

Thèse présentée pour obtenir le grade de :

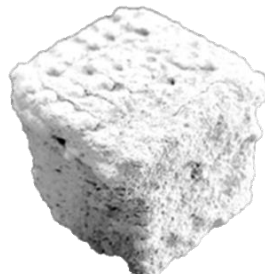
Docteur de CY Cergy Paris Université

Spécialité Génie Civil

Par :

Valentine Danché

Impression 3D par liaison sélective de béton de chanvre



Soutenue le 3 Juillet 2024 devant le jury composé de :

Mme. Sandrine Marceau	<i>Chargée de Recherche HDR, Université Gustave Eiffel (CPDM)</i>	Rapporteuse
M. Arnaud Perrot	<i>Professeur des Universités HDR, Université Bretagne Sud (IRDL)</i>	Rapporteur
Mme. Laury Barnes Davin	<i>Directrice de Recherche, Groupe Vicat</i>	Examinatrice
M. Emmanuel Keita	<i>Chargé de Recherche HDR, Université Gustave Eiffel (Navier)</i>	Examineur
M. Sofiane Amziane	<i>Professeur des Universités HDR, Université Clermont Auvergne (INP)</i>	Examineur
M. Khadim Ndiaye	<i>Maitre de Conférence, CY Cergy Paris Université (L2MGC)</i>	Co-encadrant
M. Alexandre Pierre	<i>Maitre de Conférence, CY Cergy Paris Université (L2MGC)</i>	Co-encadrant
M. Tien-Tung Ngo	<i>Maitre de Conférence HDR, CY Cergy Paris Université (L2MGC)</i>	Directeur

Résumé

L'impression 3D connaît un essor remarquable dans l'industrie de la construction, ouvrant la voie à la digitalisation attendue du secteur. Alors que de nouvelles techniques sont étudiées pour associer optimisation technique et limitation des émissions de CO₂, cette étude se concentre sur l'impression 3D par lit de poudre. Encore relativement niche, cette technique pourrait permettre d'imprimer avec une forte teneur en fibres naturelles, franchissant ainsi une étape supplémentaire vers la neutralité carbone. Le processus est simple, impliquant trois étapes répétées : déposer une couche de poudre réactive - compacter - injecter de l'eau sur la surface.

Par conséquent, contrôler la pénétration de l'eau dans la poudre est la clé pour améliorer la qualité d'impression. Pour confiner l'eau dans la zone désirée et permettre une hydratation optimale du liant, nous avons modifié les propriétés physiques de la poudre (compacité, perméabilité) ou celles du fluide injecté (tension superficielle, viscosité, limite d'écoulement) pour étudier leur impact sur la cinétique de propagation de l'eau en surface et dans la poudre. Nous avons donc étudié la cinétique de propagation verticale d'eau dans des échantillons de poudres cimentaires compactées. Pour mieux s'approcher des phénomènes advenant dans l'imprimante, l'imbibition verticale dans les deux sens de pénétration est suivie par analyse d'image et par IRM, bénéficiant ainsi d'informations complémentaires sur la quantité et la répartition de l'eau dans les échantillons.

Après avoir développé un dispositif ambivalent, nous avons étudié des poudres pures (ciment, calcite, métakaolin, sable) et d'autres contenant des agrégats poreux (pâte de ciment recyclée ou chanvre micronisé) pour mieux comprendre leur impact sur la pénétration de l'eau dans une poudre imprimable biosourcée. En effet, cette technique apporte de nouvelles pistes de compréhension sur la saturation et, combinée à la RMN, les transferts d'eau entre la matrice et les agrégats poreux. Les agrégats poreux naturels comme le chanvre sont en effet bien connus pour interférer sur la répartition de l'eau car ils absorbent et gonflent au contact de l'eau. Les résultats indiquent que la cinétique ne ralentit pas toujours avec le temps et nous amènent à discuter de la validité de la loi de Washburn, pourtant communément utilisé pour décrire les phénomènes de propagation d'eau dans des milieux poreux.

Enfin, le développement complet d'une imprimante 3D sur lit de poudre a permis d'imprimer des cubes qui permettront d'étudier l'influence du choix des paramètres d'impression (type d'injection et compacité) sur la forme des pièces. Nous pourrons ensuite envisager de considérer les matériaux biosourcés comme un outil possible pour améliorer la précision d'impression.

Abstract

3D printing is experiencing a significant rise in the construction industry, paving the way for the expected digitalization of the sector. As new techniques are explored to combine technical optimization and CO₂ emission reduction, this study focuses on powder-bed 3D printing. Despite still being relatively niche, this method could facilitate printing with a high natural fiber content, thus taking a further step towards carbon neutrality. The process is simple, involving three iterative steps : depositing a layer of reactive powder, compacting it, and then injecting water onto the surface.

Hence, controlling water penetration into the powder is crucial to improve print quality. The objective is to confine the available water to the desired area, ensuring optimal binder hydration and preventing leaching from previous layers. Several factors may limit penetration depth, including the physical properties of the powder (compactness, permeability) and those of the injected fluid (surface tension, viscosity, yield stress) to study their impact on the kinetics of water propagation on the surface and within the powder. Consequently, we examined the vertical water propagation kinetics in compacted cementitious powder samples. To better simulate the phenomena occurring within the printer, vertical imbibition in both penetration directions was monitored through image analysis and MRI, providing additional insights into the quantity and distribution of water in the samples.

Following the development of a versatile setup, we investigated pure powders (such as cement, calcite, metakaolin, sand) and those containing porous aggregates (recycled cement paste or micronized hemp shives) to better understand their impact on water penetration in a bio-sourced printable powder. Indeed, this technique sheds new light with a saturation sensibility and, when combined with MRI, water transfers between the matrix and porous aggregates. Natural porous aggregates like hemp are well-known to affect water distribution as they absorb and swell on contact with water. The results indicate that kinetics do not always slow down over time which opens discussions on the validity of Washburn's Law, commonly used to describe water propagation phenomena in porous media.

Finally, the complete development of a powder-bed 3D printer has enabled the printing of cubes, which will facilitate the study of the influence of printing parameter choices (injection type

and compactness) on part geometry. We will then be able to consider biobased materials as a possible tool for improving printing precision.

Table des matières

Chapitre 1 : Etat de l'art	14
1. Contexte.....	17
2. Etat de l'art.....	21
2.1. Les phénomènes d'imbibition et d'étalement de l'eau à la surface d'une poudre 21	
2.1.1. Comportement des poudres	21
2.1.2. Hauteur d'eau dans un capillaire	21
2.1.3. Imbibition dans un milieu poreux.....	22
2.1.4. Etalement d'une goutte.....	24
2.2. Le chanvre	27
2.2.1. Structure et absorption.....	27
2.2.2. Impacts de sa présence sur la matrice cimentaire	28
Bibliographie.....	30
 Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales	 36
1. Sélection des matériaux et stratégie expérimentale :.....	41
1.1. Les matériaux sélectionnés	41
1.1.1. Le liant : Le ciment.....	41
1.1.2. Les granulats	42
1.2. Stratégie expérimentale :	45
1.2.1. Choix des matériaux pour l'étude de l'imbibition.....	45
1.2.2. Choix des matériaux pour l'étude de l'étalement.....	46
1.2.3. Choix des matériaux pour l'impression	46
2. Méthodes expérimentales :.....	48
2.1. Détermination de la compacité maximum.....	48
2.1.1. Méthode de la demande en eau	48
2.1.2. Méthode par compaction	49
2.2. Caractérisation du chanvre	51
2.2.1. Détermination de la masse volumique par pycnométrie au toluène.....	51
2.2.2. Observation du chanvre à la loupe binoculaire	51
2.2.3. Observation du chanvre au MEB.....	51
2.2.4. Observation de la déformation du chanvre par Spectroscopie Infrarouge	52

2.3.	Cellule polyvalente et fabrication des échantillons pour l'imbibition.....	52
2.3.1.	Mise au point de la cellule.....	52
2.3.2.	Protocole de compaction des échantillons de poudre	53
2.4.	Suivi de l'imbibition par analyse d'image.....	55
2.4.1.	Dispositif expérimental d'acquisition	55
2.4.2.	Protocole d'injection de l'eau	56
2.4.3.	Identification de la hauteur du front au cours du temps	57
2.5.	Suivi de l'imbibition par IRM.....	60
2.5.1.	Etude RMN préalable pour l'estimation des T_2 des matériaux de référence ..	60
2.5.2.	Protocole d'acquisition des temps de relaxation transverses T_2	63
2.5.3.	Protocole d'acquisition IRM et méthodes de traitement des données.....	64
2.6.	Méthodes pour l'étude de l'étalement d'une goutte à la surface d'une poudre.....	72
2.6.1.	Protocole d'obtention des échantillons pour le dépôt de gouttes.....	72
2.6.2.	Protocole d'analyse d'images pour la mesure de l'étalement des gouttes	74
2.7.	Caractérisation des pièces imprimées.....	75
2.7.1.	Mesure de l'indice de forme.....	75
2.7.2.	Observation de la porosité au MEB.....	75
	Annexe A : Fiches techniques des matériaux utilisés	79
	Chapitre 3 : Création de l'imprimante.....	85
	Introduction.....	89
1.	Cahier des charges de l'imprimante et procédé d'impression.....	92
1.1.	Cahier des charges de l'imprimante et procédé d'impression	92
1.2.	Précision et qualité d'un cube imprimé.....	93
1.3.	Écueils à éviter lors de la conception d'une imprimante par liaison sélective.....	94
1.3.1.	Faire vibrer le réservoir pour faciliter l'écoulement de poudre	94
1.3.2.	Compacter et lisser la poudre sur le lit de l'imprimante.....	95
1.3.3.	Distribuer l'eau.....	96
2.	Éléments de l'imprimante.....	98
2.1.	Déposer et compacter une poudre sur le lit de particules	98
2.1.1.	Réservoir de poudre.....	98
2.1.2.	Le lit de particules.....	98
2.1.3.	Répartir la poudre.....	99
2.1.1.	Compacter la poudre.....	100
2.2.	Injecter l'eau sélectivement à la surface de la poudre	101
2.2.1.	Dispositif d'injection de l'eau	101
2.2.2.	Le bras articulé.....	101
2.3.	Assemblage des différents éléments de l'imprimante.....	102
3.	Mise en service de l'imprimante.....	104

3.1.	Connectique des éléments de l'imprimante.....	104
3.2.	Programmation d'une trajectoire.....	105
3.3.	Preuve de concept et première impression	106
Annexe A : Déroulement d'une impression en image		111
Annexe B : Connectique et logiciels		113
Annexe C : Exemple d'impression avec du plâtre pour le dépôt de matériaux à changement de phase		114

Chapitre 4 : Etude de la pénétration de l'eau dans un matériau granulaire		115
Introduction.....		120
1.	Etude de la cinétique de propagation du front d'imbibition.....	121
1.1.	Cas de la calcite, imbibée de bas en haut	121
1.1.1.	Suivi par analyse d'images.....	121
1.1.2.	Allure du front d'imbibition	123
1.1.3.	Suivi par IRM	125
1.1.4.	Discussion.....	126
1.2.	Imbibition par le bas des autres matériaux de référence	127
1.2.1.	Observation visuelle des échantillons	127
1.2.2.	Hauteur du front au cours du temps	129
1.3.	Imbibition de haut en bas	134
1.3.1.	Observation visuelle des échantillons avant et après imbibition.....	134
1.3.2.	Suivi de la hauteur du front au cours du temps	136
1.3.3.	Conclusions sur les essais d'imbibition par le haut :	138
2.	Impact de la formation de fissures sur la cinétique de propagation du front	139
2.1.	Cinétique de pénétration du front d'imbibition.....	139
2.2.	Caractérisation des fissures obtenues en imbibant de haut en bas.....	140
2.3.	Adéquation des cinétiques de pénétration au modèle de Washburn.....	141
3.	Pouvoir saturant du front d'imbibition	144
3.1.	Masse d'eau absorbée par les échantillons :	144
3.2.	Saturation de l'échantillon de poudre.....	146
3.3.	Saturation d'une couche selon sa hauteur dans l'échantillon.....	148
3.4.	Scaling de la saturation pour la caractérisation des vitesses de diffusions	151
4.	Conclusions sur la pénétration de l'eau dans une poudre et leur influence sur l'impression 3D sur lit de poudre.....	154
Annexe : Exposition de toutes les photos du front d'imbibition des expériences par analyse d'images		157
Dans la calcite		157
Dans le métakaolin		160
Dans le ciment		162
Dans le sable.....		166

Chapitre 5 : Etude de l'étalement d'une goutte à la surface de la poudre.....	169
Introduction.....	172
1.1. Etude expérimentale des paramètres d'influenc sur l'étalement des gouttes	174
1.2. Observation visuelle des échantillons	175
1.2.1. Forme des empreintes.....	175
1.2.2. Formation d'une auréole	177
1.2.3. Rugosité de surface de l'échantillon	177
1.3. Etude des facteurs influençant l'étalement d'une goutte à la surface du poudre cimentaire	175
1.3.1. Impact de la taille initiale de la goutte.....	178
1.3.2. Impact de la compacité sur la dimension de l'empreinte	179
1.3.3. Impact de la taille de la porosité sur l'étalement de la goutte	182
1.3.4. Impact de la tension de surface et de la viscosité	185
1.4. Conclusion sur l'étude des paramètres affectant l'étalement des gouttes	186
2. Compétition entre l'étalement et l'imbibition d'une goutte à la surface d'une poudre	187
2.1. Etalement d'une goutte sur une surface lisse non perméable	187
2.1.1. Définition d'un temps caractéristique de l'étalement.....	187
2.1.2. Application aux matériaux de l'étude	189
2.2. Imbibition d'une goutte dans un milieu poreux	189
2.2.1. Définition d'un temps caractéristique d'imbibition verticale.....	189
2.2.2. Temps caractéristique de l'imbibition dans les matériaux de l'étude.....	191
2.3. Prévion du diamètre étalé à partir de la compétition entre l'imbibition et l'étalement	193
2.4. Conclusions sur la compétition entre étalement et imbibition	195
3. Extrapolation au procédé d'impression 3D par liaison sélective	197
Conclusion	198
Annexe A : Comparaison des échantillons – calcite, ciment, métakaolin et sable	200
Annexe B : Comparaison des échantillons obtenus pour les trois sables	201
Annexe C : Comparaison des échantillons obtenus pour les autres essais.....	202
 Chapitre 6 : Influence de la présence de granulats absorbants sur l'imbibition.....	203
Introduction.....	207
1. Caractérisation du chanvre micronisé.....	208
1.1. Observation visuelle du chanvre : loupe binoculaire et microscopie électronique à balayage (MEB).....	208
1.2. Etude qualitative du gonflement du chanvre.....	210
1.1.1. Mesure de l'absorption d'eau	210
1.1.2. Déformation de la structure observée par FTIR.....	210
1.1.3. Sorption du chanvre	211
1.1.4. Apport de la RMN sur les transferts d'eau entre chanvre et matrice cimentaire	213
2. Suivi par IRM de la propagation du front dans un milieu biporeux modèle	216
2.1. Cas modèle d'un granulat non absorbant : le sable	216

2.2.	Cas modèle d'un granulat absorbant non gonflant : Granulats de pate de ciment recyclée	219
2.3.	Cas d'un granulat absorbant et déformable : Le chanvre	223
2.4.	Influence du type de granulat sur la quantité d'eau absorbée	225
2.5.	Impact de la nature du granulat sur la saturation des couches	226
3.	Influence de la présence de chanvre sur la cinétique de propagation du front.....	230
3.1.	Propagation du front en régime saturé	230
3.2.	Propagation du front en régime insaturé	232
	Annexe A : Exposition des cartographies en amplitude	236

Chapitre 7 : Optimisation des paramètres d'impression améliorer la précision des pièces imprimées	244
Introduction.....	248
1. Etude des paramètres influençant la forme de la pièce imprimée.....	250
1.1. Paramétrage de l'impression.....	250
1.2. Observations lors de l'impression.....	251
1.3. Précision d'impression selon le type de buse et la compacité	253
1.3.1. Brossage des pièces extraites du lit de particules	253
1.3.2. Observation visuelle des cubes imprimés.....	254
1.3.3. Mesure de l'indice de forme des cubes imprimés.....	255
1.4. Impact de la nature de la buse et de la compacité sur la cohésion entre les couches imprimées	257
2. Ajout d'additifs pour l'amélioration de la précision d'impression.....	261
2.1. Ether de cellulose	261
2.2. Chanvre.....	262
Conclusion	264
Annexe A : Etudes complémentaires : Porosimétrie au mercure des cubes contenant du chanvre.....	266

Introduction générale

La thèse développée dans ce manuscrit s'inscrit dans un contexte où les nouvelles exigences climatiques, mais également économiques, propice au développement de nouvelles technologies. L'utilisation des matériaux biosourcés dans le domaine de la construction connaît un nouvel essor en considération de leur capacités isolante qui ne sont plus à prouver. L'impression 3d par liaison sélective de poudre est alors une méthode prometteuse qui pourrait permettre d'inclure les matériaux biosourcés dans la gamme déjà large des matériaux imprimable par cette technique. En effet, en s'affranchissant des problématiques liées à la rhéologie d'une pâte imprimée par extrusion, l'ajout des matériaux biosourcés pourrait être facilité par liaison sélective.

Ainsi, les phénomènes advenant dans l'imprimante, c'est-à-dire l'étalement et l'imbibition de gouttes dans un milieu poreux d'une part, et le comportement des fibres naturelles d'autre part, sont connus. Cependant, ces phénomènes restent trop complexes pour être prédits lorsque nous imprimons par liaison sélective une poudre cimentaire comportant des particules de chanvre.

