcoût (F/m² de plaque)
695-1825	1000-1500	1200-1300	0,38-0,60

Le choix de bois de sciage augmente les coûts car son prix tient compte de la sélection, la coupe et le séchage du bois. C'est le choix économiquement le moins judicieux. Le surcoût au m² de plaque s'élève à 0,38-0,60 F.

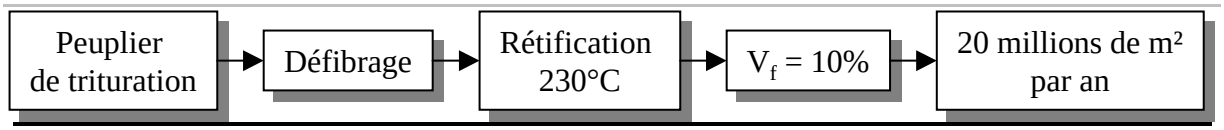
La séquence la plus économique semble être la suivante :



Coût (F/m^3)	Coût (F/m^3)	Coût (F/m^3)	Surcoût (F/m² de plaque)
128	230-278	1500-1600	0,20-0,22

Le broyage, avec son coût moins élevé que le défibrage, car il s'agit d'une opération moins élaborée, permet de diminuer le coût au m² de plaque de 66% environ. Toutefois, cette solution ne nous donne pas un aspect de particules idéal.

Le schéma suivant représente à nos yeux la séquence la plus probable dans les choix de matière première, de fragmentation et de traitement thermique, afin d'obtenir les résultats optimaux :



Coût (F/m^3)	Coût (F/m^3)	Coût (F/m^3)	Surcoût (F/m² de plaque)
123	1000-1500	1500-1600	0,34-0,42

Ce choix se porte sur du peuplier défibré (nuance pour laquelle les résultats ont été optimaux) traité à 230°C et pour une fraction volumique de 10%. On obtient un surcoût dû à l'incorporation de bois compris entre 0,34 et 0,42 F par m² de plaque.

On constate donc que quelles que soient les solutions retenues, le surcoût apporté par le bois au produit n'excède pas un franc par mètre carré pour un prix de vente de l'ordre de la

dizaine de francs au mètre carré. L'ordre de grandeur de ce surcoût ne semble donc pas être rédhibitoire.

VI.5 CONCLUSION

Nous avons mis en évidence un intérêt supplémentaire de l'incorporation de bois dans le plâtre, l'allégement du matériau obtenu par rapport au gypse pur. Cela fait du bois fragmenté l'un des seuls renforts mécaniques potentiels du gypse à pouvoir l'alléger. Ajoutons que l'utilisation de bois rétifié, dont la densité diminue lorsque la température de traitement augmente, permet les plus fortes diminutions de densité du composite.

Les essais de flexion trois points sur échantillons de produits finis ont révélé la possibilité d'obtenir des augmentations de contraintes ultimes, même pour la morphologie broyat, et même pour du bois rétifié. Ceci semble provenir de la réorientation forcée des fragments de bois par effet de parois lors du moulage de la plaque, dans une géométrie d'épaisseur égale à une douzaine de millimètres.

L'utilisation de bois défibré permet d'atteindre des taux de renforts équivalents à ceux obtenus pour les broyats (environ 20%), mais à des densités de plaques moins élevées, ce qui confère à de telles plaques un meilleur rapport résistance/densité. Ce résultat semble être la transposition directe des observations effectuées en flexion quatre points sur la géométrie prismatique, pour laquelle le bois défibré permettait d'obtenir les meilleurs résultats.

Un essai instrumenté d'arrachement de vis sur des échantillons de plaque a montré une stabilité de mesure correcte sur les plaques standard, mais les plaques composites se sont révélées induire des dispersions plus élevées, sans doute dues à leur hétérogénéité. Il semble néanmoins que des augmentations d'efforts d'arrachement sont obtenues, ce qui indique que le matériau composite est moins endommagé que le gypse au voisinage du point d'intrusion de la vis.

Cette dernière remarque a été confirmée avec des essais de vissage dans des éprouvettes prismatiques de type flexion quatre points ; si l'opération est très délicate dans des échantillons de gypse, elle est plus aisée dans le composite, et on constate même la possibilité de dévisser puis revisser sans problème. Le renfort semble donc tel que le pas de vis créé en force lors du premier vissage résiste.

Ces résultats montrent donc tout l'apport du renfort bois à la matrice gypse dans le contexte du produit fini envisagé, à des fins de faciliter le vissage dans le matériau.

Conclusion générale

LE COMPOSITE GYPSE-BOIS

LA FABRICATION DU MATERIAU

La bibliographie relative à l'association bois-ciment pouvait laisser craindre une influence importante des extractibles du bois sur la prise du plâtre ; la formation de gypse intervient en effet dans le mécanisme de prise du ciment.

Nous avons montré que les extraits aqueux de bois induisent bien des retards de la cinétique d'hydratation du semihydrate, et que ces retards dépendent de la concentration des extraits. L'agent impliqué joue manifestement sur la germination du gypse dans le système. Les extraits de peuplier rétifié à 230°C se sont révélés les plus retardants.

L'analyse chimique des molécules hydrophiles présentes dans ces extraits nous a permis de dresser une liste de substances comprenant l'acide acétique et des molécules phénoliques, qui, une à une, montrent des effets variés sur la cinétique, mais loin d'être similaires aux effets des extraits eux-mêmes. Le mélange des extractibles identifiés permet d'obtenir de légers retards, indiquant qu'une synergie se crée entre les molécules, mais sans que nous retrouvions les forts retards observés pour les extraits.

Les agents de retard n'ont pas été détectés par le protocole d'analyse que nous avons retenu, et notre hypothèse est qu'il s'agit de polyphénols, molécules plus lourdes et amphiphiles, capables de former des complexes avec le calcium.

De plus, nous avons simulé la fabrication du matériau, c'est à dire le mélange plâtre – eau – bois, dans un calorimètre isotherme, lequel n'a pas détecté de retard de cinétique d'hydratation. Notre conclusion est donc que si l'influence des extractibles s'exerce, à

condition que leur diffusion soit assez rapide, ce n'est que dans un volume restreint autour des particules de bois.

Par ailleurs, des observations au microscope électronique à balayage et des essais de flexion quatre points sur des éprouvettes de plâtre hydraté par des extraits aqueux ont montré que le faciès cristallin, lié aux propriétés mécaniques du gypse, n'était pas sensiblement modifié.

Ces éléments nous amènent donc à conclure que le matériau ne posera pas de problèmes de temps de prise lors de sa fabrication, ce que confirme le peu de difficulté avec lequel nous avons pu préparer nos échantillons.

PROPRIETES MECANIQUES

Le matériau a été caractérisé en flexion quatre points, ce qui nous a permis d'obtenir des renseignements sur sa contrainte de rupture (indice de sa résistance à la création d'une fissure sous l'application d'un effort) et sur le travail de rupture (à rapprocher de la résistance à la propagation d'une fissure, liée à la propriété de résistance au perçage et au vissage).

Nous avons pu montrer l'influence de la morphologie du renfort en essayant trois procédés de fragmentation du bois, parmi lesquels le défibrage se distingue en produisant les fibres les plus efficaces. Il est en effet le seul procédé à produire des particules de bois d'un élancement voisin de 15, avec des « fibrilles », ou défibrages partiels, provoquant des ancrages dans la matrice gypse, et améliorant ainsi le transfert de charge du gypse vers le bois.

Les variations des contraintes de rupture avec la fraction volumique présentent pour les composites de broyats et de fraisille un effet de minimum que nous expliquons par la notion de fraction volumique critique, phénomène auquel semble s'ajouter la présence d'interstices à l'interface fibre-matrice, dus au retrait volumique du bois durant le séchage du matériau. Cette décohésion interfaciale voit ses effets négatifs contrebalancés par l'excellent transfert de charges obtenu avec le bois défibré, pour lequel la contrainte de rupture présente des variations monotones.

L'essence défibrée choisie a son importance, puisque les meilleures performances sont atteintes avec le seul peuplier, qui à l'état naturel, permet d'augmenter de 52% la contrainte de rupture. Si le pin est utilisé, les contraintes restent de l'ordre de celles du gypse.

