

Suivi de l'imbibition de l'eau dans une poudre de calcite par IRM, application aux méthodes d'impression 3D par liaison sélective

Valentine Danché¹, Khadim Ndiaye¹, Tien-Tung Ngo¹, Jaime Gil-Rocas², Rahima Sidi-Boulouar², Benjamin Maillet², Emmanuel Keita², Nicolas Roussel², Alexandre Pierre¹

¹ CY Cergy Paris Université, 5 Mail Gay Lussac, 95000, Cergy

² Laboratoire NAVIER, Université Gustave Eiffel, Ecole des Ponts, CNRS, 14 boulevard Newton, 77420, Champs sur Marne

RESUME

Suite au constat de l'urgence climatique actuelle, de nouvelles méthodes sont mises en place afin de réduire l'impact écologique de l'industrie de la construction. L'impression 3D présente des avantages, notamment dans l'objectif de réduire les déchets de la construction, d'optimiser la productivité et de contribuer à potentiellement réduire l'empreinte du génie civil sur l'indicateur de réchauffement climatique. Tandis que l'impression 3D dépose un mortier frais par extrusion, la technique d'injection sélective de liant consiste à déposer sélectivement de l'eau sur une couche de poudre et à répéter ce processus jusqu'à obtention de la pièce désirée.

Le phénomène d'imbibition de la poudre est donc prépondérant pour garantir la qualité de la pièce imprimée. Nous proposons une étude combinée de la diffusion de l'eau dans un milieu poreux modèle par analyse d'images et par mesures semi-qualitatives IRM des transferts d'eau dans un milieu poreux opaque afin de mieux comprendre les phénomènes physiques intervenant dans ce processus d'impression 3D.

Mots-clefs Imbibition, saturation, milieu poreux

I. INTRODUCTION

L'industrie de la construction est responsable d'une grande part des émissions de gaz à effet de serre de la France. En 2015, la stratégie nationale bas carbone a donné l'objectif d'atteindre la neutralité carbone d'ici 2050 (n.d.). Il est nécessaire d'explorer et d'utiliser des technologies alternatives aux techniques traditionnelles et l'impression 3D présente de plus en plus d'intérêts. En effet, elle permet d'optimiser les formes, de réduire la quantité de matériaux utilisés et d'accroître la productivité grâce à l'automatisation. Compte tenu de l'urgence mondiale que représentent la pénurie de logements, le manque de main-d'œuvre qualifiée et les objectifs climatiques, la pertinence de cette technologie est évidente.

Il existe deux méthodes principales pour l'impression 3D adaptée aux matériaux de construction (Rollakanti and Prasad, 2022). La plus connue et la plus documentée est la méthode par extrusion

qui consiste à préparer en amont le mortier frais et à le déposer couche par couche via une tête d'impression (Mechtcherine et al., 2020). La deuxième méthode est celle développée dans cette étude. Elle consiste à injecter un liant sur un lit de particules (Lowke et al., 2020, 2018). Elle permet également d'optimiser la quantité de matériaux utilisée car la poudre non liée peut être réutilisée.

Dans le but d'améliorer la qualité et la fonctionnalité des pièces imprimées plusieurs pistes sont envisageables mais concernant la précision de l'impression, il est crucial de mieux comprendre comment le liant, c'est à dire l'eau dans cette étude, diffuse au sein du milieu poreux. Nous étudions un matériau poreux modèle dont les propriétés physiques et le comportement présentent des analogies avec ceux du ciment. Le carbonate de calcium est un candidat adéquat car le diamètre moyen de ses particules est du même ordre que le ciment Portland, et par ce qu'il reste chimiquement inerte au contact de l'eau. Cette étude se limite à suivre l'évolution du front d'imbibition au sein de la poudre au cours du temps. Les méthodes usuelles sont macroscopiques et sont très vite limitées car de nombreuses informations manquent, telles que le degré de saturation ou les débits locaux de fluides dans les porosités. Les études multi-échelles par l'approche non invasive de l'IRM permettent d'accéder directement à la quantité et au mouvement des molécules d'eau ainsi qu'aux interactions spécifiques de l'eau avec son environnement. En effet, les investigations menées depuis quelques années ont démontré le potentiel de cette approche pour accéder aux informations quantitatives et qualitatives et de manière locale et globale par rapport aux sollicitations hydriques (séchage, imbibition...) dans des matériaux d'intérêt (Cocusse et al., n.d.; Maillet et al., 2022).