Dans un second chapitre, nous présentons l'ensemble des matériaux utilisés pour l'étude des phénomènes d'imbibition et d'étalement, ainsi que ceux utilisés pour l'impression. D'autre part, ce chapitre permet de préciser le processus d'impression, ainsi que les méthodes utilisées pour le suivi de l'imbibition et de l'étalement des gouttes à la surface de poudres compactée. De fait, le suivi par analyse d'images reste une méthode classique pour ce genre d'expériences, mais l'utilisation de techniques d'imageries IRM permettent d'apporter de nouvelles pistes pour la compréhension des phénomènes advenant dans l'imprimante.

Ce manuscrit débute ainsi par la mise au point une imprimante 3D fonctionnant par liaison sélective de poudre. Cette imprimante, conceptualisée pour rester très modulable, doit permettre l'étalement et l'injection de poudre comportant des particules de chanvre. Ce [Chapitre 3](#) met en avant certains écueils qu'il a été nécessaire de considérer lorsque nous manipulons des poudres. Une première impression, effectuée pour preuve de concept avec des paramètres d'impression

grossiers, introduit la nécessité de maîtriser ces paramètres pour obtenir une pièce de bonne qualité.

Les paramètres de l'imprimante sont directement à relier aux mécanismes de répartition de la poudre dans le lit de particules et à l'injection de l'eau. Ainsi, nous nous intéressons au [Chapitre 4](#) à l'étude de la pénétration de l'eau dans une poudre cimentaire pure. Nous cherchons à comprendre quels sont les facteurs qui influencent la propagation de l'eau dans le milieu poreux, tels que la compacité, la taille de la porosité, et la taille de la goutte initiale. Afin de faciliter la compréhension des phénomènes, les échantillons sont composés d'un matériau pur (du ciment, de la calcite, du métakaolin ou du sable), imbibés par de l'eau. L'imbibition est effectuée verticalement dans des deux sens de propagation afin de comparer les modèles généralement utilisés pour la prédiction (de bas en haut) avec l'imbibition imposée par le procédé, de haut en bas. Le suivi de la hauteur du front au cours du temps est effectué de manière classique par analyse d'images, et est complété par un suivi par Imagerie par Résonnance Magnétique qui permet d'obtenir des informations supplémentaires quant à la quantité et la répartition de l'eau dans l'échantillon de poudre.

Au [Chapitre 5](#), nous étudions l'étalement de gouttes à la surface des mêmes poudres qu'au chapitre précédent en fonction des propriétés physiques de la poudre et du liquide injecté. Des gouttes millimétriques (semblables à celles injectées dans l'imprimante) sont injectées sans vitesse initiale à l'aide d'une micropipette à la surface de la poudre. Par analyse d'images, nous mesurons le diamètre de l'empreinte laissée par la goutte une fois celle-ci absorbée. A partir de l'allure et de la taille des empreintes, ce chapitre cherche à mettre en évidence le rôle de certains paramètres, comme la compacité, la taille des grains ou encore la tension de surface sur la taille de l'empreinte. Ces informations seront utiles pour adapter les paramètres d'impression pour améliorer la précision de l'impression.

Par la suite, une fois les phénomènes d'imbibition et d'étalement étudiés, nous souhaitons étudier l'impact de la présence de granulats poreux dans l'échantillon de poudre sur la cinétique de propagation du front. En effet, le [Chapitre 6](#) poursuit les expériences menées au [Chapitre 3](#) en complexifiant l'imbibition par l'ajout de granulats. Ce chapitre a pour objectif de mieux comprendre comment la présence de chanvre dans le lit de particules affecte la propagation de l'eau dans l'échantillon. Le chanvre est un matériau au comportement difficilement prédictible, mais qui a été simplifié en étudiant l'impact de trois granulats différents. Le sable, non poreux et non déformable, puis des granulats de pâte de ciment absorbants mais non déformable avant d'étudier l'imbibition dans le métakaolin en présence de chanvre.

Enfin, le [Chapitre 6](#) met à profit les études précédentes. Dans un premier temps, l'influence de la nature de la buse (goutte à goutte ou jet) selon la compacité du lit de particules est étudiée en

imprimant des cubes de 4 cm de côté pour chacun de ces lots de paramètres et d'en mesurer l'influence sur la précision de l'impression. Des observations de l'interface entre les couches successives pour chaque impression sont réalisées au microscope électronique à balayage dans le but d'observer la porosité au niveau de l'interface. Dans un second temps, nous avons imprimé deux autres séries de cubes, l'une comportant du chanvre et la seconde de l'éther de cellulose. Les dimensions des cubes imprimés permettront ainsi de montrer s'il est possible d'accroître la précision d'impression par le biais d'additifs naturels comme le chanvre.

Chapitre 1 : Etat de l'art

TABLE DES MATIERES

Table des Figures.....	16
1. Contexte.....	17
2. Etat de l'art.....	21
2.1. Les phénomènes d'imbibition et d'étalement de l'eau à la surface d'une poudre	21
2.1.1. Comportement des poudres	21
2.1.2. Hauteur d'eau dans un capillaire	21
2.1.3. Imbibition dans un milieu poreux.....	22
2.1.4. Etalement d'une goutte.....	24
2.1.4.1. Etalement sur une surface lisse.....	24
2.1.4.2. Etalement à la surface d'un milieu poreux.....	24
2.2. Le chanvre	27
2.2.1. Structure et absorption.....	27
2.2.2. Impacts de sa présence sur la matrice cimentaire	28
Bibliographie.....	30

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Classification des méthodes d'impression 3D d'après la RILEM [9]	18
Figure 1-2 : Photos pendant l'impression par extrusion pour l'étude de l'influence de la géométrie du filament d'après [13].....	19
Figure 1-3 : Description du procédé d'impression par liaison sélective d'après [9]	19
Figure 2-1 : Modes d'absorption des gouttes d'après [60]	25
Figure 2-2 : Différentes formes de gouttes étalées à la surface d'une poudre de billes de verre, pour différentes vitesses d'injection. Billes de verre de 81 μm , gouttes de 3.65 mm de diamètre et une compacité de 60% d'après [62].....	26
Figure 2-3 : Modélisation de la forme de la goutte étalée après l'impact pour différentes vitesses de gouttes initiales ($v_a=1$ m/s, $v_b= 5$ m/s, $v_c= 10$ m/s) d'après [68].....	26
Figure 2-4 : Schéma de la structure du chanvre, de la tige aux polymères amorphes et cristallisés, d'après [75] (a) et image MEB de la structure du chanvre. V, vaisseau ; FW, mur cellulaire ; FL, lumen ; d'après [74] (b)	27
Figure 2-5 : Acquisition vidéo de la formation d'une zone de transition interfaciale d'après [85]	28
Figure 2-6 : Hydratation de la matrice cimentaire selon sa distance depuis les particules de chanvre, d'après [86].....	29

1. CONTEXTE

L'industrie de la construction représente une grande part des émissions de CO₂ puisque le ciment contribue pour 5 à 8% des émissions mondiales [1]. En effet, 91% des gaz émis par l'industrie manufacturière sont du CO₂ [2]. En 2015, la stratégie nationale bas carbone a donné l'objectif d'atteindre la neutralité carbone d'ici 2050 [3] et d'après le plan de rénovation énergétique des bâtiments, plusieurs voies sont possibles pour palier à ces pertes thermiques en améliorant le bilan carbone des bâtiments.

Le domaine de la construction peut limiter ses émissions de gaz à effet de serre (GES) par le biais de techniques novatrices telles que l'impression 3D et par l'utilisation de matériaux optimisés pour stocker le CO₂ atmosphérique et limiter les pertes énergétiques. Les études en analyse de cycle de vie, principalement menées sur la technique d'extrusion [4], [5], [6], permettent effectivement de mettre en évidence que le ciment est responsable d'une grande part des émissions.

L'efficacité de l'impression 3D pour réduire le bilan énergétique du secteur est à considérer en regard de la complexité des structures imprimées par rapport aux méthodes traditionnelles de construction [7]. L'impression 3D appliquée au génie civil présente plusieurs avantages qui permettent d'apporter des solutions à la forte émission de gaz à effet de serre dans le domaine de la construction [8]. Elle cherche en effet à optimiser l'utilisation de matière au strict nécessaire et permet également d'obtenir des formes plus complexes.

Il existe plusieurs méthodes d'impressions 3D qui ont fait l'objet de classifications récentes [9], [10], [11]. La classification de la RILEM (voir *Figure 1-1*) permet de catégoriser les méthodes de fabrication additives en trois procédés distincts : l'extrusion de pâte fraîche, le jet de liant et enfin la liaison sélective sur lit de poudre.

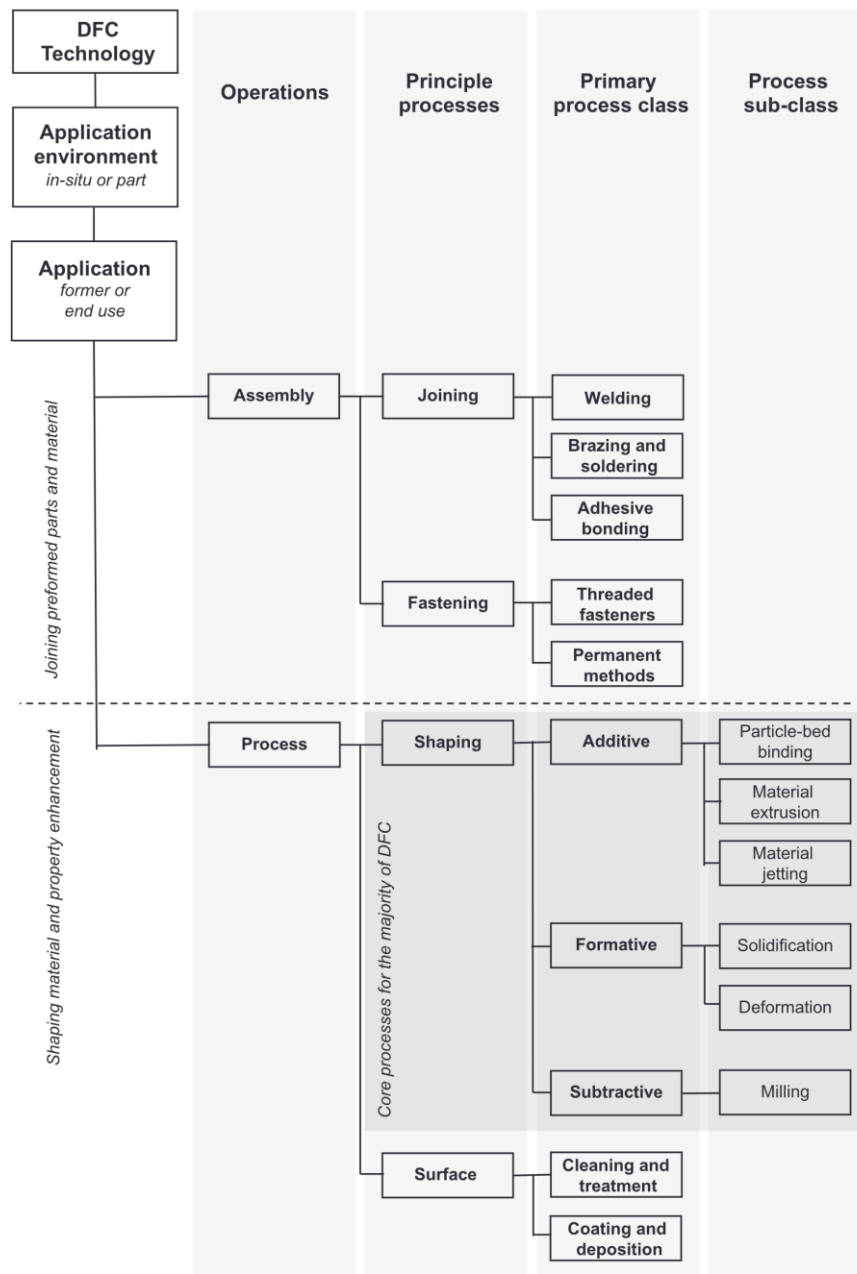


Figure 1-1 : Classification des méthodes d'impression 3D d'après la RILEM [9]

La méthode la plus connue et la plus documentée est la méthode par extrusion. Le processus consiste à préparer en amont le mortier et à extruder un filament de matériau frais couche par couche via une tête d'impression [12], [13], [14]. Cette méthode permet d'imprimer une grande diversité de formes et d'imprimer des pièces de grande taille, jusqu'à des habitations (voir *Figure 1-2*).

Cependant, cette technique repose sur des propriétés rhéologiques spécifiques de la pâte qui doivent permettre un bon pompage tout en assurant une bonne tenue à l'empilement rapide des couches [13], [15], [16], [17]. Une mauvaise gestion de ces propriétés implique la formation de fissures ou l'effondrement de la pièce.

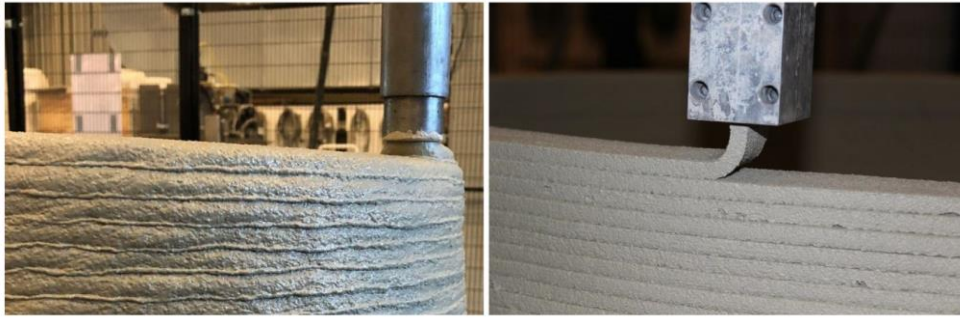


Figure 1-2 : Photos pendant l'impression par extrusion pour l'étude de l'influence de la géométrie du filament d'après [13]

La deuxième méthode dite par liaison sélective peut consister en l'injection d'une pâte de liant sur un lit de granulat ou l'injection d'eau sur une poudre réactive (voir *Figure 1-3*). La seconde, est celle développée dans cette thèse. Elle consiste à injecter de l'eau sur un lit compacté de particules, comportant le liant en poudre notamment [10], [18], [19], [20], [21]. L'impression sur lit de poudre permet également d'optimiser la quantité de matériaux utilisée car une fois la pièce imprimée couche par couche et après un temps de séchage relativement rapide, la poudre non liée est censée pouvoir être réutilisée pour une nouvelle impression. Le fait d'utiliser un lit de particules rend inutile l'impression de supports pour les pièces en porte-à-faux et limite les traitements après impression à un simple brossage des pièces.

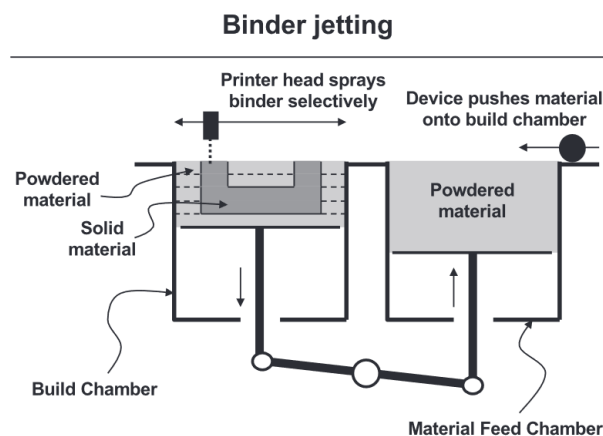


Figure 1-3 : Description du procédé d'impression par liaison sélective d'après [9]

Cette technique s'affranchit de certaines problématiques liées à la rhéologie du matériau imprimé, étant donné qu'il n'est plus besoin de pomper puisque la poudre compactée participe à la tenue de la pièce au cours de l'impression [22]. D'autre part, l'impression sur lit de poudre met au défi notre maîtrise des mécanismes de diffusion de l'eau dans la poudre pour toujours améliorer la précision et la résistance mécanique des pièces imprimées. Imprimer sur une surface continue de poudre sous-entend de parvenir à conserver l'eau uniquement à l'endroit désiré. De

plus, comme pour l'extrusion, la cohésion entre les couches fait l'objet d'études cherchant à optimiser les paramètres d'impression ou les propriétés de la poudre pour maximiser leur cohésion [14], [15], [20], [23], [24], [25], [26]. L'application des modèles usuels aux matériaux réels cimentaires de composition variable est souvent difficile et les solutions classiques résident en pratique le plus souvent dans l'ajout d'additifs limitant la propagation de l'eau tels que les éthers de cellulose.

D'autre part, l'intérêt croissant pour les matériaux naturels à faible impact écologique et aux propriétés isolantes remarquables [27], [28], [29], [30], [31] encourage le développement de techniques novatrices permettant leur utilisation à grande échelle. La France est aujourd'hui la plus grande productrice européenne de chanvre car elle produit 52% de la production européenne en 2017 [20]. L'utilisation de pailles ou de fibres pour isoler le bâti est connu depuis longtemps mais son adaptation à l'impression 3D est compliquée par leur comportement à l'eau [27], [32], [33]. En effet, par extrusion, le pompage d'un mélange comportant des fibres déformables réactives à l'eau est compromis. D'un autre côté, l'impression sur lit de poudre autoriserait donc plus facilement l'ajout des fibres naturelles sèches à la formulation du lit de particules, puisque seule de l'eau pure est injectée.

Cependant de telles particules naturelles sont fortement réactives en présence d'eau et cela a un impact non négligeable sur la qualité de l'hydratation du ciment qui est retardée. Nous verrons en *Section 2.2* comment la structure du chanvre peut être modifiée en raison de l'absorption et les conséquences sur les propriétés des pièces imprimées.

2. ETAT DE L'ART

2.1. LES PHENOMENES D'IMBIBITION ET D'ETALEMENT DE L'EAU A LA SURFACE D'UNE POUDRE

2.1.1. Comportement des poudres

Le comportement des poudres nécessite d'être maîtrisé pour cette méthode d'impression, notamment pour le mélange et la répartition de la poudre sur le lit de particules. Les propriétés physiques et les interactions des particules qui composent le lit définissent le comportement de la poudre lors de l'écoulement depuis le réservoir, mais également lors la compaction du lit, qui se doit de rester homogène pour garantir la bonne qualité de la pièce imprimée.