Pour toutes les nuances, on observe une augmentation du travail de rupture, ce qui signifie que quelle que soit l'influence des fibres sur la contrainte de rupture, elles jouent tout de même leur rôle d'absorbeur d'énergie lors de la propagation de la fissure, via des phénomènes d'extraction et de frottement. Une fois de plus, le bois défibré est le renfort le plus performant.

La rétification a quant à elle montré un effet négatif sur ces propriétés mécaniques ; lorsque la température de traitement augmente, on observe une diminution de la contrainte et du travail de rupture, malgré l'augmentation de la contrainte interfaciale de cisaillement. Nous rapprochons ce phénomène de la diminution de la contrainte de rupture en flexion du bois, observée sur le bois massif.

COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE L'HUMIDITE

L'étude de ce comportement a nécessité la mise en place d'un matériel et d'un protocole de mesure originaux, permettant de relever les prises de masse et les allongements longitudinaux d'échantillons prismatiques placés dans des atmosphères d'humidités relatives données. Ceci a permis de construire des isothermes à 23°C de reprise d'humidité et de gonflement.

Les reprises d'humidité du matériau montrent clairement que les caractères hydrophiles du gypse et du bois s'additionnent ; pour une humidité relative donnée, la prise de masse augmente linéairement avec la fraction volumique en bois. La pente de cette relation linéaire dépend de l'essence et de la température de rétification.

On observe en général une diminution de la pente dès une rétification à 230°C, puis cette pente augmente pour 280°C jusqu'à atteindre, voire dépasser la pente mesurée pour le bois naturel. Ceci traduit une plus forte capacité du bois traité de manière poussée à absorber l'humidité, ce qui ferait donc du matériau un réservoir d'eau intéressant non seulement pour des propriétés d'ignifugation, mais lui confèrerait également un rôle de « tampon » du taux d'humidité de la pièce dans laquelle il sert de cloisons.

Les variations dimensionnelles induites par cette absorption d'eau montrent quant à elles une dépendance vis à vis de la fraction volumique assez semblable à celle des contraintes de rupture du matériau, c'est à dire une première diminution pour de faibles proportions en bois, puis une augmentation lorsque la fraction volumique croît. Nous expliquons cet effet de

minimum par la présence d'interstices entre le bois et le gypse, qui « masquent » partiellement le gonflement du bois, cet effet diminuant avec la fraction volumique.

Par ailleurs, nous avons montré que la stabilisation dimensionnelle du bois par le procédé de rétification induit effectivement une stabilisation du matériau composite ; on obtient en effet pour certaines nuances des allongements inférieurs à ceux mesurés sur la matrice gypse. On peut donc réellement parler de stabilisation dimensionnelle de la plaque de gypse.

Nous avons également mis au point un protocole de vieillissement accéléré du matériau, consistant en une succession de périodes d'absorption d'humidité et de séchage. Les tests mécaniques subis par les échantillons ont montré que les deux essences n'ont pas du tout les mêmes performances. Les composites de peuplier montrent un endommagement systématique, que la fibre soit naturelle ou rétifiée ; le vieillissement semble également exacerber le phénomène de minimum de contraintes de rupture pour une fraction volumique de 10%. Les composites de pin, quant à eux, ne semblent pas subir d'endommagement très supérieur à celui du gypse, tant que la fraction volumique n'approche pas 20%. Pour ce dernier, la rétification semble permettre de diminuer les endommagements à terme.

SELECTION DES PARAMETRES DE FORMULATION

Comme le montrent les deux paragraphes précédents, l'option de fabrication du matériau se résume à un compromis entre l'amélioration des propriétés mécaniques du produit (contrainte et travail de rupture) et sa stabilisation dimensionnelle.

On peut ajouter d'autres propriétés comme son endommagement au cours du temps, la limite supérieure de fraction volumique utilisable, ou la force d'arrachement de vis donnant une idée de la résistance du matériau à l'accrochage d'un poids.

Le matériau optimal est donc obtenu par une formulation qui donne simultanément des valeurs satisfaisantes aux propriétés nommées ci-dessus.

La décision peut être facilitée par l'emploi de diagrammes portant l'une des propriétés en fonction d'une autre, à condition de sélectionner les plus pertinentes. La Figure 130 a été construite en portant les valeur de contraintes de rupture des composites de peuplier défibré en fonction des valeurs de gonflement à 50% d'humidité relative mesurées sur les composites de broyats.

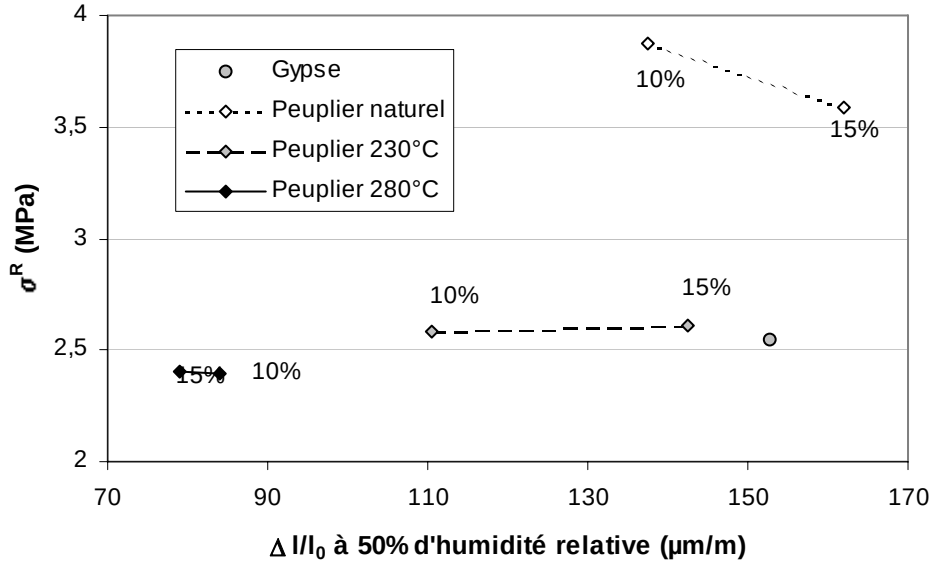


Figure 130 - Diagramme gonflement - contrainte de rupture des composites de peuplier

Le domaine de couples de valeurs à rechercher, à savoir contrainte de rupture élevée et gonflement faible, est situé ici en haut à gauche du diagramme.

La Figure 131 est construite sur le même principe, avec les valeurs de travail de rupture, plus en rapport avec l'efficacité au vissage.

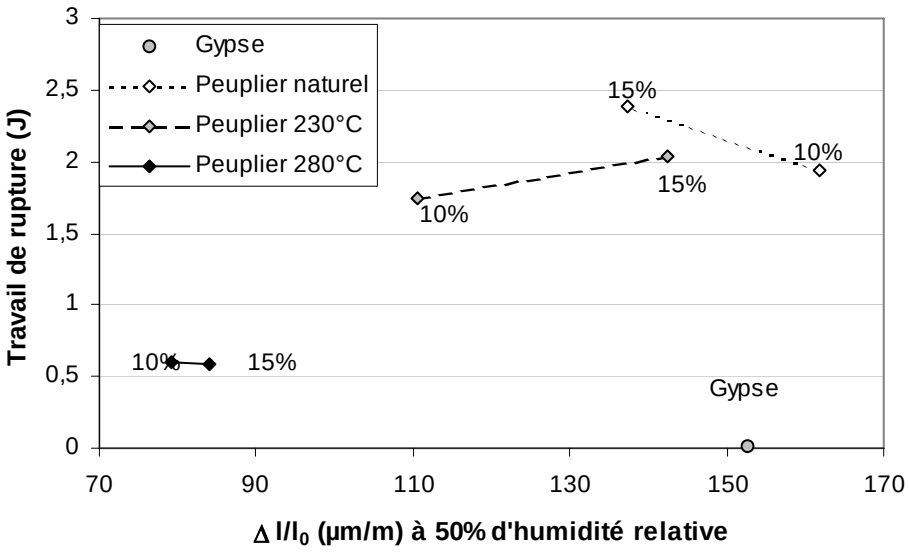


Figure 131 - Diagramme gonflement - travail de rupture des composites de peuplier

Cette fois, la fraction volumique de 10% pour le peuplier défibré traité à 230°C semble s'affirmer comme un bon compromis, avec à la fois une stabilisation dimensionnelle évidente

(diminution du gonflement de 25%) et un travail de rupture conséquent (multiplication par 80).