Les expériences sont menées à l'IRM et par analyse d'images. L'IRM présente de fait une résolution temporelle limitée pour des échantillons très poreux où la cinétique de l'imbibition est très rapide. En revanche, cette méthode donne accès à la quantité d'eau présente ainsi que sa localisation. L'analyse d'images quant à elle dispose d'une très grande résolution spatiale, tandis que les informations de nature quantitative sont moins précises, notamment entre l'eau présente à la surface et celle imbibée.

Le suivi de l'imbibition de la poudre permet de mieux définir le régime et la cinétique d'absorption. De précédentes études (Zuo et al., 2022) menées dans des dispositifs semblables montrent que l'évolution du front d'imbibition est proportionnelle à une racine du temps. Ce résultat est connu sous le nom du modèle de Washburn (Washburn, 1921), qui décrit l'évolution de la hauteur d'eau dans un capillaire, dans le cadre d'un écoulement de Poiseuille. Le modèle décrit donc une loi de proportionnalité entre la hauteur imbibée et la racine du temps. Le coefficient de proportionnalité peut alors être assimilé à un coefficient de diffusion selon l'équation (1) :

$$h(t) = D\sqrt{t} \text{avec } D = \sqrt{2\kappa\sigma/\mu R_p} \quad (1)$$

Avec D le coefficient de diffusion (m^2/s), κ la perméabilité (m/s), σ la tension de surface (N/m), μ la viscosité du liquide (Pa.s), et R_p le rayon des pores.

Les résultats obtenus à l'IRM sont comparés avec une analyse d'image classique sur un échantillon géométrie similaire permettant de garantir la reproductibilité de l'étude IRM.

II. Matériaux & Méthodes

A. Préparation des échantillons

Une calcite pure est utilisée dans cette étude, ne contenant que du carbonate de calcium dont les grains ont un diamètre de 10 μm , semblables en dimension à du ciment Portland CEM I. Le protocole d'obtention des échantillons est crucial car il permet d'obtenir des échantillons de compacité contrôlée et répétable. La cellule a été conçue et produite pour cette expérience au sein du laboratoire dans le respect des critères permettant son utilisation à l'IRM. De fait, le matériel utilisé doit notamment être amagnétique pour ne pas influencer le signal mesuré. Comme l'illustre la figure 1, la cellule développée est constituée d'un tube ouvert de part et d'autre, de diamètre intérieur de 2cm et de hauteur 12cm. Le socle permet de maintenir la cellule à la verticale, et grâce à des ouvertures percées sur tout son pourtour, l'air peut s'échapper par le bas de la cellule lors des expériences d'imbibition. Ces deux premiers éléments sont constitués de PMMA, notamment parce que ce matériau ne perturbe pas les mesures IRM dans notre cas. Le champ magnétique de l'appareil est de 0.5T (bas champ).