Par conséquent, la distribution en tailles, ainsi que la composition et la forme des grains qui forment la poudre permet d'appréhender le comportement de la poudre à l'écoulement, à la compaction [34], [35] et lors de l'imbibition. Les paramètres extérieurs, tels que l'humidité participent également au comportement de la poudre [36].

Lors du processus d'impression par liaison sélective, la poudre constituant le lit de particules doit être correctement mélangée pour permettre l'impression sur une couche homogène [37]. Différents mécanismes de ségrégation peuvent en effet induire une stratification des couches en fonction de la densité des particules, notamment dans le cas de formulations comportant des particules naturelles dont la densité est très faible devant celle du liant [38]. Ces phénomènes adviennent dès la mise de la poudre en réservoir [39], [40], [41], [42] et lors de son étalement dans le lit de particules.

D'autre part, nous soulignons l'importance de contrôler le comportement du lit de poudre lors de l'injection de l'eau, pour permettre d'une part que le lit résiste à l'injection de l'eau sans se déstructurer, mais également de mieux maîtriser sa diffusion dans un milieu poreux homogène et rigide. Ainsi, la bonne compaction du lit est la clef pour une impression précise et solide. Plusieurs études ont été menées par Lowke et al. [25] permettent de nous éclairer sur l'influence de certains paramètres tels que la compacité du lit, la nature de la buse et la vitesse initiale de la goutte injectée sur la précision de la pièce imprimés. Les recherches effectuées par Mai et al. [43] permettent de définir que les paramètres à considérer pour décrire la propagation de l'eau du lit de particules sont principalement la taille et la quantité des porosités, l'angle de mouillage entre la poudre et le liquide injecté ainsi que la quantité d'agrégats et de liant.

2.1.2. Hauteur d'eau dans un capillaire

La hauteur maximale d'un liquide mouillant dans le capillaire est estimée par Jurin (1712) en opposant les forces capillaires motrices de la montée capillaire au poids de la colonne d'eau :

$$h_{max} = \frac{2\gamma}{\rho g r} \quad (1)$$

La cinétique de la montée capillaire est ensuite établie par Washburn (1921) [44] par opposition des forces capillaires et visqueuses, qui permet d'établir que l'évolution de la hauteur de la colonne d'eau évolue selon une racine cubique du temps. L'équation de Washburn permet de mieux comprendre comment l'eau diffuse au sein de la poudre et détermine les paramètres du lit ou du liant qui permettront notamment de ralentir ou accélérer la diffusion (voir *Equation (2)*).

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

Avec h la hauteur du front d'imbibition (m), t le temps (s), σ la tension superficielle de la poudre (N/m), μ la viscosité du liquide (Pa.s), κ la perméabilité (m/s), R_p le rayon des pores (m) et D le coefficient de diffusion (m²/s).

2.1.3. Imbibition dans un milieu poreux

D'un point de vue macroscopique, nous pouvons étudier la diffusion de l'eau dans le milieu poreux par le biais de différentes lois, à commencer par la loi de Darcy (1867) [51], décrivant le débit d'un fluide supposé incompressible s'écoulant dans un milieu poreux en régime stationnaire comme suit :

$$Q = KA \frac{\Delta H}{L} = \frac{\kappa \rho g}{\mu} A \frac{\Delta H}{L} \quad (3)$$

Où Q est le débit volumique (m³/s), K la conductivité hydraulique, A la section du milieu traversé (m²), $\Delta H/L$, le gradient hydraulique pour lequel ΔH constitue la différence de hauteurs et L la longueur de l'échantillon. La conductivité hydraulique peut s'écrire comme le rapport entre la perméabilité du milieu poreux (m²), ρ la masse volumique du fluide (kg/m³), g l'accélération de la pesanteur (m/s²), par μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Plus tard, Kozeny (1927) et Carman (1937, 1956) [52] dérivent la loi de Poiseuille pour permettre la description de l'écoulement d'un fluide dans un lit de particules solides en régime laminaire [52]. Ainsi, en considérant le réseau de pores comme une succession de tubes cylindriques, on peut décrire le gradient de pression du fluide en fonction des propriétés intrinsèques du milieu poreux :

$$\frac{\Delta P}{L} = - \frac{180\mu}{\varepsilon^2 D_p^2} \frac{\varphi^2}{(1-\varphi)^3} v_s \quad (4)$$

Avec ΔP la perte de charges (Pa), L la hauteur du lit (m), φ la compacité du lit, D_p le diamètre des particules (m), ε la sphéricité des particules (la valeur 1 représentant une sphère parfaite) et v_s la vitesse du fluide (m/s). Cette dernière s'exprime comme suit :

$$v_s = -\frac{\kappa \Delta P}{\mu L} \quad (5)$$

En combinant les deux équations, nous pouvons en extraire la perméabilité du milieu poreux en fonction de la taille des grains et de la porosité de l'échantillon.

$$\kappa = \varepsilon^2 \frac{\Phi^3 D_p^2}{180(1 - \Phi)^2} \quad (6)$$

Plus récemment, la propagation d'un fluide dans un lit granulaire est toujours au centre des recherches menées pour le développement des techniques d'impression sur lit de poudre[53], [54]. D'un côté pour l'impression par injection de liant sur lit de granulats, Pierre et al. [23], [55] discutent de l'influence des propriétés de la poudre et du fluide sur la profondeur atteinte par une pâte de ciment dans un lit de sable. D'un autre côté pour l'impression par injection d'eau sur lit de poudre[18], [47], [56], ces mêmes propriétés sont étudiées pour nous éclairer quant à leur influence sur la précision et la résistance mécanique des impressions.

De nombreuses études [45], [46], [47], [48] menées pour investiguer sur la propagation d'un front d'eau dans des poudres cimentaires attestent de la bonne adéquation du modèle diffusif aux données expérimentales. Parmi elles, Zuo et al. [49] montrent effectivement que tant que de l'eau est disponible en surface, le front progresse dans la colonne de poudre cimentaire selon une racine du temps. En revanche, cette étude souligne le passage à une cinétique de puissance 1/8^{ième} une fois que l'eau a disparu, entraînant un ralentissement de cinétique, même si le front continue à progresser, tant que la saturation critique, en dessous de laquelle le réseau de liquide se sectionne, n'est pas atteinte.

Comme le soulignent Keita et al. [50], la bonne liaison entre les couches successives et la précision de l'impression résident donc sur notre capacité à maîtriser la répartition de l'eau dans la couche. En effet, le délai imposé par le processus entre la fin de l'injection et le dépôt d'une nouvelle couche permet à certains phénomènes d'advenir comme le séchage qui modifient les propriétés rhéologiques des couches et fragilise leur adhérence.

Cependant, certains cas de propagation linéaire ont été mis en avant pour les premiers moments de l'imbibition. Cette propagation de nature différente a un impact non négligeable sur l'estimation de la quantité d'eau disponible localement pour l'hydratation et peut donc être à l'origine d'une mauvaise adéquation des paramètres d'impression. Quéré [57] décrit ce phénomène lors d'expériences de montées capillaires dans un tube de diamètre micrométrique et un fluide très peu visqueux. Il en conclue que le comportement inertiel, dû aux effets locaux de viscosité, peut permettre au front de progresser plus haut que la hauteur maximum attendue par le modèle de Jurin (voir *Equation (1)*).

En conséquence pour l'impression, un tel comportement est critique car ce phénomène advient au moment de la mise en contact du capillaire dans l'eau, ce qui accroît la vitesse de propagation. Des études plus récentes [43] effectuées dans le cadre de l'impression par liaison sélective, décrivent également cette imbibition capillaire spontanée comme uniquement dépendante de la quantité d'eau disponible à la surface. Il est donc envisageable que l'eau pénètre trop profondément et atteigne les couches inférieures, ce qui impactera la forme finale de la pièce.

2.1.4. *Étalement d'une goutte*

2.1.4.1. *Étalement sur une surface lisse*

L'impression par liaison sélective consiste à déposer et hydrater la poudre uniquement à l'endroit souhaité. Les gouttes d'eau injectées par la buse impactent la poudre en s'étalant à sa surface. La précision de l'impression résidera donc sur notre capacité à retenir l'eau dans une zone définie. Par conséquent, l'étalement de la goutte définit la précision de l'impression en constituant la dimension du plus petit détail imprimable avec cette buse.

L'étalement d'une goutte d'huile sur une surface plane et non poreuse a été décrit par Tanner [58], [59]. Cette étude permet d'établir que l'évolution du rayon de la goutte de fluide mouillant progresse selon une puissance $1/10^{\text{ème}}$ du temps en raison de la propagation d'un film mouillant autour de la goutte qui facilite son étalement. Ainsi, Tanner met en évidence la dépendance de l'étalement à la tension de surface et à la viscosité du fluide étudié (voir *Equation (1)*).

$$R = R_0 \left(\frac{\gamma t}{\mu R_0} \right)^{\frac{1}{10}} \quad (1)$$

2.1.4.2. *Étalement à la surface d'un milieu poreux*

Lors de l'impression, les gouttes s'étalent en réalité sur une surface poreuse. Par conséquent, le rayon de la goutte étalée décrit par modèle de Tanner pourrait ne plus correspondre au rayon réel de l'étalement car le volume de la goutte en surface diminue. Pendant que la goutte perd en volume deux mécanismes sont envisageables [60]. Dans le premier cas, la surface de contact avec la poudre reste constante, ce qui implique donc que la goutte perd en hauteur. Dans le second, l'angle de contact de la goutte sur la poudre reste constant et la surface de contact diminue (voir *Figure 2-1*).

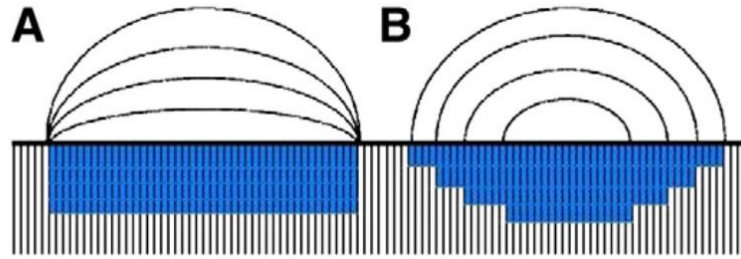


Figure 2-1 : Modes d'absorption des gouttes d'après [60]

Les études menées par Starov et al. [61] montrent que le rayon de la goutte augmente pendant une première phase d'étalement jusqu'à atteindre un rayon maximal par la diminution de l'angle de contact. La seconde phase, correspondant à la réduction du rayon d'étalement, s'effectue en conservant l'angle de contact atteint à la fin de la première phase.

La plupart des études menées sur la compréhension de ce phénomène sont réalisées par variation des propriétés physiques de la poudre et du liquide. Parmi ces paramètres, la taille de goutte initiale, la viscosité et l'angle de contact sont prépondérants sur la dimension de la goutte étalée, mais également sur l'imbibition. Ainsi, plus la goutte initiale est grande et plus nous nous attendons à observer d'étalement, mais l'imbibition sera finalement favorisée [62], [63], d'autant plus si la goutte forme un cratère à la surface de la poudre [64]. Si le modèle d'étalement de Tanner reste applicable, certains cas concernant des gouttes très petites devant la taille des grains de poudre ont décrit un étalement qui s'éloignait du modèle de Tanner. Dans ces conditions, la propagation d'un film mouillant au-devant de la goutte représente une grande proportion de la goutte qui est alors rapidement absorbée[59].

Par ailleurs, D. Quéré décrit les phénomènes d'étalement sur une surface poreuse[65] et rugueuse. La goutte impacte la surface avec l'énergie acquise lors de sa chute ce qui peut altérer la forme de la goutte étalée, jusqu'à diverger d'une forme classique circulaire. Les recherches actuelles bénéficient de technologies qui permettent une meilleure observation de la répartition de l'eau pendant l'étalement et l'imbibition. Ainsi, Mauffré et al.[66] utilisent la microtomographie pour observer l'imbibition de gouttes dans un mortier de terre. Leurs observations montrent que la topographie et les propriétés intrinsèques du milieu poreux affectent l'imbibition de la goutte : une surface plus rugueuse favorisera l'imbibition en limitant l'étalement de la goutte.

D'autres études enfin permettent de remarquer que la forme de la goutte peut être altérée selon sa vitesse lors de l'impact. En effet, les gouttes sont injectées à la surface de poudres qui restent des milieux poreux déformables. Dès lors, l'énergie cinétique de la goutte pendant l'impact est absorbée par la déformation de la poudre [67]. Pour les matériaux les moins cohésifs, comme

les billes de verre, celles-ci peuvent se coller à la goutte pour limiter la surface libre et abaisser la tension de surface (voir *Figure 2-2*).

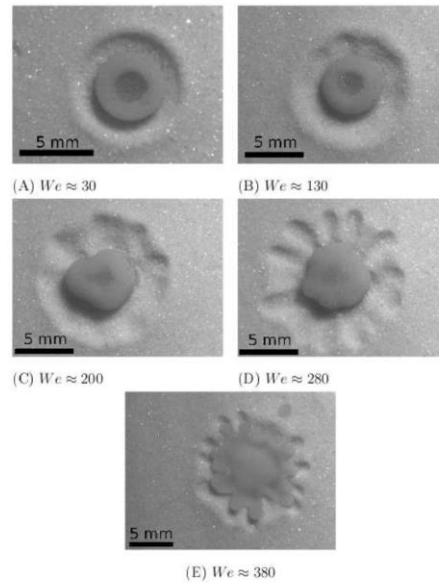


Figure 2-2 : Différentes formes de gouttes étalées à la surface d'une poudre de billes de verre, pour différentes vitesses d'injection. Billes de verre de 81 μm , gouttes de 3.65 mm de diamètre et une compacité de 60% d'après [62].

Les zones mouillées, après imbibition de la goutte, présentent des formes irrégulières comme le montre la *Figure 2-3*. Les modèles développés [68] révèlent que l'augmentation de la vitesse initiale de la goutte augmente le diamètre d'étalement mais cela implique une perte de saturation dans la zone de l'impact. De plus, la qualité de l'hydratation est moins bonne car les pores ne sont pas saturés et la diffusion horizontale s'effectue plus difficilement.

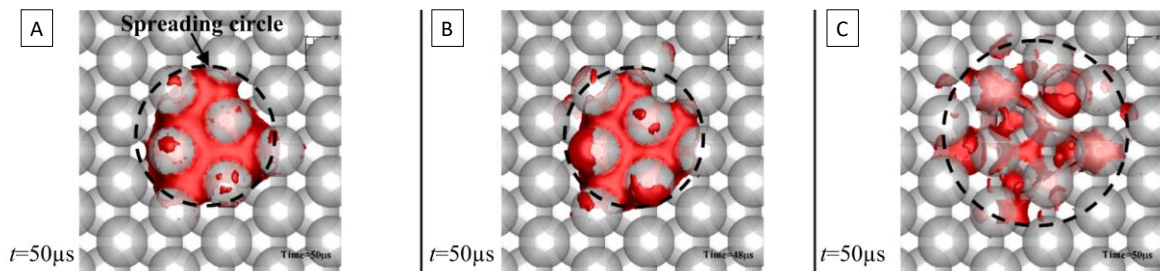


Figure 2-3 : Modélisation de la forme de la goutte étalée après l'impact pour différentes vitesses de gouttes initiales ($v_a=1\text{ m/s}$, $v_b=5\text{ m/s}$, $v_c=10\text{ m/s}$) d'après [68].

Pour conclure, les recherches menées jusqu'à présent permettent de comprendre l'imbibition et l'étalement de gouttes à la surface d'une poudre indépendamment l'un de l'autre. Les paramètres clefs sont connus, mais comme le concluent Denesuk et al. [46], l'interdépendance de ces paramètres dans les phénomènes d'étalement et d'imbibition restent complexes à établir, surtout dans le cas de poudres au comportement complexe.

2.2. LE CHANVRE

En raison de l'intérêt croissant pour le chanvre dans le domaine de la construction, de nombreuses études se penchent sur ses propriétés et son comportement afin de l'inclure correctement aux matériaux cimentaires.

Les rapports de la RILEM caractérisent les bétons bio sourcés [69] et établissent des protocoles permettant la bonne caractérisation des agrégats biosourcés autorisant ainsi une meilleure homogénéisation des expériences réalisées sur ce type de matériaux [70]. Ainsi, ces standards issus des différentes méthodes utilisées dans chaque laboratoire, permettent de caractériser leurs propriétés intrinsèques (dimension, porosité, densité, ...) mais également leur comportement à l'eau.

En effet, les propriétés de ces bétons de chanvre sont notamment affectées par les propriétés du chanvre, mais également de la cure, du type et de la quantité de liant utilisée [71], [72]. Les apports des techniques d'imagerie par résonance magnétique sont importants et permettent l'étude accrue des transferts d'eau pouvant advenir lors de l'imbibition ou du séchage de particules naturelles [73].

2.2.1. Structure et absorption

Les propriétés d'isolation sonores, thermiques et hygroscopiques du chanvre sont notamment dues à sa structure poreuse. D'après [74], la structure complexe des fibres cellulosiques permet d'obtenir une bonne isolation : une cavité appelée lumen est délimitée par plusieurs parois. La première paroi extérieure est constituée de pectine et dans les secondes, la cellulose. La constitution de fibrilles et l'association de ces structures avec l'hémicellulose interfère sur les propriétés hydriques de la fibre naturelle.