Parmi les nuances sélectionnées dans cette étude, celle-ci semble donc remplir nos conditions, et nous pouvons la retenir à titre d'exemple de formulation à utiliser.

DIRECTIONS DE RECHERCHE POUR L'OPTIMISATION DES PROPRIETES DU MATERIAU

Nous avons montré que la rétification induit des diminutions de contrainte et de travail de rupture du composite ; par ailleurs, utiliser une fraction volumique en bois moyenne permet de limiter les variations dimensionnelles du matériau. Il est évident que l'amélioration de transfert de charges de la matrice gypse vers la fibre de bois permet d'obtenir un renfort efficace à la fois pour de plus hautes températures de rétification, et à de plus faibles taux.

Afin d'obtenir cette amélioration, il nous semble particulièrement intéressant de travailler sur l'évaluation de l'élancement critique d'une part, et sur le procédé de défibrage couplé à la mesure des élancements par analyse d'image d'autre part.

Il s'agit donc de mettre en place un test de mesure des contraintes de rupture du bois en tension, si possible dans une géométrie la plus proche possible des dimensions des particules, ce qui permet alors de calculer l'élancement critique, si la contrainte de cisaillement interfaciale a été également mesurée.

L'étape suivante consiste à comparer la distribution d'élancements d'un lot de bois défibré avec sa valeur d'élancement critique, puis de tenter d'adapter cette distribution, par exemple en superposant sa moyenne ou son élancement maximum à l'élancement critique. Le procédé de défibrage du bois permet dans une certaine mesure ce travail, de par sa souplesse d'utilisation via la vitesse de rotation et l'écartement des disques défibreurs.

PERSPECTIVES : UTILISATION DU RENFORT BOIS AVEC UNE AUTRE MATRICE

Les enjeux d'une association avec une autre matrice que le gypse seront probablement différents ; avec un composite résine - bois, on pourra rechercher une diminution de masse volumique, tandis qu'un composite ciment – bois pourra viser des application structurales avec de meilleurs performances en compression. L'évaluation des performances du matériau

devra donc dans ces cas-là passer par les tests dédiés, tout comme notre test d'arrachement de vis sur des plaques.

Toutefois, il reste des points communs qui devront être repris dans le cas de telles études. Tout d'abord, l'étude de la fabrication, avec l'interaction possible entre les extractibles du bois et les cinétiques de solidification de la matrice, devra être reprise. La prise du ciment ou le durcissement d'une résine sont des phénomènes exothermiques, ce qui permet par exemple de suivre leur cinétique par calorimétrie.

Sur le plan des propriétés mécaniques du composite, le Chapitre II constitue une liste des données à rassembler sur le renfort bois, à laquelle manquent toutefois ses contraintes de rupture en tension, qui mènent au calcul de l'élancement critique. Par la suite, le travail sur la distribution d'élancements par le défibrage exposé précédemment permet d'optimiser l'effet de renfort.

Enfin, la mesure des variations dimensionnelles, s'il s'agit d'une propriété considérée comme importante pour l'application, doit être intégralement reprise.

Annexe 1 – Fonctionnement de l'installation de CPG-SM

PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Le principe repose sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre deux phases en contact: la phase stationnaire (emprisonnée dans la colonne) et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne.

La phase mobile est propulsée au travers de la colonne par un éluant (chromatographie liquide) ou un gaz vecteur (chromatographie en phase gazeuse, CPG). Dans notre cas, représentatif de la deuxième catégorie, ce gaz est de l'hélium.

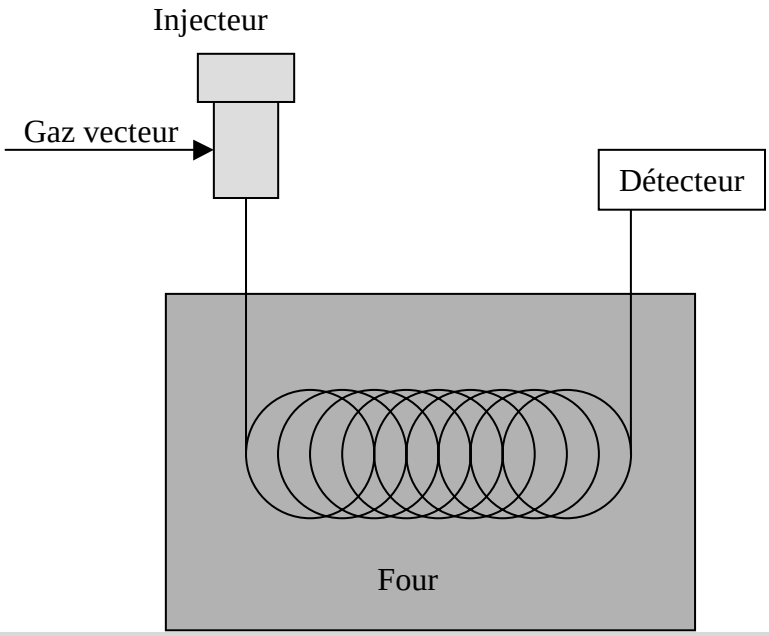


Figure 132 - Principe de fonctionnement d'un CPG

La phase stationnaire est généralement un polysiloxane greffé de manière variable selon la polarité (ou non-polarité) souhaitée. On choisit la colonne (donc la phase stationnaire) selon le caractère polaire ou non-polaire des molécules que l'on souhaite séparer et doser.

Le détecteur le plus courant est le détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionisation Detector, FID). Les effluents sortent de la colonne capillaire et passent à travers une flamme hydrogène / air qui fractionne les molécules organiques en ions. Ces ions sont collectés lors de leur passage entre deux électrodes et produisent un signal électrique. Ce signal est reporté sur un chromatogramme, où chaque pic correspond à un constituant.

La position temporelle du pic est caractéristique d'une molécule, et l'aire du pic est proportionnelle à la concentration du constituant dans le mélange. A condition d'établir au préalable des droites d'étalonnage pour chaque molécule, il est donc possible d'effectuer un dosage.

On conçoit que le FID a un énorme défaut ; il n'est utile que lorsqu'on souhaite doser un mélange de substances dont les temps de rétention ont été préalablement mesurés séparément sur des solutions étalons. En d'autres termes, il est impossible d'analyser un mélange de constituants inconnus sur un CPG muni d'un simple FID.

Les appareils les plus récents proposent donc un couplage avec un spectromètre de masse, qui permet l'identification des constituants en sortie de la colonne.

PRINCIPE DU SPECTROMETRE DE MASSE

Un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé.

Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique (voir Figure 133).

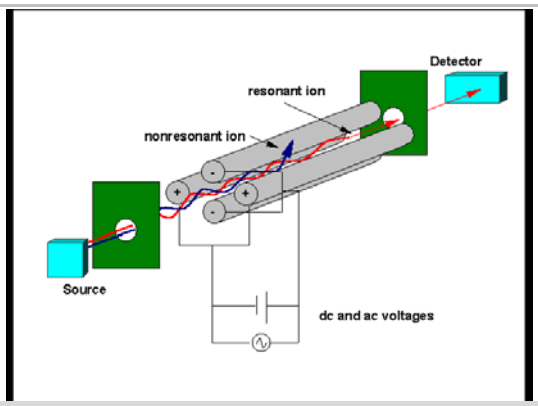


Figure 133 - Principe du détecteur d'un spectromètre de masse

Notre appareil fonctionne sur le principe du quadripôle ; sous l'action de deux champs électriques orthogonaux variables, les ions sont triés selon le rapport m/z. La fréquence des champs électriques est égale à la fréquence d'échantillonnage choisie (2 acquisitions par seconde dans notre cas).

Les signaux obtenus permettent l'établissement de spectres de masse, qui représentent l'intensité détectée en fonction de m/z. Cette valeur étant entière, les spectres prennent l'aspect de raies discrètes placées à des valeurs précises de m/z. Les dissociations des molécules sous l'effet du bombardement électronique étant caractéristiques de leur structure, un spectre de masse est donc « l'empreinte digitale » d'une molécule unique.