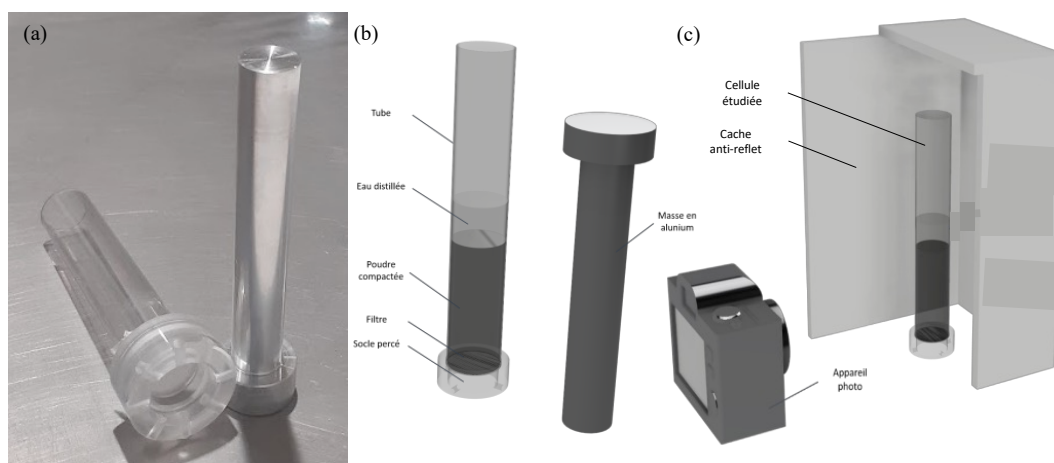


FIGURE 1 : Photo (a) et schéma (b) du dispositif de compaction d'une poudre dans une cellule et présentation du dispositif d'acquisition d'images (c)

Pour permettre la compaction homogène de la poudre, le tube est rempli progressivement, par couche de 3,55 g de poudre compactée à l'aide d'une masse en aluminium. La masse pèse 122.06 g et a un diamètre de 1.80 cm permettant de l'insérer facilement dans la cellule et pour pouvoir la retirer aisément sans détruire la couche tassée par un effet de succion.

Pour permettre à la poudre de rester dans le tube, une feuille de papier filtre est maintenue entre le bas de la cellule et son support.

Les échantillons sont compactés en sept couches successives de 3.55 g de calcite et chaque couche est compactée en insérant la masse dans la cellule. Les échantillons finaux disposent d'une hauteur de poudre de 5 cm.

La figure 2 illustre les compacités moyennes obtenues au cours du remplissage et indique que la compacité se stabilise à une valeur de 56% à partir de la deuxième couche.

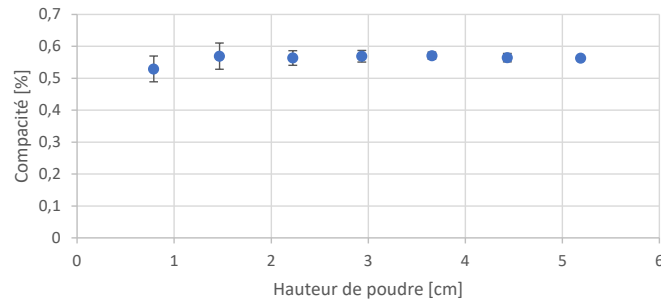


FIGURE 2 : Compacités moyennes sur 9 échantillons obtenus par cette méthode de compaction

B. Protocole acquisition IRM à 0.5T

Une séquence standard multi-échocs est menée pour obtenir un profil par tranches de densité d'eau liquide au sein de l'échantillon au fur et à mesure de son imbibition. L'ouverture de champs est de 10cm et est codée sur 64 pixels, ce qui impose une résolution spatiale de 1.5 mm, correspondant à la largeur d'une tranche d'échantillon. Puisque cette investigation est menée sur un échantillon dynamique hors équilibre, les paramètres sont en adéquation avec un temps d'acquisition court d'un profil, permettant de réduire l'intervalle entre deux profils à 1min45. Ainsi, 32 scans sont menés pour un temps d'écho de 6.41ms, qui est très inférieur aux temps de relaxation des eaux en présence. Les temps de relaxation transverses dans l'eau en surface sont de l'ordre de 2.2 s et l'eau présente dans la porosité de la calcite est de 140 ms. Usuellement, le temps de recyclage est défini de sorte à garantir un retour à l'équilibre des spins des molécules d'eau, c'est-à-dire au moins quatre fois supérieur au temps de relaxation longitudinal T1. Pour permettre un délai suffisamment court, et privilégier une meilleure résolution temporelle, le temps de recyclage est réduit à 3 s. En effet, le retour à l'équilibre de l'aimantation sera ainsi complet pour l'eau dans la calcite et non pour l'eau pur dans la mesure où le temps de relaxation de l'eau dans la calcite est bien inférieur. Par conséquent, ce paramétrage permettra de bien différencier les deux populations d'eau (dans la calcite ou celle en surface) et de pondérer les profils obtenus vis-à-vis du temps de relaxation. En revanche, l'égalité des sensibilités des deux populations sera perdue au profit d'une meilleure résolution temporelle. Ainsi, nous disposons de la densité d'eau locale et du temps de relaxation pour chaque pixel.