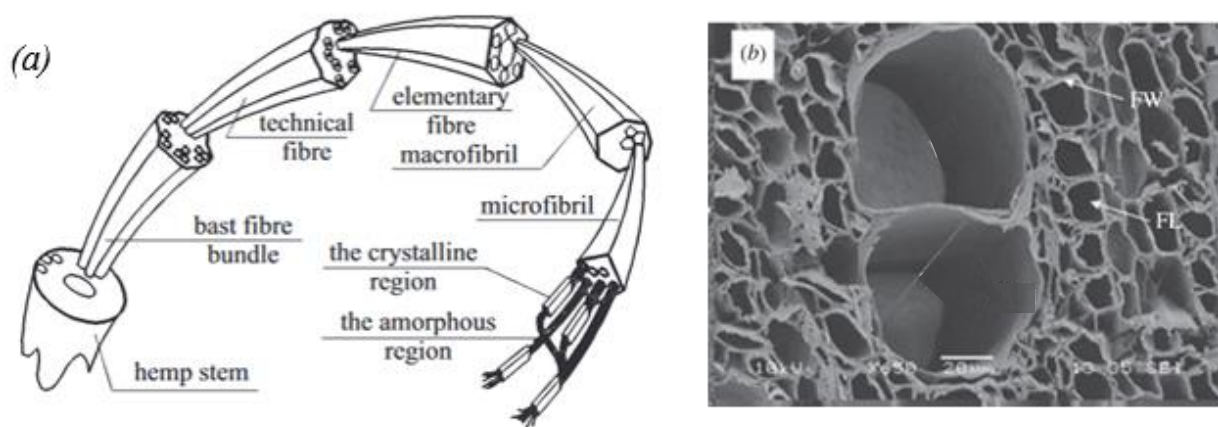


Figure 2-4 : Schéma de la structure du chanvre, de la tige aux polymères amorphes et cristallisés, d'après [75] (a) et image MEB de la structure du chanvre. V, vaisseau ; FW, mur cellulaire ; FL, lumen ; d'après [74] (b)

En effet, la cellulose est fortement hydrophile et les molécules d'eau diffusent rapidement entre ces chaînes polymères pour former entre elles des liaisons fortes (liaisons hydrogène), constituant de la cellulose cristalline. Pourtant, la cellulose étant également semi amorphe, des zones non cristallisées riches en sites d'adsorption de l'eau sont également présentes [76]. Ces propriétés entraînent alors un gonflement global de toute la structure [76], issu en réalité des comportements locaux évoluant selon la structure, la composition, les propriétés chimiques et la quantité d'eau absorbée au cours du temps [77], [78].

Le comportement du chanvre est de plus difficile à appréhender car de l'eau absorbée par le chanvre peut être soit liée aux polymères des cellules de chanvre, soit libre, contenue dans les cellules. Il est pourtant possible de différencier ces deux populations en utilisant des méthodes de résonance magnétique [79]. Cocusse et al. [80] décrivent ainsi deux mécanismes de propagation de l'eau libre et de l'eau liée grâce à des expériences d'imbibition et de séchage. La thèse de M. Fourmentin [81] confirme que l'imbibition s'effectue en deux temps. Une première phase d'absorption, très rapide, correspond à la diffusion dans les parties les moins lignifiées avant de se poursuivre beaucoup plus lentement les parties ligneuses. La cinétique d'absorption décrit également un modèle diffusif en racine du temps.

2.2.2. Impacts de sa présence sur la matrice cimentaire

La composition des particules de chanvre change selon les conditions de culture et de mise en œuvre du matériau [82], ce qui rend davantage complexe la prédiction de son comportement dans la pâte cimentaire. Des analyses par calorimétrie montrent que la présence de particules naturelles comme le chanvre retardent et limitent l'hydratation du ciment [83] mais permet d'en identifier certaines qui semblent moins altérer l'hydratation du ciment, comme la balle de riz.

En effet Delannoy et al. [84] montrent que les sucres libérés dans l'eau retardent l'hydratation, mais d'autres espèces également solubles dans l'eau participent au même phénomène. Delhomme et al. [85] réalisent des expériences où ils observent visuellement les conséquences de l'ajout de chanvre. La *Figure 2-5* illustre la formation d'une zone de transition à l'interface entre les particules de chanvre et la matrice cimentaire.

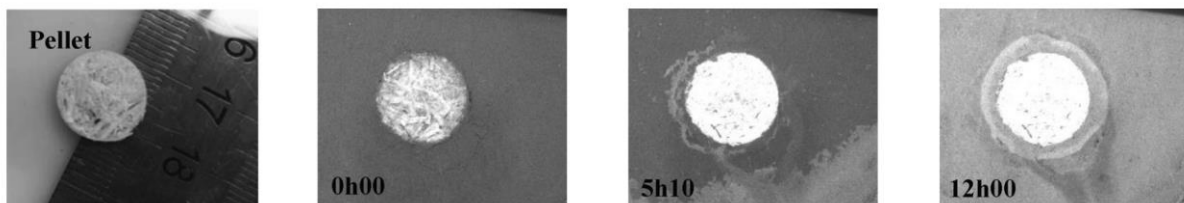


Figure 2-5 : Acquisition vidéo de la formation d'une zone de transition interfaciale d'après [85]

Ces études concluent que la zone interfaciale est une zone où la matrice cimentaire est mal hydratée. Elle correspond à la longueur de diffusion atteinte par les espèces relarguées par le chanvre, tandis que le reste de la matrice semble correctement hydratée (voir *Figure 2-6*). Par conséquent, moins le fluide est visqueux, et plus la zone s'élargit autour des particules de chanvre.

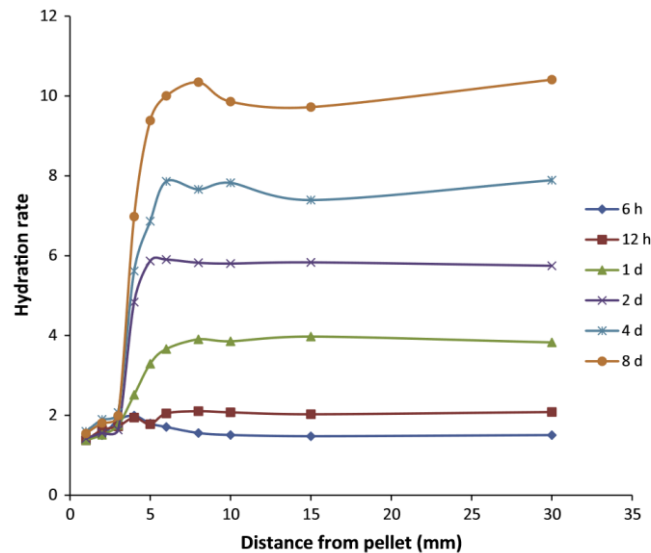


Figure 2-6 : Hydratation de la matrice cimentaire selon sa distance depuis les particules de chanvre, d'après [86].

Nécessairement, les propriétés mécaniques des mortiers de bétons de chanvre obtenus sont très limitées : la présence de particules naturelles implique l'obtention de blocs qui s'effritent [86], [87]. Une étude [71], révèle notamment pour leurs formulations comportant plus de 50% de chènevotte en volume, que les cylindres de 160x320mm présentent des résistances mécaniques très faibles, ne dépassant pas les 3MPa pour une contrainte en compression allant de 0.6Mpa à 1MPa.

En effet, la structure des polymères constituant la chènevotte est organisée par blocs amorphes et cristallins et lorsque la chènevotte est ajoutée à la matrice cimentaire, la partie amorphe de l'hémicellulose tend à diminuer la force de l'interface avec le liant.

Plusieurs solutions ont été référencées dans la bibliographie afin de traiter chimiquement [88], [89], [90], [91] le chanvre pour le rendre compatible avec la matrice cimentaire, mais nous avons choisi de limiter au maximum les traitements chimiques énergivores et polluants.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. J. Flatt, N. Roussel, et C. R. Cheeseman, « Concrete: An eco material that needs to be improved », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 11, p. 2787-2798, août 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.012.
- [2] SDES, « Les émissions de gaz à effet de serre du secteur de l'industrie manufacturière », notre-environnement.gouv.fr. Consulté le: 31 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.notre-environnement.gouv.fr/ree/rapport-sur-l-etat-de-l-environnement/themes-ree/defis-environnementaux/changement-climatique/emissions-de-gaz-a-effet-de-serre/article/les-emissions-de-gaz-a-effet-de-serre-du-secteur-de-l-industrie-manufacturiere>
- [3] RE2020.fr, « Réglementation Environnementale 2020 - RE2020 ? », RE2020. Consulté le: 31 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://re2020.fr/reglementation-environnementale-re2020-fr/>
- [4] K. Kuzmenko, N. Ducoulombier, A. Feraille, et N. Roussel, « Environmental impact of extrusion-based additive manufacturing: generic model, power measurements and influence of printing resolution », *Cement and Concrete Research*, vol. 157, p. 106807, juill. 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106807.
- [5] K. Kuzmenko, « Environmental performance in Construction: A case-study of 3D Concrete Printing Technology ».
- [6] C. Roux, K. Kuzmenko, N. Roussel, R. Mesnil, et A. Feraille, « Life cycle assessment of a concrete 3D printing process », *Int J Life Cycle Assess*, vol. 28, n° 1, p. 1-15, janv. 2023, doi: 10.1007/s11367-022-02111-3.
- [7] G. De Schutter, K. Lesage, V. Mechtcherine, V. N. Nerella, G. Habert, et I. Agusti-Juan, « Vision of 3D printing with concrete — Technical, economic and environmental potentials », *Cement and Concrete Research*, vol. 112, p. 25-36, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.06.001.
- [8] C. R. Rollakanti et C. V. S. R. Prasad, « 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*, p. S2214785322019678, avr. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.619.
- [9] R. A. Buswell *et al.*, « A process classification framework for defining and describing Digital Fabrication with Concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 134, p. 106068, août 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106068.
- [10] D. Lowke, E. Dini, A. Perrot, D. Weger, C. Gehlen, et B. Dillenburger, « Particle-bed 3D printing in concrete construction – Possibilities and challenges », *Cement and Concrete Research*, vol. 112, p. 50-65, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.05.018.
- [11] T. Wangler, N. Roussel, F. P. Bos, T. A. M. Salet, et R. J. Flatt, « Digital Concrete: A Review », *Cement and Concrete Research*, vol. 123, p. 105780, sept. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105780.
- [12] V. Mechtcherine *et al.*, « Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review », *Cement and Concrete Research*, vol. 132, p. 106037, juin 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106037.
- [13] R. J. M. Wolfs, T. A. M. Salet, et N. Roussel, « Filament geometry control in extrusion-based additive manufacturing of concrete: The good, the bad and the ugly », *Cement and Concrete Research*, vol. 150, p. 106615, déc. 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106615.
- [14] N. Roussel et D. Lowke, Éd., *Digital Fabrication with Cement-Based Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM TC 276-DFC*, vol. 36. in RILEM State-of-the-Art Reports, vol. 36. Cham: Springer International Publishing, 2022. doi: 10.1007/978-3-030-90535-4.
- [15] R. J. M. Wolfs, F. P. Bos, et T. A. M. Salet, « Hardened properties of 3D printed concrete: The influence of process parameters on interlayer adhesion », *Cement and Concrete Research*, vol. 119, p. 132-140, mai 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.02.017.

- [16] R. A. Buswell, W. R. Leal De Silva, S. Z. Jones, et J. Dirrenberger, « 3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research », *Cement and Concrete Research*, vol. 112, p. 37-49, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.05.006.
- [17] N. Roussel, « Rheological requirements for printable concretes », *Cement and Concrete Research*, vol. 112, p. 76-85, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.04.005.
- [18] I. Mai *et al.*, « Large Particle 3D Concrete Printing—A Green and Viable Solution », *Materials*, vol. 14, n° 20, p. 6125, oct. 2021, doi: 10.3390/ma14206125.
- [19] D. Weger et C. Gehlen, « Particle-Bed Binding by Selective Paste Intrusion—Strength and Durability of Printed Fine-Grain Concrete Members », *Materials*, vol. 14, n° 3, p. 586, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14030586.
- [20] D. Lowke, D. Talke, D. Weger, C. Gehlen, C. Ostertag, et R. Rael, « Particle bed 3D printing by selective cement activation – Applications, material and process technology », *Cement and Concrete Research*, vol. 134, p. 106077, août 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106077.
- [21] E. J. R. Parteli et T. Pöschel, « Particle-based simulation of powder application in additive manufacturing », *Powder Technology*, vol. 288, p. 96-102, janv. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.10.035.
- [22] D. Talke, K. Henke, et D. Weger, « Selective Cement Activation (SCA) – new possibilities for additive manufacturing in construction », p. 8, 2019.
- [23] A. Pierre, D. Weger, A. Perrot, et D. Lowke, « Additive Manufacturing of Cementitious Materials by Selective Paste Intrusion: Numerical Modeling of the Flow Using a 2D Axisymmetric Phase Field Method », *Materials*, vol. 13, n° 21, p. 5024, nov. 2020, doi: 10.3390/ma13215024.
- [24] P. Carneau, R. Mesnil, O. Baverel, et N. Roussel, « Layer pressing in concrete extrusion-based 3D-printing: Experiments and analysis », *Cement and Concrete Research*, vol. 155, p. 106741, mai 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106741.
- [25] D. Talke *et al.*, « Particle-bed 3D printing by selective cement activation – Influence of process parameters on particle-bed density », *Cement and Concrete Research*, vol. 168, p. 107140, juin 2023, doi: 10.1016/j.cemconres.2023.107140.
- [26] V. N. Nerella, S. Hempel, et V. Mechtcherine, « Effects of layer-interface properties on mechanical performance of concrete elements produced by extrusion-based 3D-printing », *Construction and Building Materials*, vol. 205, p. 586-601, avr. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.235.
- [27] H. Kallakas, M. Närep, A. Närep, T. Poltimäe, et J. Kers, « Mechanical and physical properties of industrial hemp-based insulation materials », *Proc. Estonian Acad. Sci.*, vol. 67, n° 2, p. 183, 2018, doi: 10.3176/proc.2018.2.10.
- [28] V. K. G, R. Ramadoss, et R. G.S, « A study report on carbon sequestration by using Hempcrete », *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, p. 6369-6371, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.012.
- [29] E. Latif, S. Tucker, M. A. Ciupala, D. C. Wijeyesekera, et D. Newport, « Hygric properties of hemp bio-insulations with differing compositions », *Construction and Building Materials*, vol. 66, p. 702-711, sept. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.06.021.
- [30] L. Essaghouri, R. Mao, et X. Li, « Environmental benefits of using hempcrete walls in residential construction: An LCA-based comparative case study in Morocco », *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 100, p. 107085, mai 2023, doi: 10.1016/j.eiar.2023.107085.
- [31] M. Sinka, D. Bajare, S. Gendelis, et A. Jakovics, « In-situ measurements of hemp-lime insulation materials for energy efficiency improvement », *Energy Procedia*, vol. 147, p. 242-248, août 2018, doi: 10.1016/j.egypro.2018.07.088.
- [32] Y. Jiang, M. Lawrence, A. Hussain, M. Ansell, et P. Walker, « Comparative moisture and heat sorption properties of fibre and shiv derived from hemp and flax », *Cellulose*, vol. 26, n° 2, p. 823-843, janv. 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2145-0.
- [33] M. Thibaud Chevalier *et al.*, « Darcy's law for yield stress fluid flowing through a porous medium », *Construction and Building Materials*, vol. 124, p. 405-413, oct. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.100.

- [34] Y. K. Topan, « Controlling Rheological and Setting Properties of Geopolymers by Optimizing Physical Properties of Particles and Mixing Protocols ».
- [35] Y. Keskin-Topan *et al.*, « Effect of maximum packing fraction of powders on the rheology of metakaolin-based geopolymer pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 179, p. 107482, mai 2024, doi: 10.1016/j.cemconres.2024.107482.
- [36] K. Saleh et P. Guigon, « Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés comportementales des solides divisés », p. 21, 2009.
- [37] S. Beitz, R. Uerlich, T. Bokelmann, A. Diener, T. Vietor, et A. Kwade, « Influence of Powder Deposition on Powder Bed and Specimen Properties », *Materials*, vol. 12, n° 2, p. 297, janv. 2019, doi: 10.3390/ma12020297.
- [38] C. H. Tai, S. S. Hsiau, et C. A. Kruelle, « Density segregation in a vertically vibrated granular bed », *Powder Technology*, vol. 204, n° 2-3, p. 255-262, déc. 2010, doi: 10.1016/j.powtec.2010.08.010.
- [39] G. Ovarlez, « Propriétés mécaniques et rhéologiques d'un matériau granulaire confiné dans une colonne », 2003.
- [40] M. Sperl, « Experiments on corn pressure in silo cells – translation and comment of Janssen's paper from 1895 », *Granular Matter*, vol. 8, n° 2, p. 59-65, mai 2006, doi: 10.1007/s10035-005-0224-z.
- [41] Y.-Y. Liu, D.-L. Zhang, B.-B. Dai, J. Su, Y. Li, et A. T. Yeung, « Experimental study on vertical stress distribution underneath granular silos », *Powder Technology*, vol. 381, p. 601-610, mars 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2020.11.066.
- [42] X. Zhang et D. Dai, « Exact solutions for Janssen effect of lattice disk packings », *Powder Technology*, vol. 420, p. 118380, avr. 2023, doi: 10.1016/j.powtec.2023.118380.
- [43] I. Mai, D. Lowke, et A. Perrot, « Fluid intrusion in powder beds for selective cement activation – An experimental and analytical study », *Cement and Concrete Research*, vol. 156, p. 106771, juin 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106771.
- [44] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », *Phys. Rev.*, vol. 17, n° 3, p. 273-283, mars 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.273.
- [45] A. Oko, D. M. Martinez, et A. Swerin, « Infiltration and dimensional scaling of inkjet droplets on thick isotropic porous materials », *Microfluid Nanofluid*, vol. 17, n° 2, p. 413-422, août 2014, doi: 10.1007/s10404-013-1313-7.
- [46] M. Denesuk, G. L. Smith, B. J. J. Zelinski, N. J. Kreidl, et D. R. Uhlmann, « Capillary Penetration of Liquid Droplets into Porous Materials », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 158, n° 1, p. 114-120, juin 1993, doi: 10.1006/jcis.1993.1235.
- [47] M. Lago et M. Araujo, « Capillary Rise in Porous Media », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 234, n° 1, p. 35-43, févr. 2001, doi: 10.1006/jcis.2000.7241.
- [48] C. Hall, « Capillary imbibition in cement-based materials with time-dependent permeability », *Cement and Concrete Research*, vol. 124, p. 105835, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105835.
- [49] W. Zuo, C. Dong, P. Belin, N. Roussel, et E. Keita, « Capillary imbibition depth in particle-bed 3D printing – Physical frame and one-dimensional experiments », *Cement and Concrete Research*, vol. 156, p. 106740, juin 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106740.
- [50] E. Keita, H. Bessaies-Bey, W. Zuo, P. Belin, et N. Roussel, « Weak bond strength between successive layers in extrusion-based additive manufacturing: measurement and physical origin », *Cement and Concrete Research*, vol. 123, p. 105787, sept. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105787.
- [51] H. (1803-1858) Darcy, « Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau... / par Henry Darcy,... ».
- [52] P. C. Carman, « Permeability of saturated sands, soils and clays », *J. Agric. Sci.*, vol. 29, n° 2, p. 262-273, avr. 1939, doi: 10.1017/S0021859600051789.
- [53] D. Weger, A. Pierre, A. Perrot, T. Kränkel, D. Lowke, et C. Gehlen, « Penetration of Cement Pastes into Particle-Beds: A Comparison of Penetration Models », *Materials*, vol. 14, n° 2, p. 389, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14020389.