Par comparaison du spectre de masse obtenu avec une banque de données informatique de spectres, l'identification des molécules est donc possible dès la sortie de la colonne chromatographique.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Paramètres du CPG	
Température de l'injecteur	240°C
Température de l'interface	250°C
Longueur de la colonne	30 m
Diamètre de la colonne	250 µm
Split	4

Tableau 19 - Paramètres de fonctionnement du chromatographe

Les rampes de température et de pression sont présentées en Figure 134. Ces rampes permettent de raccourcir les temps d'expérimentation en accélérant le parcours des molécules dans la colonne.

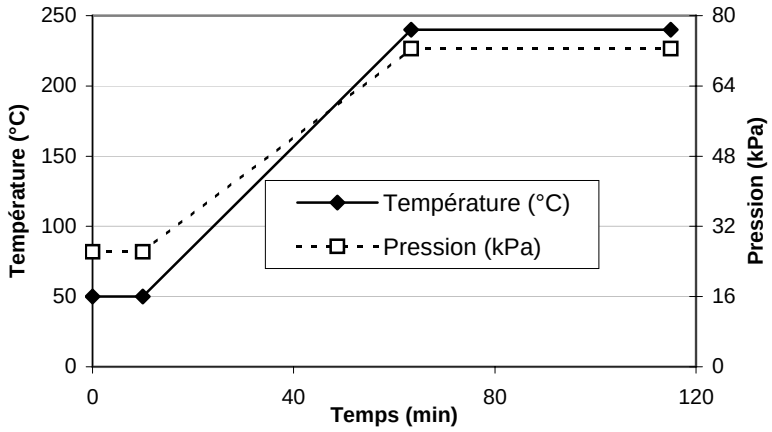


Figure 134 - Programmes de température et de pression du chromatographe

En ce qui concerne la détection et l'identification des substances contenues dans les extraits aqueux, les paramètres du spectromètre de masse sont les suivants :

Paramètres du SM	
Gamme M/Z	33 - 300
Acquisitions	2 par seconde
Gain	1,5 kV

Tableau 20 - Paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse

Ces réglages signifient que le spectromètre ne retiendra que les ions dont le rapport masse/charge est compris entre 33 et 300.

Annexe 2 – Calcul des formulations du composite

La mécanique des composites exprime les propriétés de ceux-ci en fonction de la fraction volumique en fibres. Pour des raisons de commodité, il est nécessaire de convertir ces fractions volumiques en compositions massiques des divers constituants : m_{bois}, $m_{plâtre}$ et m_{eau}.

Ce calcul doit être effectué pour chaque nuance de bois, puisque d'une essence à l'autre, et d'une température de rétification à l'autre, la densité réelle de celui-ci, donc le volume occupé à une masse donnée par celui-ci, varie.

Les éprouvettes de flexion quatre points ont pour dimension 16×16×4 cm, soit un volume de 256 cm^3 chacune. Elles sont moulées par lot de trois, ce qui représente donc un volume par gâchée après durcissement $V_t = 3 \times 256 = 768$ cm^3.

Le bois doit donc au final occuper une fraction V_f de ce volume. Comme nous cherchons à calculer la masse de bois m_{bois} à incorporer au mélange, nous l'exprimons sous la forme : $m_{bois} = d_{bois} \times V_f \times V_t$ où d_{bois} est la densité du bois considéré.

Par ailleurs, nous avons choisi de conserver le rapport E/P égal à 0,8, ce qui signifie que nous aurons dans tous les cas la relation : $m_{eau} = 0{,}8 \times m_{plâtre}$. De plus, afin de limiter la quantité de matière en excès lors du moulage, qui devient donc de la matière perdue, nous travaillons à masse constante de pâte $M_t = m_{bois} + m_{eau} + m_{plâtre} = 1400$ g.

Le calcul s'effectue donc de la manière suivante :

- Chaque nuance de bois est caractérisée par sa densité d_{bois}.
- Le calcul de la composition massique du mélange considéré est effectué par la résolution du système suivant :

$$\begin{cases} m_{bois} = d_{bois} \times V_f \times V_t \\ m_{plâtre} = \dfrac{M_t - m_{bois}}{1{,}8} \\ m_{eau} = 0{,}8 \times m_{plâtre} \end{cases}$$

Pin sylvestre naturel

Densité : 0,490 Charge : 1400 g

Fraction volumique : 5%		Parts	Parts/bois
Plâtre	767,32 g	1,000	40,8
Eau	613,86 g	0,800	32,6
Bois	18,82 g	0,025	1,0
	1400,0 g		

Fraction volumique : 15%		Parts	Parts/bois
Plâtre	746,42 g	1,000	13,2
Eau	597,13 g	0,800	10,6
Bois	56,45 g	0,076	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 10%		Parts	Parts/bois
Plâtre	756,87 g	1,000	20,1
Eau	605,50 g	0,800	16,1
Bois	37,63 g	0,050	1,0
	1400,0 g		

Fraction volumique : 20%		Parts	Parts/bois
Plâtre	735,96 g	1,000	9,8
Eau	588,77 g	0,800	7,8
Bois	75,26 g	0,102	1,0
	1400,00 g		

Pin sylvestre 230°C

Densité : 0,420

Fraction volumique : 5%		Parts	Parts/bois
Plâtre	768,82 g	1,000	47,7
Eau	615,05 g	0,800	38,1
Bois	16,13 g	0,021	1,0
	1400,0 g		

Fraction volumique : 20%		Parts	Parts/bois
Plâtre	741,94 g	1,000	11,5
Eau	593,55 g	0,800	9,2
Bois	64,51 g	0,087	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 10%		Parts	Parts/bois
Plâtre	759,86 g	1,000	23,6
Eau	607,89 g	0,800	18,8
Bois	32,26 g	0,042	1,0
	1400,0 g		

Fraction volumique : 15%		Parts	Parts/bois
Plâtre	750,90 g	1,000	15,5
Eau	600,72 g	0,800	12,4
Bois	48,38 g	0,064	1,0
	1400,00 g		

Pin sylvestre 280°C

Densité : 0,400

Fraction volumique : 5%		Parts	Parts/bois
Plâtre	769,24 g	1,012	50,1
Eau	615,40 g	0,810	40,1
Bois	15,36 g	0,020	1,0
	1400,0 g		

Fraction volumique :15%		Parts	Parts/bois
Plâtre	752,18 g	1,000	16,3
Eau	601,74 g	0,800	13,1
Bois	46,08 g	0,061	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 10%		Parts	Parts/bois
Plâtre	760,71 g	1,001	24,8
Eau	608,57 g	0,801	19,8
Bois	30,72 g	0,040	1,0
	1400,0 g		

Fraction volumique : 20%		Parts	Parts/bois
Plâtre	743,64 g	0,990	12,1
Eau	594,92 g	0,792	9,7
Bois	61,44 g	0,082	1,0
	1400,00 g		

Peuplier naturel

Densité : 0,449 Charge : 1400,0

Fraction volumique : 5%		Parts	Parts/bois
Plâtre	768,20 g	1,000	44,6
Eau	614,56 g	0,800	35,6
Bois	17,24 g	0,022	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 10%		Parts	Parts/bois
Plâtre	758,62 g	1,000	22,0
Eau	606,90 g	0,800	17,6
Bois	34,48 g	0,045	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 15%		Parts	Parts/bois
Plâtre	749,04 g	1,000	14,5
Eau	599,23 g	0,800	11,6
Bois	51,72 g	0,069	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 20%		Parts	Parts/bois
Plâtre	739,46 g	1,000	10,7
Eau	591,57 g	0,800	8,6
Bois	68,97 g	0,093	1,0
	1400,00 g		

Peuplier rétifié 230 °C

Densité : 0,426

Fraction volumique : 5%		Parts	Parts/bois
Plâtre	768,69 g	1,000	47,0
Eau	614,95 g	0,800	37,6
Bois	16,36 g	0,021	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 10%		Parts	Parts/bois
Plâtre	759,60 g	1,000	23,2
Eau	607,68 g	0,800	18,6
Bois	32,72 g	0,043	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 15%		Parts	Parts/bois
Plâtre	750,51 g	1,000	15,3
Eau	600,41 g	0,800	12,2
Bois	49,08 g	0,065	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 20%		Parts	Parts/bois
Plâtre	741,43 g	1,000	11,3
Eau	593,14 g	0,800	9,1
Bois	65,43 g	0,088	1,0
	1400,00 g		