Lors de l'expérience, une quantité connue d'eau est insérée dans la cellule puis de suite l'échantillon est installé sur le chariot de l'IRM et l'acquisition constituée de boucles de mesures est lancée. Mais le délai entre la mise en contact de l'eau avec l'échantillon et le premier profil est de 3min. Les données brutes obtenues sont ensuite traitées par Scilab en appliquant une série de transformées de Fourier des 16 échocs afin d'en extraire un profil en densité d'eau, via un fit mono-exponentiel de type :

$$A = M_0 e^{(-nT_E/T_2)} \quad (2)$$

Avec A l'amplitude du signal, M_0 l'aimantation des spins à l'équilibre, T_E le temps d'écho, T_2 le temps de relaxation transverse et n le nombre d'échocs pour chaque pixel.

C. Protocole acquisition par analyse d'image

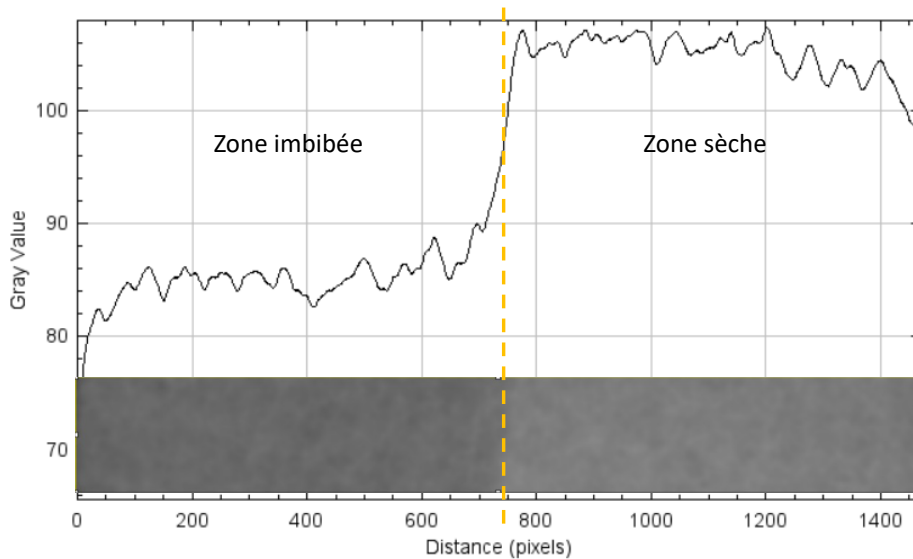


FIGURE 3 : Schéma d'acquisition des images

Dans les mêmes cellules que celles utilisées pour les expériences à l'IRM, 4.20g d'eau sont versés à la surface de la poudre compactée comme décrit plus haut. L'acquisition des images est réalisée grâce à un appareil photo effectuant une photo toutes les 15 s.

Les images sont ensuite analysées via un programme réalisé sous le langage python qui détermine la position du front d'imbibition par différence de niveau de gris moyen de la zone sèche. La figure 3 illustre notamment comment la différence de niveau de gris entre la zone imbibée (plus sombre) et la zone sèche (plus claire) permet de suivre l'évolution du front au cours du temps.