- [54] A. Mostafaei *et al.*, « Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges », *Progress in Materials Science*, vol. 119, p. 100707, juin 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100707.
- [55] A. Pierre, D. Weger, A. Perrot, et D. Lowke, « Penetration of cement pastes into sand packings during 3D printing: analytical and experimental study », *Mater Struct*, vol. 51, n° 1, p. 22, févr. 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1148-5.
- [56] I. Mai, F. Herding, et D. Lowke, « Effect of Grain Size and Layer Thickness on Hardened State Properties in Selective Cement Activation », *ce papers*, vol. 6, n° 6, p. 735-741, déc. 2023, doi: 10.1002/cepa.2816.
- [57] D. Quéré, « Inertial capillarity », *Europhys. Lett.*, vol. 39, n° 5, p. 533-538, sept. 1997, doi: 10.1209/epl/i1997-00389-2.
- [58] L. H. Tanner, « The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, n° 9, p. 1473-1484, sept. 1979, doi: 10.1088/0022-3727/12/9/009.
- [59] S. L. Cormier, J. D. McGraw, T. Salez, E. Raphaël, et K. Dalnoki-Veress, « Beyond Tanner's Law: Crossover between Spreading Regimes of a Viscous Droplet on an Identical Film », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 15, p. 154501, oct. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.154501.
- [60] H. R. Charles-Williams, R. Wengeler, K. Flore, H. Feise, M. J. Hounslow, et A. D. Salman, « Granule nucleation and growth: Competing drop spreading and infiltration processes », *Powder Technology*, vol. 206, n° 1-2, p. 63-71, janv. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.06.013.
- [61] V. M. Starov, S. R. Kostvintsev, V. D. Sobolev, M. G. Velarde, et S. A. Zhdanov, « Spreading of Liquid Drops over Dry Porous Layers: Complete Wetting Case », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 252, n° 2, p. 397-408, août 2002, doi: 10.1006/jcis.2002.8450.
- [62] E. Nefzaoui et O. Skurtys, « Impact of a liquid drop on a granular medium: Inertia, viscosity and surface tension effects on the drop deformation », *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 41, p. 43-50, sept. 2012, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2012.03.007.
- [63] N. Alleborn et H. Rasch, « Spreading and sorption of a droplet on a porous substrate », *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 10, p. 2071-2088, mai 2004, doi: 10.1016/j.ces.2004.02.006.
- [64] H. N. Emady, D. Kayrak-Talay, et J. D. Litster, « Modeling the granule formation mechanism from single drop impact on a powder bed », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 393, p. 369-376, mars 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.038.
- [65] D. Quéré, « Wetting and Roughness », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 38, n° 1, p. 71-99, août 2008, doi: 10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434.
- [66] T. Mauffré, E. Keita, E. Contraires, F. McGregor, et A. Fabbri, « Analysis of water droplet penetration in earth plasters using X-ray microtomography », *Construction and Building Materials*, vol. 283, p. 122651, mai 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122651.
- [67] T. Supakar, M. Moradiafrapoli, G. F. Christopher, et J. O. Marston, « Spreading, encapsulation and transition to arrested shapes during drop impact onto hydrophobic powders », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 468, p. 10-20, avr. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.028.
- [68] H. Tan, « Three-dimensional simulation of micrometer-sized droplet impact and penetration into the powder bed », *Chemical Engineering Science*, vol. 153, p. 93-107, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.07.015.
- [69] S. Amziane, F. Collet, et International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures, Éd., *Bio-aggregates based building materials: State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 236-BBM*. in RILEM State of the Art reports, no. Volume 23. Dordrecht: Springer, 2017. doi: 10.1007/978-94-024-1031-0.
- [70] S. Amziane, F. Collet, M. Lawrence, C. Magniont, V. Picandet, et M. Sonebi, « Recommendation of the RILEM TC 236-BBM: characterisation testing of hemp shiv to determine the initial water content, water absorption, dry density, particle size distribution and thermal conductivity », *Mater Struct*, vol. 50, n° 3, p. 167, juin 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1029-3.

- [71] L. Arnaud et E. Gourlay, « Experimental study of parameters influencing mechanical properties of hemp concretes », *Construction and Building Materials*, vol. 28, n° 1, p. 50-56, mars 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.052.
- [72] F. Collet, M. Bart, L. Serres, et J. Miriel, « Porous structure and water vapour sorption of hemp-based materials », *Construction and Building Materials*, vol. 22, n° 6, p. 1271-1280, juin 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.01.018.
- [73] P. Faure, U. Peter, D. Lesueur, et P. Coussot, « Water transfers within Hemp Lime Concrete followed by NMR », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 11, p. 1468-1474, nov. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.07.007.
- [74] Y. Jiang, M. Lawrence, M. P. Ansell, et A. Hussain, « Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv », *R. Soc. open sci.*, vol. 5, n° 4, p. 171945, avr. 2018, doi: 10.1098/rsos.171945.
- [75] J. W. Kaczmar, J. Pach, et C. Burgstaller, « The chemically treated hemp fibres to reinforce polymers », *Polimery*, vol. 56, n° 11/12, p. 817-822, nov. 2011, doi: 10.14314/polimery.2011.817.
- [76] A. Chami Khazraji et S. Robert, « Interaction Effects between Cellulose and Water in Nanocrystalline and Amorphous Regions: A Novel Approach Using Molecular Modeling », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 1-10, 2013, doi: 10.1155/2013/409676.
- [77] A. Bismarck *et al.*, « Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior », *Polym. Compos.*, vol. 23, n° 5, p. 872-894, oct. 2002, doi: 10.1002/pc.10485.
- [78] C. Djahedi, M. Bergensträhle-Wohlert, L. A. Berglund, et J. Wohlert, « Role of hydrogen bonding in cellulose deformation: the leverage effect analyzed by molecular modeling », *Cellulose*, vol. 23, n° 4, p. 2315-2323, août 2016, doi: 10.1007/s10570-016-0968-0.
- [79] B. Maillet, R. Sidi-Boulénouar, et P. Coussot, « Dynamic NMR Relaxometry as a Simple Tool for Measuring Liquid Transfers and Characterizing Surface and Structure Evolution in Porous Media », *Langmuir*, vol. 38, n° 49, p. 15009-15025, déc. 2022, doi: 10.1021/acs.langmuir.2c01918.
- [80] M. Cocusse *et al.*, « Two-step diffusion in cellular hygroscopic (plant-like) materials », p. 20.
- [81] M. Fourmentin, « Impact de la répartition et des transferts d'eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées », p. 198.
- [82] Université de Toulouse, INSA, UPS, LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), 135 avenue de Rangueil, 31 077 Toulouse Cedex 04, France *et al.*, « A Review of the Multi-Physical Characteristics of Plant Aggregates and Their Effects on the Properties of Plant-Based Concrete », *RPM*, vol. 03, n° 02, p. 1-1, mars 2021, doi: 10.21926/rpm.2102026.
- [83] A. L. B. Cokely, S. Marceau, G. Mouille, S. Amziane, et F. Farcas, « Influence of bioresource variability on the hydration of mineral binders ».
- [84] G. Delannoy *et al.*, « Impact of hemp shiv extractives on hydration of Portland cement », *Construction and Building Materials*, vol. 244, p. 118300, mai 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118300.
- [85] F. Delhomme, E. Prud'homme, C. Julliot, T. Guillot, S. Amziane, et S. Marceau, « Effect of hemp on cement hydration: Experimental characterization of the interfacial transition zone », *Results in Chemistry*, vol. 4, p. 100440, janv. 2022, doi: 10.1016/j.rechem.2022.100440.
- [86] Y. Diquélou, E. Gourlay, L. Arnaud, et B. Kurek, « Impact of hemp shiv on cement setting and hardening: Influence of the extracted components from the aggregates and study of the interfaces with the inorganic matrix », *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, p. 112-121, janv. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.004.
- [87] A. K. Azad, S. Rahman, et R. H. Chowdhury, « EFFECT OF SUGAR ON SETTING TIME OF CEMENT AND COMPRESSIVE STRENGTH OF CONCRETE », p. 6, 2020.
- [88] S. M. Q. Bokhari, K. Chi, et J. M. Catchmark, « Structural and physico-chemical characterization of industrial hemp hurd: Impacts of chemical pretreatments and mechanical refining », *Industrial Crops and Products*, vol. 171, p. 113818, nov. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113818.

- [89] B. Ahmed, Q. Wu, H. Lin, J. Gwon, I. Negulescu, et B. Cameron, « Degumming of hemp fibers using combined microwave energy and deep eutectic solvent treatment », *Industrial Crops and Products*, vol. 184, p. 115046, sept. 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115046.
- [90] M. M. Kabir, M. Y. Alhaik, S. H. Aldajah, K. T. Lau, H. Wang, et M. M. Islam, « Effect of Hemp Fibre Surface Treatment on the Fibre-Matrix Interface and the Influence of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin Contents on Composite Strength Properties », *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, p. 1-17, nov. 2021, doi: 10.1155/2021/9753779.
- [91] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, et W. Karunasena, « A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres », *Materials & Design*, vol. 47, p. 424-442, mai 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.025.

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes expérimentales

TABLE DES MATIERES

Table des Figures.....	39
1. Sélection des matériaux et stratégie expérimentale :.....	41
1.1. Les matériaux sélectionnés	41
1.1.1. Le liant : Le ciment.....	41
1.1.2. Les granulats	42
1.1.2.1. Calcite et métakaolin.....	42
1.1.2.2. Les sables.....	43
1.1.2.3. Les granulats (chanvre, pâte de ciment recyclée, sable).....	43
1.2. Stratégie expérimentale :	45
1.2.1. Choix des matériaux pour l'étude de l'imbibition.....	45
1.2.2. Choix des matériaux pour l'étude de l'étalement.....	46
1.2.3. Choix des matériaux pour l'impression	46
2. Méthodes expérimentales :.....	48
2.1. Détermination de la compacité maximum.....	48
2.1.1. Méthode de la demande en eau	48
2.1.2. Méthode par compaction	49
2.2. Caractérisation du chanvre	51
2.2.1. Détermination de la masse volumique par pycnométrie au toluène.....	51
2.2.2. Observation du chanvre à la loupe binoculaire	51
2.2.3. Observation du chanvre au MEB.....	51
2.2.4. Observation de la déformation du chanvre par spectroscopie IR.....	52
2.3. Cellule polyvalente et fabrication des échantillons pour l'imbibition.....	52
2.3.1. Mise au point de la cellule.....	52
2.3.2. Protocole de compaction des échantillons de poudre	53
2.4. Suivi de l'imbibition par analyse d'image.....	55
2.4.1. Dispositif expérimental d'acquisition	55
2.4.2. Protocole d'injection de l'eau	56
2.4.3. Identification de la hauteur du front au cours du temps	57

2.5.	Suivi de l'imbibition par IRM.....	60
2.5.1.	Etude RMN préalable pour l'estimation des T2 des matériaux de référence ..	60
2.5.1.1.	Fonctionnement de la RMN.....	60
2.5.2.	Protocole d'acquisition des temps de relaxation transverses T2	63
2.5.3.	Protocole d'acquisition IRM et méthodes de traitement des données.....	64
2.5.3.1.	Fonctionnement de l'IRM.....	64
2.5.3.2.	Dispositif expérimental et protocole d'acquisition des données.....	65
2.5.3.3.	Mise en place des échantillons dans l'IRM et injection de l'eau	66
2.5.3.4.	Identification de la hauteur du front.....	68
2.5.3.5.	Mise en place des échantillons dans l'IRM et incertitudes sur la méthode du premier point d'amplitude non nulle	70
2.5.3.6.	Détermination de la masse d'eau absorbée au cours du temps.....	71
2.5.3.7.	Détermination du degré de saturation d'une couche d'échantillon	71
2.6.	Méthodes pour l'étude de l'étalement d'une goutte à la surface d'une poudre.....	72
2.6.1.	Protocole d'obtention des échantillons pour le dépôt de gouttes.....	72
2.6.2.	Protocole d'analyse d'images pour la mesure de l'étalement des gouttes	74
2.7.	Caractérisation des pièces imprimées.....	75
2.7.1.	Mesure de l'indice de forme.....	75
2.7.2.	Observation de la porosité au MEB.....	75
	Bibliographie.....	78
	Annexe A : Fiches techniques des matériaux utilisés	79

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Photo de la chènevotte broyée utilisée pour l'impression	44
Figure 1-2 : Courbe de saturation de granulats recyclés dans le cadre de la thèse de F. Théréne[1].....	45
Figure 1-3 : Courbes granulométriques des matériaux étudiés.....	46
Figure 2-1 : Au malaxeur boulanger, état granuleux (A) et pate lisse (B)	48
Figure 2-2 : Compacités maxima obtenues pour les 3 liants de l'étude	49
Figure 2-3 : Photo de la cellule de compaction	50
Figure 2-4 : (A) Evolution de la compacité d'un échantillon de poudre au cours de l'estimation de sa compacité maximum par méthode de compaction. (B) Comparaison des compacités maximum atteintes pour les trois poudres par les deux méthodes.....	50
Figure 2-5 : Spectromètre FTIR Alpha, fourni par BRUCKER	52
Figure 2-6 : Cellule d'imbibition.....	53
Figure 2-7 : Protocole de compaction des échantillons de poudre.....	54
Figure 2-8 : Compacités obtenues lors du protocole de compaction couche par couche	54
Figure 2-9 : Setup des essais de pénétration de l'eau : Schéma d'imbibition par le haut (A), et photo par le bas (B).....	56
Figure 2-10 : Schémas de l'injection de l'eau par le haut (A) et par le bas (B)	57
Figure 2-11 : Images traitées par Fiji lors de l'analyse d'images (Calcite).....	58
Figure 2-12 : Variation du niveau de gris entre les zones humide et sèche, hauteur du front relevée (rouge, pointillé) et la zone d'incertitude (jaune, zone)	59
Figure 2-13 : Organisation des moments magnétiques des protons une fois soumis au champ B_0	61
Figure 2-14 : Schéma du principe de relaxation des spins.....	62
Figure 2-15 : Schéma de la trajectoire de relaxation des spins.....	62
Figure 2-16 : Séquence CPMG appliquée lors des mesures des T_2 par RMN	63
Figure 2-17 : Méthode d'injection de l'eau à l'IRM. (A) par le haut, (B) par le bas.	67
Figure 2-18 : Photo de la mise en place d'un échantillon dans l'IRM pour effectuer une imbibition sur par le bas. L'échantillon et son réservoir sont posés sur le chariot qui remontera dans l'IRM. Des scotchs permettent d'éviter de faire tomber la cellule lorsqu'on retire la seringue en fin d'injection.....	67
Figure 2-19 : (A) Profils en amplitude pour l'estimation de la hauteur du front par mi-hauteur d'amplitude, (B) réceptacle gradué utilisé pour l'expérience	68
Figure 2-20 : Corrélation de la hauteur mesurée à l'IRM par rapport à la réelle hauteur d'eau dans le réservoir	69

Figure 2-21 : Comparaison des deux méthodes pour le suivi du front : par mi-hauteur d'amplitude (A), ou par dernier point non nul (B).....	70
Figure 2-22 : Comparaison des deux méthodes d'estimation de la hauteur du front	70
Figure 2-23 : Déroulement de la mesure IRM de l'évolution de la hauteur du front	71
Figure 2-24 : Préparation des échantillons pour l'étalement des gouttes.....	73
Figure 2-25 : Dispositif expérimental des expériences de dépôt de gouttes.....	73
Figure 2-26 : Comparaison de la photo de l'échantillon (A), avec le traitement isolant les différentes zones (B)	74
Figure 2-27 : Photo d'un échantillon étudié au MEB (A) et exemple d'un échantillon où les couches sont très visibles (B).	76
Figure 2-28 : Photo d'un échantillon dans le MEB.....	76
Figure 2-29 : Traitement des images MEB pour l'étude de la porosité des cubes. Comparaison de l'image brute (A) et du threshold appliqué représentant en noir les porosités (B)	77

Ce chapitre permet de détailler les matériaux utilisés pour toutes les expériences réalisées dans ce mémoire, ainsi que le descriptif des méthodes expérimentales.

1. SELECTION DES MATERIAUX ET STRATEGIE EXPERIMENTALE :

Dans le contexte de l'impression 3D sur lit de poudre, plusieurs types de matériaux ont été choisis. En termes de liants, le ciment constitue le matériau avec lequel nous allons imprimer, et l'étude est également ouverte à d'autres types de matériaux, tels que les argiles.