Peuplier rétifié 280 °C

Densité : 0,4

Fraction volumique : 5%		Parts	Parts/bois
Plâtre	769,24 g	1,000	50,1
Eau	615,40 g	0,800	40,1
Bois	15,36 g	0,020	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 10%		Parts	Parts/bois
Plâtre	760,71 g	1,000	24,8
Eau	608,57 g	0,800	19,8
Bois	30,72 g	0,040	1,0
	1400,00 g		

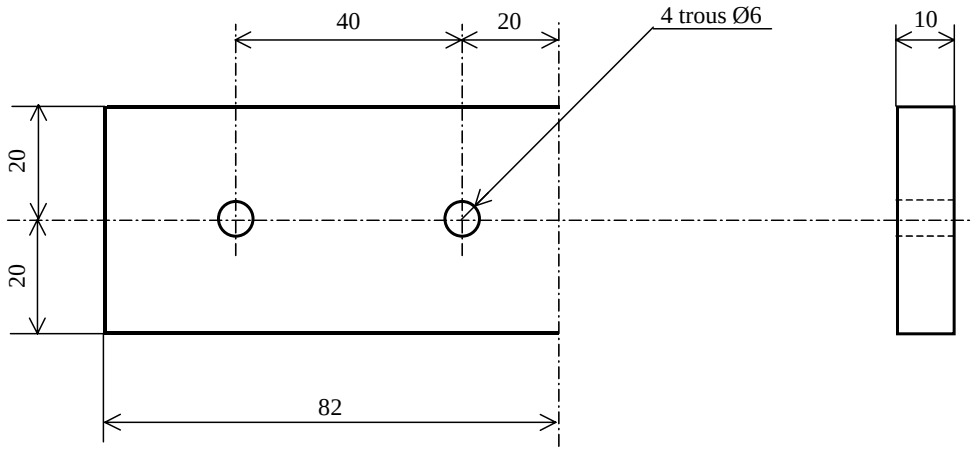
Fraction volumique : 15%		Parts	Parts/bois
Plâtre	752,18 g	1,000	16,3
Eau	601,74 g	0,800	13,1
Bois	46,08 g	0,061	1,0
	1400,00 g		

Fraction volumique : 20%		Parts	Parts/bois
Plâtre	743,64 g	1,000	12,1
Eau	594,92 g	0,800	9,7
Bois	61,44 g	0,083	1,0
	1400,00 g		

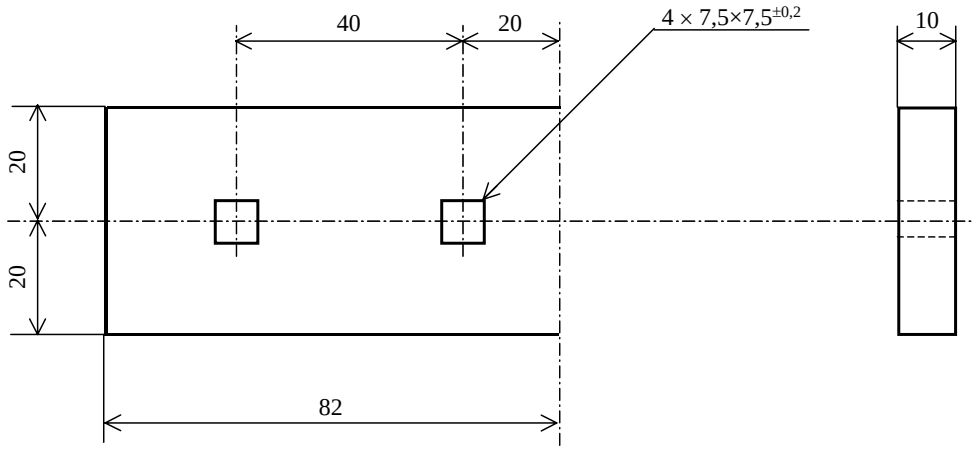
Annexe 3 – Plans des pièces particulières utilisées lors de l'étude

TRAVERSES DE MOULE DESTINEES A LA PREPARATION DES EPROUVETTES DE PUSH-OUT

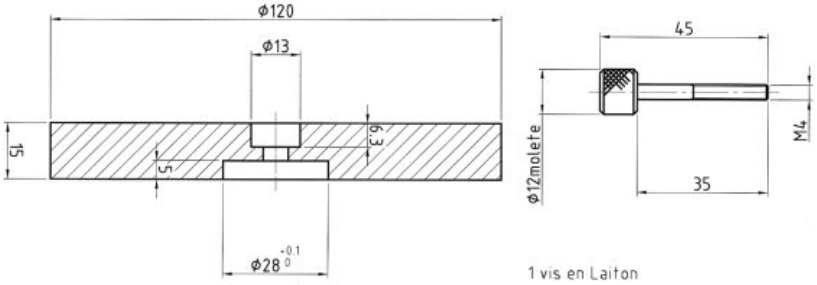
Nom : Traverse de moule à trous ronds
Matière : PVC
Nombre : 6

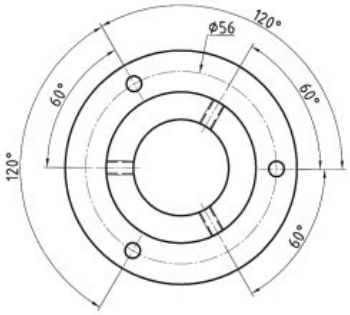


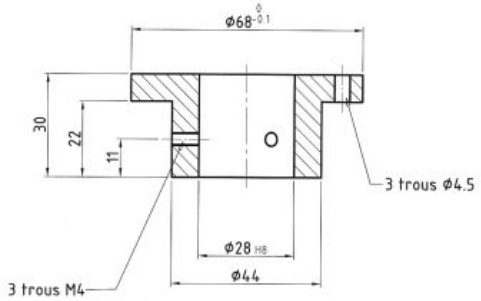
Nom : Traverse de moule à trous carrés
Matière : PVC
Nombre : 6

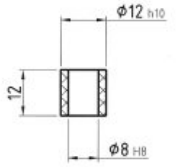


SUPPORT DES CAPTEURS DE MESURE DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES

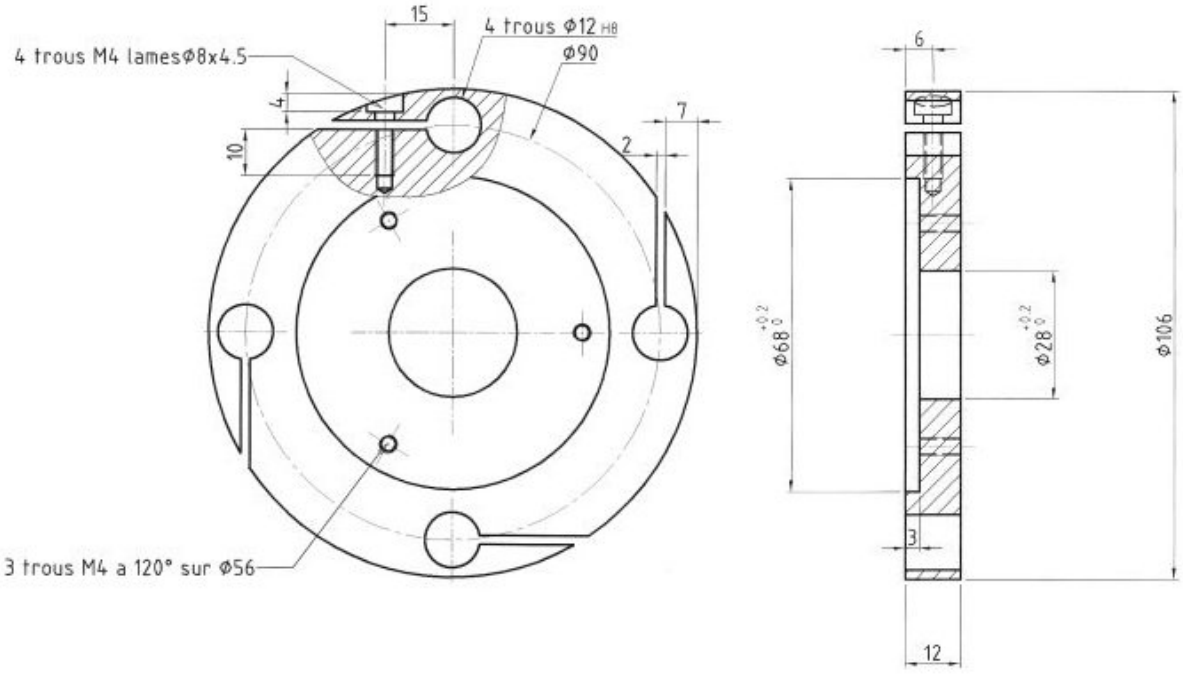








4 bagues en Teflon (PTFE)