III. Résultats

La figure 4 représente la densité d'eau présente dans l'échantillon de calcite au cours du temps. La succession de profils indique l'évolution de l'amplitude du signal au cours du temps. Nous pouvons remarquer que deux zones principales se distinguent, c'est-à-dire l'eau en surface de signal fort, et l'eau dans la calcite, de signal plus faible. Ces deux populations d'eau présentes dans l'échantillon sont donc d'une part l'eau pure en surface de la poudre et d'autre part l'eau présente dans la porosité de la calcite. Par conséquent, de précédentes mesures réalisées par RMN ont notamment permis de mesurer le temps de relaxation transverse de l'eau présente dans la calcite saturée, et indique 120ms. Ce temps de relaxation est plutôt court et permet de maximiser le signal dans la calcite tout en gardant une différence significative avec celui de l'eau pure. Les profils obtenus au cours du temps ont été superposés en figure 4 et permettent de voir l'évolution du front au cours du temps.

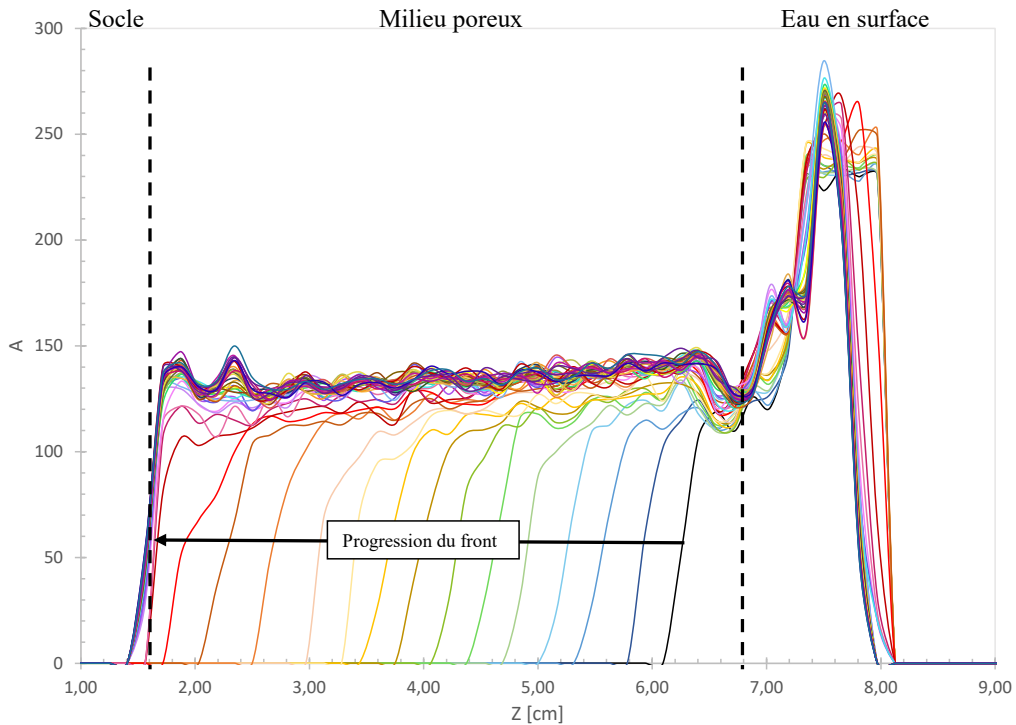


FIGURE 4 : Mapping en amplitude de l'imbibition d'une calcite pure

L'IRM permet de décrire le développement de gradients de concentration en eau, c'est-à-dire le degré de saturation du milieu poreux, à l'inverse de la caméra qui ne perçoit en général que le front saturant. Dans la première phase de l'imbibition, la progression de l'eau dans la calcite suit un régime insaturé car les pentes des profils d'eau dans la calcite ne sont pas véritablement perpendiculaires à la direction d'imbibition. De plus, les gradients de saturation en eau dans les pores s'équilibrent quand l'eau atteint le fond du tube, moment à partir duquel les fronts se redressent.

L'estimation de la hauteur du front est réalisée en déterminant l'abscisse correspondant à la moitié de l'amplitude maximum de l'eau dans la calcite sur chaque profil. Cela nous permet d'étudier la cinétique d'imbibition.