Cette technique d'impression est basée sur la compréhension de plusieurs phénomènes importants. La compétition entre l'étalement des gouttes et leur pénétration dépend de nombreux facteurs qu'il est fondamental de maîtriser pour garantir la meilleure qualité d'impression.

Cependant, étant donné la complexité du phénomène d'imbibition dans des matériaux réels, réactifs, rend encore plus difficile la compréhension des mécanismes de diffusion de l'eau lorsqu'on y ajoute en plus des particules de chanvre. Il a donc été nécessaire de simplifier l'étude en choisissant des matériaux dont le comportement est plus abordable, tel que la calcite ou le sable. Ces matériaux qualifiés de modèles dans ce contexte, seront utilisés conjointement pour l'étude de l'imbibition et pour celle de l'étalement de gouttes à la surface de ces poudres.

Ensuite, après une étude sur l'influence de la présence de chanvre sur la diffusion de l'eau, il s'agira de mettre en pratique les conclusions que nous tirerons de ces résultats afin d'optimiser les impressions réalisées. Cette étude, permettra d'abord de nous orienter vers les paramètres optimaux d'impression pour plus de précision. Puis nous verrons en présence de sable dans la formulation, l'influence du chanvre sur la qualité des pièces imprimées.

Les fiches techniques sont données en *Annexe A* : Fiches techniques des matériaux utilisés et la comparaison des courbes granulométrique est donnée en fin de section.

1.1. LES MATERIAUX SELECTIONNES

1.1.1. Le liant : Le ciment

L'étude de l'imbibition dans le ciment est essentielle pour mieux maîtriser son hydratation dans le lit de particules de l'imprimante. Le ciment est un matériau réel complexe, qui réagit en présence d'eau. De fait, les mécanismes usuels ne suffisent plus toujours pour prédire la cinétique de diffusion.

Le ciment utilisé pour cette étude sera donc le même que celui que nous imprimerons par la suite. C'est un ciment Hautes Performances de type Portland, fourni par EQUIOM et dont le diamètre moyen de ses particules est de l'ordre de $10\mu\text{m}$, et sa masse volumique de 3600 kg/m^3 .

1.1.2. Les granulats

1.1.2.1. Calcite et métakaolin

Au cours de cette thèse, nous avons travaillé avec une large variété de granulats. La calcite et le métakaolin ont été sélectionnés en tant que matrices. La calcite est le matériau de référence idéal en raison de la dimension et de la forme sphérique de ses grains, qui lui procurent des propriétés d'empilement très comparable au ciment. Toutefois, l'étude de leur comportement est facilitée par le fait que ces matériaux ne réagissent pas en présence d'eau. L'étude de l'imbibition dans le métakaolin permet d'ouvrir l'étude à différents types de matériaux de construction. Les argiles sont en effet très utilisées dans le domaine du Génie Civil, pour la construction en terre, ou comme agents ajoutés à la formulation pour l'optimisation des propriétés des bétons. Le

Tableau 1 regroupe les propriétés des granulats utilisés.

Matériau	Masse volumique absolue (kg/m ³)	Taille D50 (µm)
<i>Naturels</i>		
Calcite	2710	10
Métakaolin	2200	5
Sable Palvadeau	2630	160
Sable HN 31	2650	325
Sable NE 34	2650	210
Chanvre micronisé		123
<i>De synthèse</i>		
Pâte de ciment recyclée	1600	1500
Billes de verre	2500	1/50 ou 50/100

Tableau 1 : Propriétés des matériaux modèles

Nous travaillons avec du métakaolin M-1200 S fourni par Argical, qui est une pouzzolane artificielle obtenue par broyage et calcination d'une argile kaolinique du Bassin des Charentes. Ce métakaolin a pour composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ et est amorphe, c'est-à-dire qu'il est non cristallisé et que ses particules présentent une forme lamellaire. Les grains de métakaolin ne sont donc pas sphériques, ce qui réduit sa capacité à être compacté. Il est principalement constitué de silice (55%) et d'alumine (39%) et d'autres espèces moins présentes telles que des oxydes de fer (1.8%) et de titane (1.5%). La taille moyenne des particules est de 5 µm.

Nous utilisons une calcite pure fourni par Omya (Durcal 10), d'un diamètre moyen de 9 µm. Elle est produite par broyage à partir de marbre blanc et contient 98% de carbonate de calcium. Elle peut donc être considérée comme pure pour cette étude. Elle est donc tout à fait comparable en taille au CEM1 dont le D50 vaut également 10 µm.

1.1.2.2. Les sables

Le sable NE 34 est utilisé pour l'impression. Il provient de Nemours et est constitué à 99.9% de silice, le diamètre moyen de ses grains est 210 μm . Pour étudier les phénomènes d'imbibition et d'étalement, le sable Palvadeau est utilisé. Il provient d'alluvions de silice et de quartz. Il est de classe granulométrique 0/0.315 et ses grains présentent un diamètre moyen de l'ordre de 150 μm , il est donc très comparable au sable NE34. De plus, son absorption en eau est très faible (0.23%).

D'autres sables, qui serviront à élargir l'étude sur l'étalement d'une goutte à la surface de la poudre à des granulométries plus larges, sont également utilisés, ainsi que des billes de verre. Ainsi, le sable Palvadeau a été tamisé pour constituer un matériau d'étude dont le diamètre est inférieur à 100 μm . A l'inverse, le sable HN31, provenant d'Hostdun et constitué à 99.4% de silice, présente un diamètre moyen de 325 μm . Enfin, des billes de verre, de dimensions 1/50 μm et 50/100 μm seront également utilisées.

1.1.2.3. Les granulats (chanvre, pâte de ciment recyclée, sable)

Pour mieux comprendre l'influence de granulats naturels et organiques tels que le chanvre sur la cinétique de pénétration, on a travaillé avec trois granulats qui permettent d'étudier à trois degrés de complexité progressifs le problème ; comme indiqué par le *Tableau 2*.

Matériau	Masse volumique absolue (kg/m^3)	Taille D50 (μm)	Absorbant	Déformable
Sable Plvd.	2648	160	Non	Non
GR	1600	1 500	Oui	on
Chanvre	1296	123	Oui	Oui

Tableau 2 : Propriétés des granulats

Premièrement le Chanvre 250, objet de l'étude, est un granulat naturel poreux fourni par Agrofib. Pour obtenir cette chènevotte, la tige de chanvre a été séparée entre la fibre et la pulpe, puis cette pulpe a été broyée pour atteindre un diamètre moyen de 123 μm . La fiche technique est également donnée en *Annexe A*.

Le choix d'une fibre naturelle broyée (voir *Figure 1-1*) a dicté le choix de la chènevotte pour plusieurs raisons. D'abord, le chanvre est depuis des millénaires utilisé pour ses excellentes propriétés d'isolation thermique et comme régulateur d'humidité, ce qui en fait un candidat de choix pour l'isolation du bâti. En plus de ces excellentes propriétés hygroscopiques, cette plante pousse aisément sous des climats divers et se satisfait de conditions de cultures plus vertueuses envers l'environnement car il ne nécessite ni engrais, ni pesticides pour assurer les rendements.



Figure 1-1 : Photo de la chènevotte broyée utilisée pour l'impression

Par ailleurs, le procédé d'impression par lit de poudre, nous le verrons au chapitre suivant, impose des couches de poudre assez fines de l'ordre de quelques millimètres et empêche donc d'utiliser les dimensions généralement choisies de l'ordre du centimètre. Naturellement, une réduction de la dimension des particules de chanvre aura pour effet de les rendre d'autant plus réactives à la présence d'eau, leur rapport surface sur volume augmentant. Le comportement du chanvre à l'eau est très marqué car le chanvre absorbe beaucoup et tend à gonfler [3], [4]. Une étude plus poussée de la structure du chanvre et de ses propriétés a été nécessaire.

Ensuite, le sable Palvadeau a été choisi pour sa densité élevée et son absorption négligeable. Ce sable est de classe granulométrique 0/0.315 et provient d'alluvions de silice et de quartz ; son diamètre moyen est de 160 μm . Sa masse volumique est de 2648 kg/m^3 . Il a été choisi pour obtenir des échantillons de poudres non déformables et au squelette granulaire compacte, mais également en tant que granulat non poreux et indéformable. Sa compacité maximum a été mesurée au laboratoire sur table vibrante et elle vaut donc 62.6%.

Enfin, des granulats recyclés proviennent d'une pâte de ciment Lägerdorf. Ils ont été obtenus à un rapport massique eau/ciment de 0.4 et curés à l'eau pendant trois mois. Ils ont ensuite été broyés au concasseur pour atteindre un diamètre compris entre 1 et 2 mm (voir Figure 1-2).



Figure 1-2 : Photo des granulats de pâte de ciment recyclée (Classe : 1-2 mm)

Leur protocole de fabrication détaillé est décrit dans la thèse de F. Théréné [1]. Il y caractérise également leurs propriétés en termes de porosité par porosimétrie au mercure, valant 27.5%, le rayon moyen de leurs pores est de 40 nm. Il a également défini la cinétique de saturation des granulats dont la courbe est donnée en Figure 1-3 : Courbe de saturation de granulats recyclés dans le cadre de la thèse de F. Théréné. Etant donné que les granulats que nous utilisons ont été formulés à un taux d'hydratation de 0.4, on détermine qu'ils sont saturés en 13min.

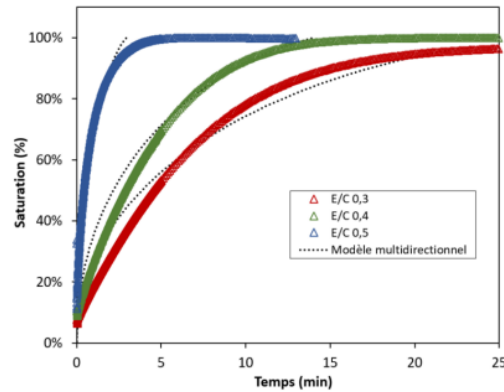


Figure 1-3 : Courbe de saturation de granulats recyclés dans le cadre de la thèse de F. Théréné[1]

1.2. STRATEGIE EXPERIMENTALE :

1.2.1. Choix des matériaux pour l'étude de l'imbibition

Pour mieux comprendre le phénomène d'imbibition et limiter au mieux les interactions entre le milieu poreux et l'eau, il a été nécessaire de simplifier le problème. Nous avons sélectionné quatre matériaux qui permettent d'ouvrir l'étude aux différents types de matériaux cimentaires, à savoir le ciment, la calcite, le métakaolin et le sable. Si le ciment est utilisé dans les impressions que nous effectuons au laboratoire, il constitue le matériau réel que nous souhaitons étudier. La calcite est quant à elle le matériau modèle qui permet une étude simplifiée du phénomène de pénétration dans le ciment, notamment par ce qu'elle reste inerte en présence d'eau.

Comprendre les phénomènes affectant la diffusion de l'eau dans un milieu poreux tel que les poudres pour l'impression 3D permet de répondre à des questions d'ordre pratique pour l'amélioration de la qualité des pièces. On pourra par exemple estimer la profondeur de poudre qui aura été hydratée après l'injection et s'assurer de la sorte que les couches seront bien jointes les unes aux autres. Nous pourrions également adapter la quantité d'eau injectée pour éviter le lessivage des couches inférieures et accroître la précision d'impression.

Néanmoins, comme nous l'avons largement abordé au *Chapitre 1 – Etat de l'Art*, les phénomènes de diffusion dans les milieux poreux ont déjà fait l'objet de nombreuses études mais des subtilités restent incomprises. En particulier, les poudres réactives de l'imprimante sont composées de matériaux cimentaires complexes. En termes de dispersion de taille, de forme, de porosité et de réactivité, les matériaux de construction recèlent de spécificités qui limitent actuellement la compréhension complète des mécanismes de transports de l'eau dans ces poudres.

La *Figure 1-4* permet de comparer les granulométries des matériaux choisis. Les liants ont des diamètres plus faibles que les granulats choisis. Par ailleurs, les deux sables et le chanvre présentent des granulométries semblables en ordre de grandeur, ce qui permettra par la suite de comparer les différences d'imbibition en ces matériaux.

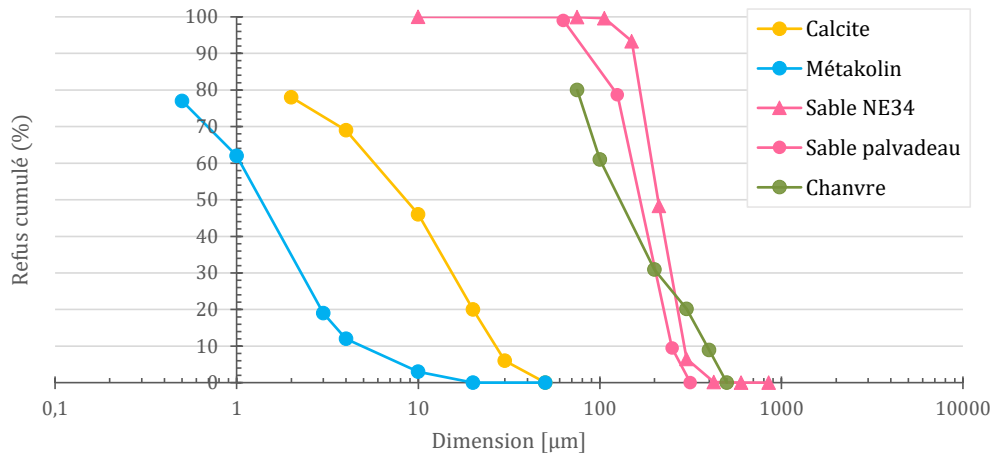


Figure 1-4 : Courbes granulométriques des matériaux étudiés

L'étude de l'imbibition a été menée dans le but de distinguer trois degrés de complexité. Le système simple consiste à étudier un liant (calcite ou métakaolin) en présence de sable Palvadeau. Ce sable étant non poreux et non déformable, il constitue un des cas les plus simplifiés de l'étude car seule la porosité de la matrice intervient dans le phénomène d'imbibition de la poudre.

Lorsque l'on remplace le sable par des granulats recyclés, le système devient bi-poreux : la matrice contient des granulats eux-mêmes poreux. Ce système bi-poreux permet d'envisager l'influence de cette bi-porosité sur la cinétique de diffusion de l'eau dans la poudre.

Enfin, nous pourrions aborder le cas d'un système plus proche des impressions que nous réaliserons plus tard. De fait le chanvre absorbe mais gonfle également, ce qui caractérisera ce système comme bi-poreux déformable.

1.2.2. Choix des matériaux pour l'étude de l'étalement

Nous avons choisi les matériaux de telle sorte à balayer une grande gamme de tailles de porosités. En reprenant les matériaux étudiés pour l'imbibition, nous travaillerons avec la calcite, le ciment, le métakaolin et la sable Palvadeau. Nous étudierons aussi du sable Palvadeau tamisé tel que le diamètre des particules est inférieur 100 μm . Également, nous utiliserons les billes de verre des deux classes granulométriques 1/50 μm et 50/100 μm .

1.2.3. Choix des matériaux pour l'impression

Suite à l'obtention d'une imprimante sur poudre, dont l'élaboration sera décrite au chapitre suivant, une grande diversité de paramètres d'impression sont possibles. Le *Tableau 3* classe les études menées et les matériaux choisis correspondants. De sorte à définir les meilleurs paramètres d'impression avant d'entamer les études sur l'influence de la présence de chanvre dans la poudre du lit, une première étude est menée sur une poudre de ciment (sans sable). Lors de cette étude, deux tailles de buses et deux compacités du lit de poudre sont confrontées pour définir quel set de paramètres d'impression est optimal.

Etude	Matrice	Granulats	Caractérisation
Influence du type de buse et de la compacité	Ciment	-	Indice de forme, MEB
Amélioration de l'empilement granulaire & HEMC	Ciment, w/o HEMC	Sable NE34	Indice de forme
Influence de la présence de chanvre	Ciment	Sable NE34, chanvre	Indice de forme

Tableau 3 : Matériaux choisis pour les études menées sur des impressions

Ensuite, l'écoulement et l'empilement du lit de particules sont améliorés en imprimant une formule comportant ciment Portland et sable NE34. Dans le but de mieux contrôler la diffusion de l'eau dans la poudre, de l'éther de cellulose est mélangé à la poudre. Des études préalables sur l'imbibition en une dimension [2] ont été effectuées sur des matériaux cimentaires pour mettre en évidence le rôle d'additifs tels que l'éther de cellulose sur le contrôle de la diffusion de l'eau et donc la précision des pièces imprimées. Leurs études ont montré qu'en se plaçant dans un régime saturé d'imbibition, on obtenait un palet dont la forme et la profondeur d'imbibition sont contrôlés. Par conséquent, contenir l'eau dans une petite zone permet d'obtenir une hydratation totale du ciment.

On calcule un pourcentage massique par rapport à la quantité de ciment dans le mélange. Nous avons donc travaillé de 0.03% à 8% (rapports massiques) d'éther de cellulose par rapport au ciment d'après [2]. Ces différents ratios d'HEMC permettent de travailler dans les trois régimes de saturation et d'hydratation. L'éther de cellulose ou Tylose est généralement utilisé en tant que réducteur d'eau et de retardateur de prise. Cependant, cet additif nous sert à augmenter la précision des pièces imprimées car il limite la diffusion de l'eau au sein de la poudre. En maîtrisant ainsi la trajectoire de l'eau, l'impression devient plus nette.

Enfin, l'influence de la présence de chanvre est étudiée en reprenant la formulation précédente et en y ajoutant différentes proportions volumiques de chanvre micronisé.