Bibliographie

1. ALOU, FERRARIS, WITTMAN, *Etude expérimentale du retrait du béton*, 1987, Materials and structures 20 323-333

2. AVESTON, COOPER, KELLY, *Single and multiple fracture*, in : Conference Proceeding of National Physical Laboratory, Teddington, UK, London : IPC Science and Technology Press Ltd., 1971, pp 15-26

3. BADEJO, *Effect of flake geometry on properties of cement-bonded particleboard from mixed tropical hardwoods*, 1988, Wood science and technology 22 357-370

4. BARNES, FARRELL, *Hydrated alumina as a medium-density fiberboard fire retardant*, 1978, Forest products journal 28 (6) 36-37

5. BECKERT, LAUKE, *Critical discussion of the single fibre pull-out test : does it measure adhesion ?*, 1997, Composites science and technology 57 1689-1706

6. BENOIT, *Propriétés et marché des bois améliorés*, 1986, Ecole des Mines de St Etienne (dossier bibliographique)

7. BERETKA, VAN DER TOUW, *Hydration kinetics of calcium sulphate hemihydrate*, 1989, Journal of Chemistry and Technical Biotechnology, 44, 19-30

8. BIBLIS, LO, *Effect on the setting of southern pine-cement mixtures*, 1968, Forest products journal 18 (8) 28-34

9. BLANKENHORN, SILSBEE, DICOLA, KESSLER, *Temperature and moisture effects on selected properties of wood fiber - cement composites*, 1999, Cement and concrete research 29 737-741

10. BOUGUERRA, LEDHEM, DE BARQUIN, DHEILLY, QUENEUDEC, *Effect of microstructure on the mechanical and thermal properties of lightweight concrete prepared from clay, cement and wood aggregates*, 1998, Cement and concrete research 28 (8) 1179-1190

11. BOUGUERRA, SALLEE, DE BARQUIN, DHEILLY, QUENEUDEC, *Isothermal moisture properties of wood-cementitous composites*, 1999, Cement and concrete research 29 339-347

12. BOURGOIS, BARTHOLIN, GUYONNET, *Thermal treatment of wood : analysis of the obtained product*, 1989, Wood Science and Technology 23 303-310

13. BUCUR, ANSELL, BARLOW, PRITCHARD, GARROS, DEGLISE, *Physical methods for characterizing wood composite panel products*, 1998, Holzforschung 52 553-561

14. CAMINO, LUDA, POLISCHUK, REVELLINO, BLANCON, MERLE, MARTINEZ-VEGA, *Kinetic aspects of water sorption in polyester resin / glass-fibre composites*, 1997, Composites science and technology 57 1469-1482

15. CAMPBELL, COUTTS, *Wood fibre-reinforced cement composites*, 1980, Journal of Materials Science 15 1962-1970

16. CARNEY, CHAMPION, *US 4 515 636 Reinforced cement*, 1985,

17. CHANVILLARD, *Modeling the pull-out of wire-drawn steel fibers*, 1999, Cement and concrete research 29 1027-1037

18. CHAPOLA, *Effect of curing heat, alkali and cement set in cement particleboard on the visco-elastic properties of chip mattresses*, 1989, Wood science and technology 23 131-138

19. CHIN, NGUYEN, AOUADI, *Sorption and diffusion of water, salt water and concrete pore solution in composite matrices*, 1999, Journal of Applied Polymer Science, 71, 483-492

20. CHOW, REDMOND, *Humidity and temperature effects on MOR and MOE of hard maple veneered medium density fiberboard*, 1981, Forest products journal 31 (6) 54-58

21. COMBE, SMITH, BRADEN, *Kinetics of hydration of autoclaved calcium sulphate hemihydrate*, 1970, Journal of Applied Chemistry, 20, 287-292

22. COTTERELL, MAI, *Modelling crack growth in fibre-reinforced cementitous materials*, 1988, Materials Forum 11 341-351

23. COUTTS, *High yield wood pulps as reinforcement for cement products*, 1985, 39th annual general conference, Melbourne

24. COUTTS, *Wood-fibre reinforced plaster*, 1986, Journal of materials science 21 2959-2964

25. COUTTS, KIGHTLY, *Bonding in wood fibre-cement composites*, 1984, Journal of materials science 19 3355-3359

26. COUTTS, MITCHELL, *Coupling agents in wood fibre-reinforced cement composites*, 1979, Composites oct 79, 228-232

27. COUTTS, MITCHELL, *Wood pulp fiber-cement composites*, 1983, Journal of applied polymer science : Applied polymer symposium 37 829-844

28. COUTTS, NI, TOBIAS, *Air-cured bamboo pulp reinforced cement*, 1994, Journal of materials science letters 13 283-285

29. COUTTS, WARD, *Microstructure of wood-fiber-plaster composites*, 1987, Journal of materials science letters 6 562-564

30. CRAMER, WHITE, *Fire endurance modeling of wood structural systems*, 1996, International wood engineering conference 2-249 - 2-256

31. DAVALOS, QIAO, MADABHUSI-RAMAN, LANG, *Mode I fracture toughness of fiber-reinforced composite-wood bonded interface*, 1998, Journal of composite materials

32. DEMIRBAS, ASLAN, *Effects of ground hazelnut shell, wood and tea waste on the mechanical properties of cement*, 1998, Cement and concrete research 28 (8) 1101-1104

33. DUCHEZ, *Transfert des gammes de température pour le pin maritime*, 1998, ENSMSE - Centre SPIN

34. ECKELMAN, *Wood moisture calculations*, 1998, Internet - Purdue University, dept. of forestry & nat. resources, Indiana

35. ELMENDORF, *US 3 164 511 Oriented strand board*, 1965,

36. ELMENDORF, *US 3 271 492 Method of making a non-porous board composed of strands of wood and portland cement*, 1966

37. FAN, BONFIELD, DINWOODIE, BREESE, *Dimensional instability of cement-bonded particleboard Mechanisms of deformation of CBPB*, 1999, Cement and concrete research 29 923-932

38. FAN, DINWOODIE, BONFIELD, BREESE, *Dimensional stability of cement bonded particleboard : behavior of the cement paste and its contribution to the composite*, 1999, Wood and fiber science 31 (3) 306-318

39. FREIMUTH, PETERS, WURTH, *Mise en service de la plâtrière de Stadtoldendorf*, 1989, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux 777 (fév.) 100-103

40. FRICK, *Mise en marche et exploitation d'une unité de calcination de gypse et de production de panneaux de plâtre avec particules de bois - 2ème partie*, 1989, Ciments, bétons, plâtres, chaux 777 104-109

41. FU, CHUNG, *Effects of silica fume, latex, methylcellulose and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste*, 1997, Cement and concrete research 27 (12) 1799-1804

42. FU, CHUNG, *Improving the bond strength between steel rebar and concrete by increasing the water / cement ratio*, 1997, Cement and concrete research

43. FU, CHUNG, *Sensitivity of the bond strength to the structure of the interface between reinforcement and cement, and the variability of this structure*, 1998, Cement and concrete research 28 (6) 787-793

44. FU, LAUKE, *The fibre pull-out energy of misaligned short fibre composites*, 1997, Journal of materials science 32 1985-1993

45. GEIMER, RABELO DE SOUZA, MOSLEMI, *Low-density cement-bonded wood composites made conventionally and with carbon dioxide injection*, 1996, Drvna Industrija 47 (2) 55-62