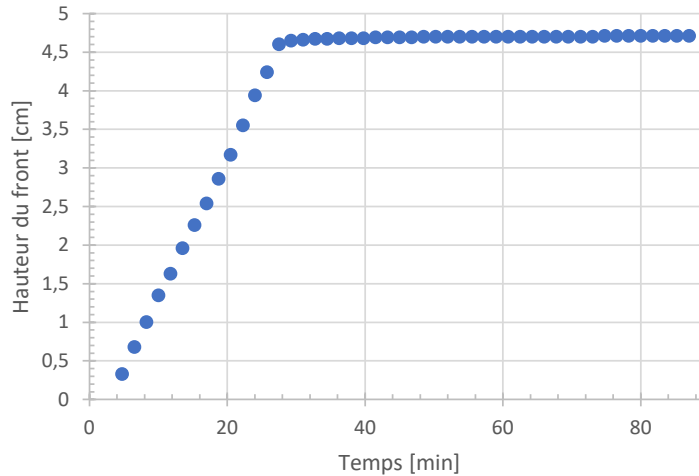


FIGURE 5 : Suivi du front d'imbibition au cours du temps (depuis les profils obtenus par IRM)

Le régime suivi par l'imbibition est donné en figure 5. Une augmentation linéaire est observée sur toute la durée de l'imbibition. Le pallier apparaît une fois que l'eau a atteint le fond du tube. La pente de la partie linéaire relève de la cinétique d'imbibition et vaut 0.185 cm/min.

Le suivi de l'imbibition par analyse d'images présente également une tendance linéaire comme montré en figure 6. En revanche la pente vaut 0.309 cm/min ce qui indique une imbibition plus rapide que celle observée à l'IRM. Cette différence peut notamment trouver son origine dans le fait que ce n'est pas le même échantillon de poudre de calcite, même s'ils ont été obtenus via le même protocole de compaction de la calcite.

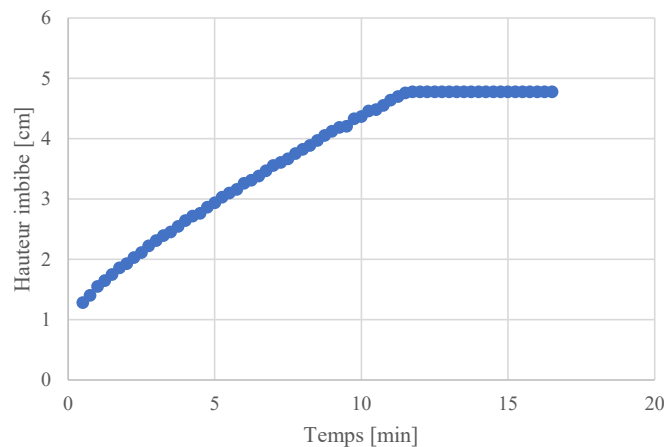


FIGURE 6 : Suivi du front d'imbibition par analyse d'images

IV. Discussions

Par le biais de deux méthodes de suivi, nous avons pu suivre l'évolution de l'imbibition dans une poudre de calcite compactée. Les expériences réalisées à l'IRM ont notamment permis de faire un

suivi de la quantité d'eau dans chaque tranche de l'échantillon. L'avantage est donc de pouvoir directement relier la quantité de signal obtenue avec la quantité d'eau présente dans la tranche. De nombreuses autres informations quant à la porosité ou encore la saturation et la présence ou non de film d'eau sont également disponibles. En revanche, la principale limitation de cette technique est qu'il est difficile de réduire plus le temps entre chaque acquisition, et notamment les premières minutes, pourtant essentielles à la compréhension des phénomènes étudiés.

Les résultats obtenus à l'IRM sont issus d'un traitement permettant d'obtenir la hauteur du front. Afin de garantir la justesse de nos résultats, l'analyse d'images effectuée sur une série de photos d'une imbibition a été réalisée. Cette étape est plus simple et confirme la tendance linéaire de la propagation du front d'imbibition obtenue à l'IRM. Néanmoins l'analyse d'image n'indique pas directement la quantité d'eau présente dans l'échantillon, mais suit l'évolution du front d'un côté du tube. Le front n'étant pas forcément plat, notamment au début de l'imbibition, il n'est pas possible de relier directement quantité d'eau et hauteur du front à l'inverse de l'étude IRM qui permet de relier directement à la masse d'eau imbibée.