2. METHODES EXPERIMENTALES :

2.1. DETERMINATION DE LA COMPACTE MAXIMUM

2.1.1. Méthode de la demande en eau

La compacité maximale caractérise le volume maximum de poudre qu'il est possible de mettre dans un volume donné, comme donné dans l'équation (2) par φ_{max} et exprimée en pourcentage. Le volume de poudre V_p (m³) peut-être exprimé comme le rapport de la masse de poudre dans l'échantillon m_p (g) sur sa masse volumique ρ_p (kg/m³) :

$$\varphi_{max} = \frac{V_p}{V_{tot}} \times 100 = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{V_{tot}} \times 100 \quad (2)$$

Connaitre la compacité maximum qu'il est possible d'atteindre pour un liant tel que le ciment, la calcite ou le métakaolin, est essentielle pour la compréhension du phénomène de pénétration car elle nous renseigne sur la proportion de vide de l'échantillon. Plus nous serons loin de la compacité maximum, plus l'échantillon sera poreux.

Pourtant, les poudres cohésives tels que les liants cimentaires ne peuvent pas être compactées à la manière des sables. Pour l'estimer expérimentalement, nous avons dû effectuer des expériences de demande en eau. Cette méthode est décrite dans la thèse de Thierry Sedran[3] et consiste à malaxer une masse de poudre et d'ajouter très progressivement de l'eau distillée à la pissette, comme montré par la Figure 2-1.

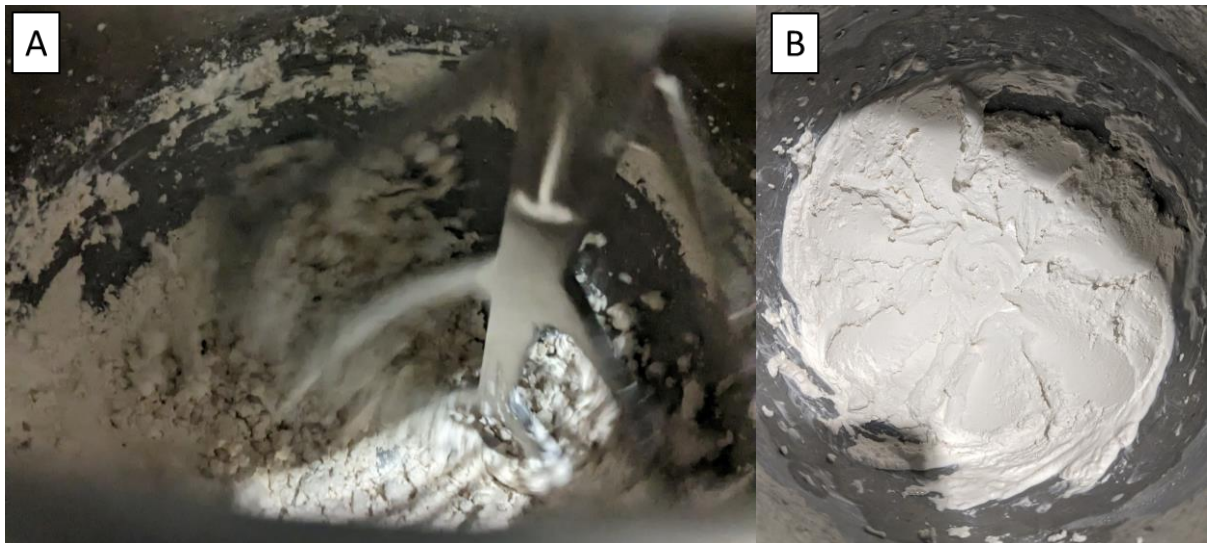


Figure 2-1 : Au malaxeur boulanger, état granuleux (A) et pate lisse (B)

On considère que le passage d'un mélange grumeleux à une pâte homogène et lisse constitue l'apport de la stricte quantité d'eau nécessaire pour remplir la porosité entre les grains empilés. Ainsi, ils établissent la *Formule (2)*, permettant de calculer la compacité maximum de la poudre, exprimée ici en % :

$$\varphi_{max} = \frac{1000}{1000 + \rho \frac{m_e}{m_p}} \times 100 \quad (2)$$

Avec φ_{max} la compacité maximum (%), ρ la masse volumique de la poudre (kg/m^3), m_p la masse de poudre insérée dans le mixeur (kg), et m_e la masse d'eau distillée ajoutée (kg).

Chaque mesure a été répétée trois fois. Les compacités maxima obtenues (voir *Figure 2-2*) respectivement pour la calcite, le CEM1 et le métakaolin sont de 58%, 53% et 30%. Pourtant, le passage de l'état de pâte grumeleuse à lisse peut être subtil pour certains liants et être source d'une erreur de mesure, malgré la bonne répétabilité des mesures.

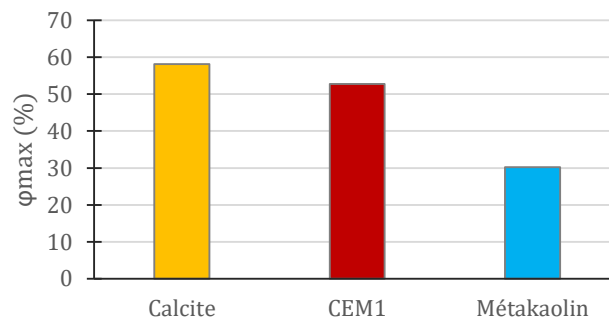


Figure 2-2 : Compacités maxima obtenues pour les 3 liants de l'étude

Ces mesures de compacité maximum mises en regard de l'empilement compact de sphères de même dimension sont bien inférieures aux 74% de compacité atteignable. Toutefois, cette différence est cohérente si on considère que les grains de nos matériaux réels ont une rugosité de surface et les grains sont d'une forme approximativement sphérique pour le ciment et la calcite, à allongée pour le métakaolin car il est constitué de feuillets d'argiles. Les forces de friction ne sont pas négligeables, ainsi que des forces de cohésion, ce qui empêche un empilement granulaire parfait de type compact.

2.1.2. Méthode par compaction

L'estimation de la compacité maximum des poudres par compaction n'est pas la méthode usuelle recommandées par les normes, telle que la ASTM 4253-14, qui traite des méthodes de tests standards pour l'étude laboratoire des caractéristiques de compaction des sols. Elle requiert en effet l'utilisation d'un moule spécifiquement normé que nous n'avons pas à disposition. Une

autre méthode consistant à faire vibrer un volume donné de poudre sur une table vibrante est également possible, mais la nature pulvérulente des poudres nous limite et nous risquons de perdre de la matière au fur et à mesure du temps passé sur la table.

Nous avons en revanche mis au point une cellule de compaction composé de deux éléments, la photographie du dispositif est donnée en *Figure 2-3*. Le premier élément de la cellule est un réservoir de PMMA de forme cylindrique et d'un diamètre de 6 cm pour 12 cm de haut. La masse est obtenue à partir d'un bloc d'aluminium et pèse 1.589 kg. Elle a un diamètre de 5.9 cm qui permet de l'insérer dans le réservoir. Le diamètre de la surface de compaction est 1mm plus petit que le diamètre de la cellule pour permettre à la masse de coulisser aisément.



Figure 2-3 : Photo de la cellule de compaction

Le protocole de compaction consiste à verser une masse de poudre dans la cellule de compaction et on va compacter par à-coups. Une fois que la masse a été déposée à la surface de la poudre, la masse est maintenue en place avec le pouce et l'ensemble est frappé sur la paillasse. Le nombre de coups est contrôlé et la compaction cesse une fois que l'échantillon de poudre garde une hauteur constante, malgré les coups suivants. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparés à la méthode de la méthode en eau dans la *Figure 2-4*.

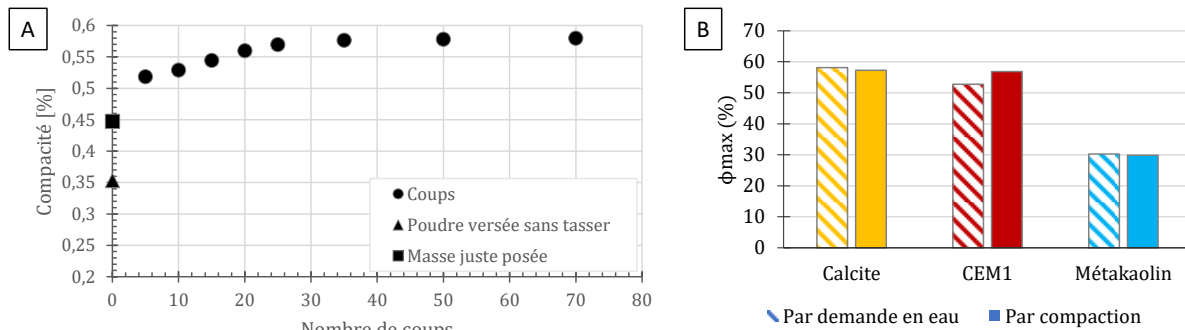


Figure 2-4 : (A) Evolution de la compacité d'un échantillon de poudre au cours de l'estimation de sa compacité maximum par méthode de compaction. (B) Comparaison des compacités maximum atteintes pour les trois poudres par les deux méthodes.

Par la méthode de la compaction, les valeurs de compacité maximum obtenues pour la calcite, le ciment et le métakaolin sont respectivement de 57%, 57% et 30%.

Nous choisirons par la suite de retenir la valeur de compacité maximum obtenue par compaction. Si la calcite et le métakaolin affichent des résultats très semblables pour les deux méthodes, le ciment voit sa compacité maximum passer de 52% par méthode de demande en eau à 57% par compaction. Une source d'erreur est envisageable pour la méthode de la demande en eau car le passage de l'état granuleux à l'état lisse est délicat à détecter.

2.2. CARACTERISATION DU CHANVRE

2.2.1. Détermination de la masse volumique par pycnométrie au toluène

Le chanvre dont nous disposons est broyé et sa pureté n'est pas garantie. Pour mesurer sa densité, il a été nécessaire de remplacer l'eau par du toluène. Le chanvre est en effet très sensible à la présence d'eau. Le reste du protocole suit la norme NF EN 1097-6.

2.2.2. Observation du chanvre à la loupe binoculaire

Quelques grains de poudre de chanvre ont été déposés sur une plaque de verre puis recouverts d'une autre plaque avant de les observer à la loupe. Une partie des particules contenues dans la poudre sont assez épaisses et de l'eau est ajoutée ensuite pour parvenir à voir en transparence le chanvre. Il est ainsi possible d'en mieux visualiser la structure.

Les grossissements appliqués sont de x2.3 à x18.

2.2.3. Observation du chanvre au MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée pour sonder la surface d'un échantillon car elle se base sur les interactions électron-matière. En effet, un faisceau balaye la surface de l'échantillon en émettant des photons qui interagissent avec la matière. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilisé est Gemini 300 fourni par ZEISS.

Pour la caractérisation du chanvre broyé utilisé pour l'impression, un détecteur à électrons secondaires permet d'accéder à la topographie de l'échantillon et met donc en évidence des informations importantes telles que les porosités du matériau ou la forme de ses grains.

La poudre de chanvre est étudiée au MEB à l'état sec, ou après avoir été mouillée et séchée pendant une nuit à température ambiante. Les échantillons étant placés sous vide dans le microscope, nous ne pouvons pas directement étudier le chanvre contenant de l'eau car ses cellules exploseraient une fois placées dans le microscope. Les échantillons sont préparés en

fixant quelques grains de poudre sur le support IRM à l'aide de résine. Il n'a pas été nécessaire de métalliser les échantillons.

Les paramètres appliqués pour obtenir les images sont donnés dans un bordereau pour chacune d'entre elle. Les acronymes EHT et WD signifient respectivement la haute tension du faisceau d'électrons et la hauteur de l'émetteur du faisceau et la surface de l'échantillon.

2.2.4. Observation de la déformation du chanvre par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est très utile pour définir la composition chimique d'un échantillon, même s'il se présente sous forme de poudre. Cette technique fonctionne en faisant entrer les molécules de l'échantillon dans un mode vibrationnel grâce à l'application d'une source infrarouge. Chaque molécule possède ainsi ses fréquences de vibration propre ce qui permet de les identifier au travers d'une spectre. L'échantillon est en effet balayé par un faisceau infrarouge et la lumière transmise correspond à la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde.



Figure 2-5 : Spectromètre FTIR Alpha, fourni par BRUCKER

Le spectromètre FTIR (équipé d'une cellule d'analyse de surface) utilisé est le Alpha, fourni par BRUCKER et mis à notre disposition par le laboratoire ERRMECe (CY Cergy Paris Université). Les longueurs d'ondes balayent la gamme de 600 à 4000 cm^{-1} . La correction de la ligne de base a été effectuée avec le logiciel OPUS du spectromètre. Enfin, les échantillons ont pu être étudié directement à l'état brut, c'est-à-dire sous forme de poudre sèche, puis mouillée.

2.3. CELLULE POLYVALENTE ET FABRICATION DES ECHANTILLONS POUR L'IMBIBITION

2.3.1. Mise au point de la cellule

Dans un souci d'optimisation des expériences et de limitation des incertitudes, nous avons mis au point une cellule de compaction qu'il sera possible d'utiliser à l'IRM en termes de dimensionnement, aussi bien que par analyse d'images. Cette cellule est fabriquée en PMMA car en plus d'être assez résistant et transparent, il n'est pas para-, ni ferromagnétique et donne très peu de signal à l'IRM, ce qui limite ainsi le bruit des mesures.

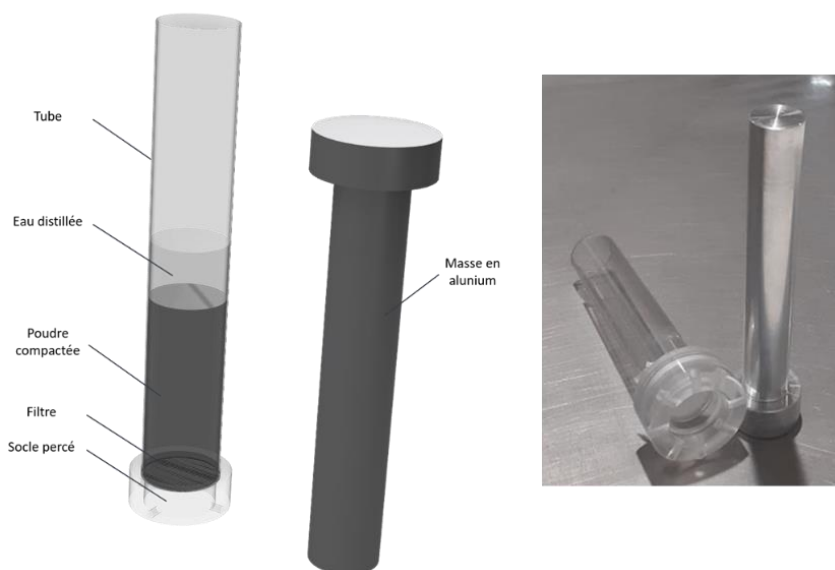


Figure 2-6 : Cellule d'imbibition

Elle est constituée d'un socle qui a été percé de sorte à laisser la circulation de l'air ou de l'eau selon les expériences. Un tube de 2 cm de diamètre est encastré dans le support et un papier filtre, coincé entre les deux parties, permet de retenir la poudre dans le tube. En effet, à l'aide d'une masse en aluminium, nous compacterons couche par couche la poudre jusqu'à obtenir la hauteur désirée.

2.3.2. Protocole de compaction des échantillons de poudre

Le protocole d'obtention des échantillons est crucial pour obtenir des échantillons de compacité contrôlée et répétable. Pour permettre une compaction optimale de la poudre, il faut limiter les ponts particuliers, dont le phénomène est semblable à ce qui pourrait se passer dans le réservoir de poudre de l'imprimante. Pour cela, nous estimons à l'aide de la masse volumique du matériau qu'il faut avoir une hauteur de couche compactée inférieure à la moitié du diamètre du tube pour éviter les ponts de grains.

De plus, pour permettre un meilleur empilement granulaire lors de la compaction, la masse est seulement posée sur la poudre à compacter avant d'effectuer cinq à-coups sur la table. La masse pèse 122.06 g et a un diamètre de 18 mm permettant de l'insérer facilement dans la cellule et pour pouvoir la retirer aisément sans détruire la couche tassée par un effet de succion.

Cette technique cherche à laisser un faible réarrangement particulaire lors de la compaction, visant à mieux organiser les particules entre elles.

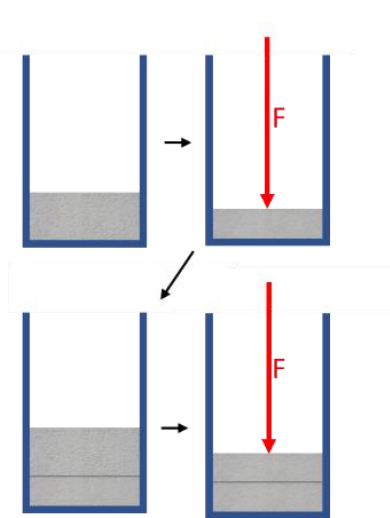


Figure 2-7 : Protocole de compaction des échantillons de poudre

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 plusieurs couches successives et chaque couche est compactée en insérant la masse dans la cellule. Les échantillons finaux disposent d'une hauteur de poudre comprise entre 4 et 5 cm.

La Figure 2-8 illustre les compacités moyennes obtenues au cours du remplissage et indique que la compacité se stabilise à une valeur stable à partir de la deuxième couche. La valeur de la compaction de l'échantillon est ainsi de mieux en mieux définie.