46. GOODELL, DANIEL, LIU, MOTT, FRANK, *Decay resistance and microscopic analysis of wood-cement composites*, 1997, Forest products journal 47 (11-12) 75-80

47. GROSSMAN, *Requirements for a model that exhibits mechano-sorptive behaviour*, 1976, Wood science and technology

48. HAMPE, BORO, SCHUMACHER, *Mesure de l'adhérence fibre-matrice*, 1989, Composites (3) 230-234

49. HAMPE, KALINKA, MERETZ, SCHULZ, *An advanced equipment for single-fibre pull-out test designed to monitor the fracture process*, 1995, Composites 26 (1) 40-46

50. HAND, *Calcium sulphate hydrates : a review*, 1997, British ceramic transactions 96 (3) 116-120

51. HANSEN, CRAWFORD, KEISER, WOOD, *Calorimetric method for rapid determination of critical water vapor pressure and kinetics of water sorption on hygroscopic compounds*, 1996, International journal of pharmaceutics 135 31-42

52. HAYES, *Origins of the energy balance approach to fracture*, 1975, Journal of strain analysis

53. HAYES, *Origins of the stress intensity factor approach to fracture*, 1975, Journal of strain analysis

54. HERNANDEZ - OLIVARES, OTEIZA, BOLLATI, *Physical modeling of plaster and fiber-plaster composites setting from ultrasonic measurements*, 1995, Composite structures 22 123-137

55. HERNANDEZ-OLIVARES, OTEIZA, DE VILLANUEVA, *Natural fiber-gypsum matrix composites. Analysis of critical length*, 0,

56. HERNANDEZ-OLIVARES, OTEIZA, DE VILLANUEVA, *Experimental analysis of toughness and modulus of rupture increase of sisal short fiber reinforced hemihydrated gypsum*, 1992, Composite structures 22 123-137

57. HSUEH, *Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites*, 1990, Materials science and engineering A123 1-11

58. HSUEH, *Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites part III : With residual axial and radial stresses*, 1991, Materials science and engineering A145 135-142

59. HSUEH, *Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites part IV : Sliding due to residual stresses*, 1991, Materials science and engineering A145 143-150

60. HÜBNER, *The industrial production of gypsum boards with reinforcing wood flakes*, 1985, TIZ-Fachbenchte 109 (12) 908-916

61. HUNTER, *On movement of water through wood - The diffusion coefficient*, 1993, Wood science and technology

62. JORILLO JR, SUZUKI, *Morphological and flexural properties of lightweight gypsum based fiber reinforced composites*, 1995, Journal of ferrocement 25 (4) 313-330

63. KATZ, LI, *Inclination angle effect of carbon fibers in cementitous composites*, 1995, Journal of engineering mechanics 121 (12) 1340-1348

64. KHENFER, BALI, MORLIER, *The effect of water and fibre length on the fracture resistance of cellulosic fibre cement*, 2000, Concrete Science And Engineering, 2, mars 2000, 56-62

65. KHENFER, MORLIER, *Caractérisation et microstructure des ciments renforcés de fibres de cellulose*, 2000, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées 224, réf 4236, 49-58

66. KIM, LU, MAI, *Interfacial debonding and fibre pull-out stresses : part 4 Influence of the interface layer on the stress transfer*, 1994, Journal of materials science 29 554-561

67. KIM, WU, LIN, LI, DE LHONEUX, AKERS, *Micromechanics-based study of cellulose cement in flexure*, 1999, Cement and Concrete Research 29 201-208

68. KIM, ZHOU, BRYAN, MAI, *Effects of the fibre volume fraction on the stress transfer in fibre pull-out tests*, 1994, Composites 25 (7) 470-475

69. KIM, ZHOU, MAI, *Interfacial debonding and fibre pull-out stresses : Part 3 Interfacial properties of cement matrix composites*, 1993, Journal of materials science 28 3923-3930

70. KOSSATZ, *US 4 328 178 : Process of producing a building product of gypsum, particularly a gypsum slab*, 1982,

71. KOSSATZ, HEINE, LEMPFER, SATTLER, *US 4 923 664 : Process for manufacturing a building panel*, 1990,

72. KOSSATZ, HEINE, LEMPFER, SATTLER, *US 4 955 171 : Building panel constructed in layers*, 1990,

73. KOSSATZ, LEMPFER, SATTLER, *US 4 626 389 : Installation for the continuous production of materials using exothermically hardening binders and method*, 1986,

74. KOSSATZ, SATTLER, KAMMERER, SACHS, SCHAPEL, *US 4 902 348 : Reinforced plasterboard and method of forming*, 1990,

75. KRISHNA KUMAR, REDDY, *Stress distributions during fiber pull-out*, 1996, Journal of applied mechanics

76. KUDYAKOV, PIMENOVA, KRIVDA, *Contact interactions in cement-wood composites in the initial structure formation stage*, 1993, Izviestia vissiy uciebniy zaviedenniy stroitelstvo

77. LAUFENBERG, HORN, WEGNER, *Improvements in recycling wood and wood-fiber products*, 1992, 1992 yearbook of agriculture 264-275

78. LEE, *Physical and mechanical properties of cement bonded southern pine excelsior board*, 1984, Forest poducts journal 34 (4) 30-34

79. LEE, *Bending and thermal insulation properties of cement-bonded cypress excelsior board*, 1985, Forest products journal 35 (11-12) 57-58

80. LEWRY, WILLIAMSON, *The setting of gypsum plaster : part I - The hydration of calcium sulfate hemihydrate*, 1994, Journal of materials science 29 5279-5284

81. LEWRY, WILLIAMSON, *The setting of gypsum plaster : part II - The development of microstructure and strength*, 1994, Journal of materials science 29 5524-5528

82. LEWRY, WILLIAMSON, *The setting of gypsum plaster : part III - The effect of additives and impurities*, 1994, Journal of materials science 29 6085-6090

83. LI, *Postcrack scaling relations for fiber reinforced cementitous composites*, 1992, Journal of materials in civil engineering 4 (1) 41-57

84. LI, WANG, BACKER, *Effect of inclining angle, bundling and surface treatment on synthetic fibre pull-out from a cement matrix*, 1990, Composites 21 (2) 132-140

85. LI, WU, MAALEJ, MISHRA, HASHIDA, *Tensile behavior of cement-based composites with random discontinuous fibers*, 1996, Journal of American ceramic society 79 (1) 74-78

86. LOSKUTOV, *Analysis of the wood sorption isotherm using the theory of micropore volume filling*, 2000, Holzforschung 54 301-304

87. MAALEJ, LI, *Flexural strength of fiber cementitous composites*, 1994, Journal of materials in civil engineering 6 (3) 390-406

88. MAALEJ, LI, HASHIDA, *Effect of fiber rupture on tensile properties of short fiber composites*, 1995, Journal of engineering mechanics 121 (8) 903-913

89. MANTANIS, YOUNG, ROWELL, *Swelling of wood part 1 : swelling in water*, 1994, Wood science and technology

90. MAROTZKE, *The elastic stres-field arising in the single fiber pull-out test*, 1994, Composites science and technology

91. MATHIEU, *Le ciment fondu Lafarge en mélange avec les ciments Portland*, 1988, Ciments, bétons, plâtres, chaux 771 (2) 109-124

92. MITCHELL, *Composites of commercial wood pulp fibres and cement*, 1980, Appita 33 (6) 461-463

93. MOSLEMI, *Inorganically bonded wood composites*, 1988, Chemtech 08/88 505-510

94. MOSLEMI, HOFSTRAND, GARCIA, *Curing characteristics of wood particles from nine northern Rocky Mountains species mixed with portland cement*, 1984, Forest products journal 34 (2) 57-61

95. MOSLEMI, ZIENGTIAN, *Influence of chemical additives on the hydration characteristics of western larch wood - cement - water mixtures*, 1985, Forest products journal 35 (7) 37-43

96. MOUGEL, BERALDO, ZOULALIAN, *Controlled dimensional variations of a wood-cement composite*, 1995, Holzforschung 49 471-477

97. MOUNJI, BOUZON, *Absorption and desorption of water in a wood beam, below and beyond the fiber saturation point, with three-dimensional diffusion*, 1992, Holzforschung

98. MUNDY, BONFIELD, *Predicting the short-term properties of chipboard using composite theory*, 1996, Wood science and technology (fév.) 237-245