Enfin, les deux méthodes sont donc complémentaires et l'analyse d'image a permis de confirmer la linéarité de l'imbibition dans ce cas.

Modèle de Washburn

La qualité d'un bloc imprimé est très affectée par le taux d'hydratation et par le contrôle de la diffusion de l'eau dans le milieu granulaire.

L'équation de Washburn (1) est couramment utilisée pour décrire l'imbibition d'un milieu poreux, mais les résultats obtenus dans le cadre de cette étude montrent qu'elle ne s'applique pas ici. Puisque la hauteur du front d'imbibition évolue linéairement avec le temps, nous pouvons envisager des pistes qui pourraient expliquer cette différence.

Tout d'abord, la calcite est inerte en présence d'eau et non cohésive. Par conséquent, nous avons pu remarquer sur certains tests que des fissures horizontales ou des canaux de remontée de bulles d'air sont apparus et peuvent se comporter comme des drains. Cependant, ces considérations ne permettent pas d'expliquer le régime linéaire que nous observons à chaque fois, tandis que ces perturbations sont occasionnelles.



FIGURE 7 : Fissures et remontée de bulles dans la poudre de lors de l'imbibition

V. Conclusion

Grâce à la conception de cellules et l'élaboration d'un protocole de compaction d'une poudre, nous avons pu suivre l'évolution de l'imbibition d'eau dans une poudre de calcite. En associant les techniques d'imageries IRM d'analyse d'images, nous avons montré que le modèle très communément utilisé de Washburn ne s'applique pas dans le cas expliqué ici. Des études complémentaires restent à mener afin de bien déterminer l'origine de cette divergence.

REFERENCES

- Cocusse, M., Rosales, M., Maillet, B., Sidi-Boulenouar, R., Julien, E., Caré, S., Coussot, P., n.d. Two-step diffusion in cellular hygroscopic (plant-like) materials 20.
- Lowke, D., Dini, E., Perrot, A., Weger, D., Gehlen, C., Dillenburger, B., 2018. Particle-bed 3D printing in concrete construction – Possibilities and challenges. *Cement and Concrete Research* 112, 50–65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.018>
- Lowke, D., Talke, D., Weger, D., Gehlen, C., Ostertag, C., Rael, R., 2020. Particle bed 3D printing by selective cement activation – Applications, material and process technology. *Cement and Concrete Research* 134, 106077. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106077>
- Maillet, B., Dittrich, G., Huber, P., Coussot, P., 2022. Diffusionlike Drying of a Nanoporous Solid as Revealed by Magnetic Resonance Imaging. *Phys. Rev. Applied* 18, 054027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.18.054027>
- Mechtcherine, V., Bos, F.P., Perrot, A., da Silva, W.R.L., Nerella, V.N., Fataei, S., Wolfs, R.J.M., Sonebi, M., Roussel, N., 2020. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review. *Cement and Concrete Research* 132, 106037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106037>
- RE2020.fr, n.d. Réglementation Environnementale 2020 - RE2020? RE2020. URL <https://re2020.fr/reglementation-environnementale-re2020-fr/> (accessed 5.31.22).
- Rollakanti, C.R., Prasad, C.V.S.R., 2022. Applications, performance, challenges and current progress of 3D concrete printing technologies as the future of sustainable construction – A state of the art review. *Materials Today: Proceedings, International Conference on Advances in Construction Materials and Structures* 65, 995–1000. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.619>
- Washburn, E.W., 1921. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* 17, 273–283. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>
- Zuo, W., Dong, C., Belin, P., Roussel, N., Keita, E., 2022. Capillary imbibition depth in particle-bed 3D printing – Physical frame and one-dimensional experiments. *Cement and Concrete Research* 156, 106740. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106740>