99. NAAMAN, REINHARDT, *Proceedings of the 2nd intl. RILEM Workshop - High performance fiber-reinforced cement composites*, 1996, Chapman & Hall ISBN 0-419-21180-2

100. NAKANO, *Non-steady state water absorption of wood part 1 : A formulation for wood adsorption*, 1994, Wood science and technology 28 359-363

101. NAKANO, *Non-steady state water absorption of wood part 2 : Validity of the theoretical equation of water absorption*, 1994, Wood science and technology 28 450-456

102. NEBESAROVA, *Etude d'un procédé de traitement pour l'association bois-polymère*, Thèse ENSMSE, 1996

103. NELSON, *A model for sorption of water vapor by cellulosic materials*, 1983, Wood and Fiber Science 15 (1) 8-22

104. ORANGE, *Crack shapes and stress intensity factors for edge-cracked specimens*, 1972, Proceedings of the 1971 national symposium on fracture mechanics

105. PERALTA, BANGI, *Modeling wood moisture sorption hysteresis based on similarity hypothesis : part I direct approach*, 1998, Wood and fiber science

106. PERALTA, BANGI, *Modeling wood moisture sorption hysteresis based on similarity hypothesis : part II capillary-radii approach*, 1998, Wood and fiber science

107. PERALTA, BANGI, LEE, *Thermodynamics of moisture sorption by the giant-timber bamboo*, 1997, Holzforschung

108. QIU, SCHWARTZ, *A new method for the study of the fiber-matrix interface in composites : single fiber pull-out from a microcomposite*, 1991, Journal of adhesion science and technology

109. RAWAT, KHALI, HALE, BREESE, *Studies on the moisture adsorption behaviour of brown-rot decayed and undecayed wood blocks of pinus sylvestris using the BET theory*, 1998, Holzforschung

110. REDON, CHERMANT, QUENEC'H, *Fiber pull-out tests and microstructure if fiber/mortar interface in fiber reinforced mortars*, 1997, Proceedings of the 5th Warsaw Intl. Symp. on brittle matrix composites 64-73

111. REYNOLDS, WILKINSON, SPOONER, *Ultrasonic wave velocities in concrete*, 1977, Cement and concrete association AERE R 8973

112. SARIGAPHUTI, SHAH, VINSON, *Shrinkage cracking and durability of cellulose fiber reinforced concrete*, 1993, A. C. I. materials journal 90 (4) 309-318

113. SAVASTANO JR, AGOPYAN, *Transition zone studies of vegetable-fibre-cement paste composites*, 1999, Cement and concrete composites 21 49-57

114. SCHILLER, *Mechanism of re-crystallisation in calcium sulphate hemihydrate plasters*, 1962, Journal of Applied Chemistry, 12, 135-144

115. SEKINO, INOUE, IRLE, ADCOCK, *The mechanisms behind the improved dimensional stability of particleboards made from steam-pretreated particles*, 1999, Holzforschung 53 435-440

116. SEMPLE, CUNNINGHAM, EVANS, *Cement hydration tests using wood flour may not predict the suitability of Acacia mangium and eucalyptus pellita in wood-wool cement boards*, 1999, Holzforschung 53 (3) 327-332

117. SHEN, NYLUND, ROSENHOLM, *Estimation of the surface energy and acid-base properties of wood by means of wetting method*, 1998, Holzforschung 52 (5) 521-529

118. SIMATUPANG, *Mineral-bonded wood composites*, Concise encyclopedia of wood and wood-based materials

119. SIMATUPANG, KASIM, SEDDIG, SMID, *Improving the bond between wood and gypsum*, 1992, Proc. of the intern. conf. of inorganic composites

120. SINGH, GARG, *Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH*, 1997, Cement and concrete research 27 (6) 947-950

121. SMITH, *Bamboo fibre as reinforcing material in concrete*, 1979, Appropriate technology 6 (2) 8-10

122. SOUROUSHIAN, AROLA, SHAH, *Recycling of wood and paper in cementitous materials*, 1992, Materials Research society symposium proceedings 266 165-175

123. SOUROUSHIAN, ELDARWISH, TLILI, OSTOWARI, *Experimental investigation of the optimized use of plastic flakes in normal weight concrete*, 1999, Magazine of concrete research 51 (1) 27-33

124. SOUROUSHIAN, MARIKUNTE, WON, *Wood fiber reinforced cement composites under wetting-drying and freezing-thawing cycles*, 1994, Journal of materials in civil engineering 6 (4) 595-611

125. STAHL, CRAMER, GEIMER, *Effects of microstructural heterogeneity in cement excelsior board*, 1997, Wood and fiber science 29 (4) 345-352

126. STAMM, LOUGHBOROUGH, *Thermodynamics of the swelling of wood*, 1934,

127. TAPLIN, *Hydration kinetics of calcium sulphate hemihydrate*, 1965, Nature, vol. 205, fév 1965, 864-866

128. TAPLIN, *Kinetic models for the setting of plaster of Paris*, 1973, Journal of Applied Biotechnology 23, 349-355

129. TRIOLLIER, *Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté en phase vapeur*, DEA, ENSMSE, 1974

130. TURNER, *Yielding fracture mechanics*, 1975, Journal of strain analysis

131. VERDIER, *Dossier sur les matériaux composites à base de bois*, 1986, E. n. s. m. s. e.

132. VITAL, WILSON, KANAREK, *Parameters affecting dimensional stability of flakeboard and particleboard*, 1980, Forest products journal 30 (12) 23-29

133. WALTER, *K-X process of mineralization of wood and FASWALL panels*, 0,

134. WEATHERWAX, TARKOW, *Decayed wood as an inhibitor*, 1967, Forest products journal 17 (7) 30-32

135. WEI, ZHOU, TOMITA, *Hydration behaviour of wood cement- based composite I : evaluation of wood species effects on compatibility and strength with ordinary Portland cement*, 2000, Journal of Wood Science 46 296-302

136. WILDING, WALTER, DOUBLE, *A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry*, 1984, Cement and Concrete Research 14 185-194

137. WOLFE, GJINOLLI, *Assessment of cement-bonded wood composites as means of using low-valued wood for engineered applications*, 1996, International wood engineering conference 74-79

138. WOLFE, GJINOLLI, *Cement-bonded wood composites as an engineering material*, 1996, Forest products society conference - Madison

139. WU, *Application of Nelson's sorption isotherm to wood composites and overlays*, 1999, Wood and fiber science 31 (2) 187-191

140. WU, LI, *Snubbing and bundling effects on multiple crack spacing of discontinuous random fiber-reinforced brittle matrix composites*, 1992, Journal of American ceramic society 75 (12) 3487-89

141. WU, LI, *Trade-off between strength and ductility of random discontinuous fiber reinforced cementitous composites*, 1994, Cement and concrete composites 16 23-29

142. XU, WINISTORFER, MOSCHLER, *A procedure to determine water absorption distribution in wood composite materials*, 1996, Wood and fiber science

143. YOUNGQUIST, *Unlikely partners ? the marriage of wood and nonwood materials*, 1995, Forest products journal 45 (10) 25-30

144. YUE, QUEK, *On failure phenomenon in single pull-out tests*, 1996, Journal of materials science letters 14 528-530

145. ZHOU, CHEN, LUNG, *Some further considerations of the theory of fibre debonding and pull-out from an elastic matrix part 2 : non constant frictional shear stress*, 1993, Composites

146. ZHOU, KIM, MAI, *Interfacial debonding and fibre pull-out stresses : part 2 A new model based on the fracture mechanics approach*, 1992, Journal of materials science 27 3155-3166

147. ZHOU, KIM, MAI, *On the single-fibre pull-out problem : effect of loading method*, 1992, Composites science and technology 45 153-160

148. ZHOU, MAI, BAILLIE, *Interfacial debonding and fibre pull-out stresses : part 5 A methodology for evaluation of interfacial properties*, 1994, Journal of materials science 29 5541-5550

149. ZHU, TOBIAS, COUTTS, LANGFORS, *Air cured banana-fibre-reinforced cement composites*, 1994, Cement and concrete composites 16 3-8

150. ZOULALIAN, MOUGEL, *Les composites bois-liant minéral type ciment*, E. n. s. t. i. b.