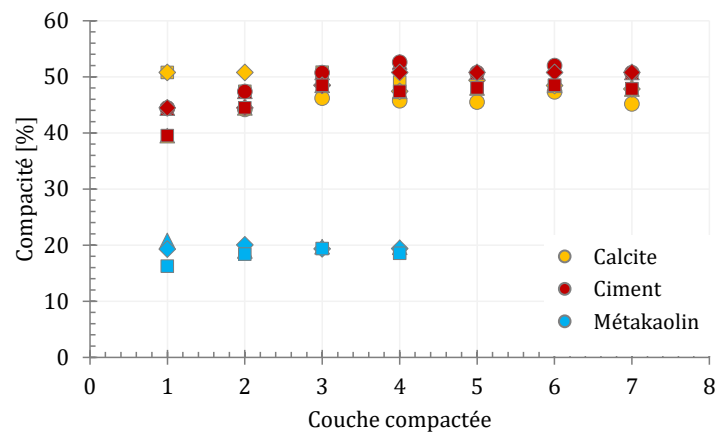


Figure 2-8 : Compacités obtenues lors du protocole de compaction couche par couche

2.4. SUIVI DE L'IMBIBITION PAR ANALYSE D'IMAGE

Le phénomène d'imbibition reste un phénomène complexe lorsqu'on l'étudie pour des matériaux poreux réels pour lesquels de nombreux facteurs ont un rôle important et affectent la progression de l'eau dans l'échantillon. Particulièrement pour des matériaux cimentaires de type liants, l'étude est compliquée par leur forte réactivité en présence d'eau. Il est néanmoins possible d'obtenir de nombreuses informations en mesurant l'évolution de la hauteur d'eau dans l'échantillon.

La stratégie établie pour le suivi du front d'imbibition dans des échantillons de poudre compactée regroupe trois méthodes d'analyses complémentaires : par analyse d'images depuis des vidéos, par RMN pour les transferts d'eau entre les différentes espèces chimique ; et enfin par IRM, qui présente surtout l'avantage d'être quantitative.

Pour commencer, les photos sont très résolues en temps, et permettent ainsi de mieux appréhender le phénomène d'imbibition d'une poudre aux premiers moments, juste après la mise en contact de l'échantillon avec l'eau. Pourtant, cette technique ne renseigne pas sur ce qui se passe au cœur de l'échantillon et n'est pas du tout quantitative. De nombreuses informations relatives à la quantité d'eau absorbée et donc la saturation de l'échantillon ne sont pas accessibles.

Par contre, la méthode par analyse d'images permet de renseigner sur les hétérogénéités de l'imbibition car les bulles et fissures sont visibles. On peut également obtenir des informations relatant de la forme du front d'imbibition.

2.4.1. Dispositif expérimental d'acquisition

La mise en place des échantillons reste classique pour ce qui est de l'analyse d'images. Tout d'abord, l'échantillon de poudre compactée est placé devant une caméra 5 Mpx. Selon le sens d'imbibition d'étude, on versera l'eau en surface de l'échantillon, ou à l'inverse, on le placera dans un réservoir d'eau (voir *Figure 2-9*).

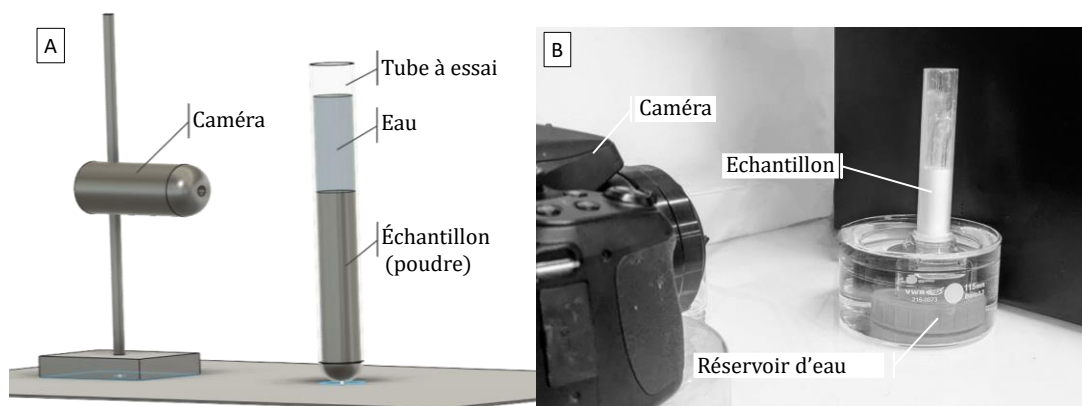


Figure 2-9 : Setup des essais de pénétration de l'eau : Schéma d'imbibition par le haut (A), et photo par le bas (B)

La quantité d'eau versée a été réfléchi de sorte à toujours avoir de l'eau en excès, c'est-à-dire qu'il y aura toujours de l'eau à l'extrémité de l'échantillon sur toute la durée de l'expérience. Un fond sombre est choisi de sorte à faciliter l'analyse d'images par un bon contraste.

2.4.2. Protocole d'injection de l'eau

Par la suite, nous allons suivre la pénétration de l'eau dans ces échantillons de deux manières différentes, selon le sens d'imbibition choisi : par le haut ou par le bas.

En premier lieu, l'injection par le haut est toujours effectuée en versant une masse préalablement pesée depuis un petit b cher directement par le dessus du tube sur la surface supérieure de la poudre compactée (voir *Figure 2-10*). La surface de la poudre résiste bien à l'impact car les compacités atteintes avec le protocole de compaction décrit précédemment sont assez proches de la compacité maximale des grains.

Ensuite, nous avons effectué l'inverse, en plongeant le tube et son support dans un réservoir d'eau large, permettant de négliger la diminution de la hauteur d'eau pendant l'expérience. L'eau pourra entrer dans le support percé et entrer par le bas de l'échantillon. Pour les essais menés par analyse d'images, il suffit de plonger la cellule dans le réservoir d'eau préparé en amont. L'imbibition débute dans les secondes suivantes. Le film de l'essai débute avant de plonger l'échantillon pour s'assurer du moment de mise en contact de l'échantillon avec l'eau.

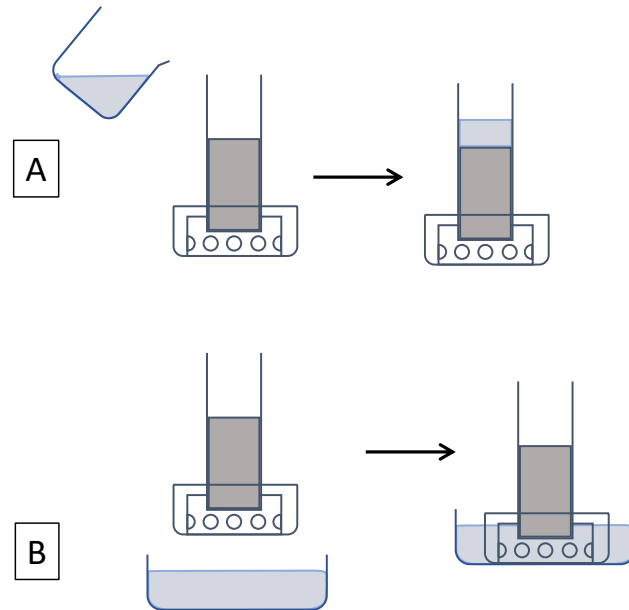


Figure 2-10 : Schémas de l'injection de l'eau par le haut (A) et par le bas (B)

2.4.3. Identification de la hauteur du front au cours du temps

Les expériences d'imbibition ont été effectuées en filmant les échantillons avec un appareil photo numérique filmant à 60 fps. De ces vidéos sont ensuite extraites les images de l'imbibition à l'aide d'un programme python détaillé en *Erreur ! Source du renvoi introuvable.*, avec lequel il est possible de choisir le délai entre les images sélectionnées. Nous avons donc extrait une image par seconde. Ces images sont enfin exportées sur le logiciel Fiji, qui a pour objectif de préparer les images pour mesurer l'évolution de la hauteur du front.

Puisque les expériences d'imbibition peuvent durer de l'ordre d'une trentaine de minutes, nous avons sélectionné les images à étudier (voir *Figure 2-11*) à un pas de temps progressif de sorte à avoir plus d'images en début d'imbibition qu'en fin. En effet, nous verrons par la suite que le front évolue plus vite en début d'imbibition qu'en fin, et il est intéressant de capter plus d'informations en début d'imbibition car c'est aux premiers instants que la cinétique est la plus grande.

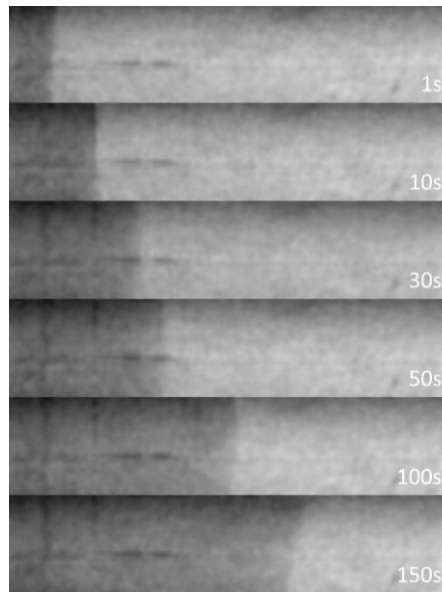


Figure 2-11 : Images traitées par Fiji lors de l'analyse d'images (Calcite)

Ensuite, le traitement Fiji suit un protocole qui permet avoir un bon contraste entre la zone sèche et la zone humide. Les images sont empilées dans un stack qui permet de toutes les traiter en même temps. Elles sont ensuite passées en 8 bits avant de renforcer le contraste à hauteur de 3 à 5%. Un filtre gaussien de facteur 2 est ensuite appliqué pour s'affranchir des petites irrégularités du front. Les valeurs appliquées pour ces étapes peuvent être amenées à varier légèrement pour s'adapter à la qualité de chaque vidéo et obtenir le meilleur contraste.

Pour obtenir des images encore plus contrastées, on soustrait l'image de l'échantillon avant imbibition à toutes les images du stack, via la fonction *Image Calculator*. Cette étape sert à nettoyer les images d'artefacts parasites comme des reflets sur le tube, ou des rayures. Pour le cas du sable, dont les grains n'ont pas tous la même couleur, les images seront donc plus précises.

Les images sont alors prêtes à être traitées. Pour chacune d'entre elles, la mesure du niveau de gris dans l'échantillon permet d'identifier la hauteur du front en relevant la position correspondante au milieu du saut de niveau de gris entre les deux zones, comme montré par la Figure 2-12.

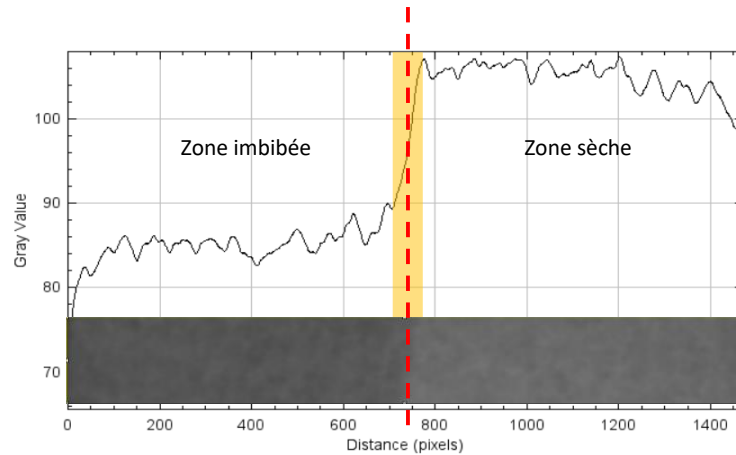


Figure 2-12 : Variation du niveau de gris entre les zones humide et sèche, hauteur du front relevée (rouge, pointillé) et la zone d'incertitude (jaune, zone)

L'incertitude sur la position du front est estimée comme la largeur du saut de niveau de gris divisé par deux. L'incertitude sur le temps est estimée à 0.5 s, correspondant à l'intervalle entre deux images extraites par Python, divisé par deux.

Comme nous l'avons abordé plus haut, la méthode par analyse d'images est simple à mettre en place, et l'analyse des données est rapide à effectuer. Une fois la mesure de la hauteur du front faite, d'autres informations, relatives aux hétérogénéités de l'échantillon peuvent être mises en évidence, comme des bulles ou des fissures.

Néanmoins, la compréhension du phénomène complet reste hors de portée puisqu'il manque de nombreuses informations sur ce qui se déroule au cœur de l'échantillon. Par conséquent, les essais d'imbibition ont également été suivis via une méthode quantitative qui pourra nous renseigner sur la répartition de l'eau dans l'échantillon.

L'étude par IRM devient essentielle pour la compréhension du phénomène de pénétration de l'eau dans une poudre. Cette technique est très intéressante car elle est quantitative et livre de nombreuses informations sur l'échantillon dans son ensemble. L'IRM est ainsi une méthode complémentaire à l'analyse d'images.

2.5. SUIVI DE L'IMBIBITION PAR IRM

La Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode très utilisée pour caractériser qualitativement et quantitativement l'eau présente dans un matériau. Elle permet d'effectuer un suivi au cours du temps des phénomènes tels que la diffusion de l'eau dans un matériau poreux. Cette analyse permet d'apporter des réponses quant à la répartition de l'eau dans l'échantillon poreux et sur l'environnement de ces molécules. Cependant, seul un volume de 1 cm³ d'échantillon est analysable. Elle n'est donc pas forcément représentative de ce qui se passe dans l'échantillon complet car la dimension de l'objet étudiable par RMN est très petit en regard de la taille des granulats que nous étudierons par la suite. Elle est donc utilisée en complément de l'IRM.

L'Imagerie par Résonnance Magnétique (IRM) et la RMN sont toutes deux non invasives, non destructives et quantitatives. Grâce à l'IRM, des volumes d'échantillons assez grand sont analysables dans leur totalité, et les gradients de la répartition d'eau dans l'échantillon ou le pouvoir saturant du front sont des informations dès lors accessibles.

Cette méthode est en revanche soumise à des compromis, notamment pour l'étude des phénomènes rapides, car l'acquisition du signal impute un temps machine minimal en dessous duquel il est difficile de descendre. Elle n'est par ailleurs pas adaptée aux matériaux métalliques dont le champ magnétique déforme le champ émis par l'aimant de la machine. C'est pour cette raison qu'il n'a pas été possible de filmer les échantillons dans l'IRM. De plus, l'eau contenue dans les ciments, qui contiennent des espèces paramagnétiques, est exploitable avec des séquences d'imagerie non standards dédiées aux matériaux présentant de faibles temps de relaxation. Pour cette étude, le ciment et le sable ne seront donc pas étudiés à l'IRM et nous ne pourrions suivre leur imbibition que par analyse d'images. Enfin, cette technique et le protocole d'acquisition que nous allons développer n'est sensible qu'à la présence d'eau et ne donne aucune information quant à de possibles hétérogénéités de l'imbibition, y compris sur l'aspect du front.

2.5.1. Etude RMN préalable pour l'estimation des T_2 des matériaux de référence

2.5.1.1. Fonctionnement de la RMN

La RMN à l'état liquide repose sur les propriétés magnétiques des noyaux présentant des spins non nuls. Ici, le proton ¹H est choisi car il est très largement présent dans l'eau contenue dans les échantillons de poudre que nous allons étudier ensuite. Le fonctionnement simplifié de la RMN est divisé en trois étapes : tous les noyaux sont d'abord polarisés selon un champ fort, puis

leur magnétisation est forcée à se réorienter grâce à une excitation électromagnétique, puis le signal est acquis lors du retour à l'équilibre de la magnétisation des noyaux.

En conséquence, la RMN est très utile pour étudier les variations de l'environnement chimique, qui provoque des décalages en fréquences, et de l'environnement physique qui affecte la relaxation.

Tout d'abord, les noyaux des atomes peuvent être modélisés par des sphères et peuvent être considérés comme des particules présentant un moment magnétique auquel correspond un spin. En effet, les atomes d'hydrogène provenant des molécules d'eau sont constitués d'un proton et d'un neutron ce qui produit un déséquilibre de la répartition de la charge et forme un dipôle. La rotation des noyaux produit un petit champ magnétique, qui est caractérisé par son moment magnétique $\vec{\mu}$. A l'équilibre hors champs, les moments des molécules d'eau sont orientés aléatoirement. On parlera dans par la suite de magnétisation de l'échantillon, qui correspond à la somme des moments magnétiques des protons de l'échantillon, et valant donc 0 à l'équilibre hors champ.

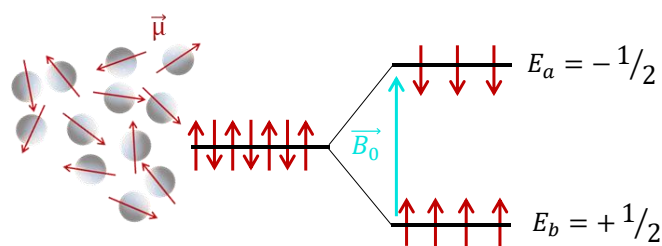


Figure 2-13 : Organisation des moments magnétiques des protons une fois soumis au champ $\vec{B}_0$

Lorsqu'elles sont soumises au champ fort du spectromètre $\vec{B}_0$, les moments ont tendance à s'orienter parallèlement au champ pour atteindre un état stable : soit dans le même sens, soit dans le sens inverse. L'orientation des moments dépend du nombre de spin I (valant $\frac{1}{2}$ dans le cas du proton), ce qui affecte le nombre quantique magnétique m pour prendre la valeur $m = I = \frac{1}{2}$ ou $m = I - 1 = -\frac{1}{2}$. Les deux niveaux énergétiques notés E_a et E_b sont respectivement les états stables et instables des protons.

La précession correspond au retour à l'équilibre de l'aimantation. En effet, comme les moments sont soumis à un champ quasi homogène, des petites variations de champ sont perçues par le proton. La fréquence f_0 et la vitesse de précession ν_0 ont été étudiées par Larmor et s'expriment comme donné en Equations (3) et (4). La fréquence de Larmor f_0 est donc proportionnelle à l'intensité du champ B_0 modulo le rapport gyromagnétique γ , de l'ordre de (2π) 42.6 MHz/T pour le proton.

$$f_0 = \gamma B_0 \quad (3)$$

$$v_0 = 2\pi f_0 \quad (4)$$

Nous cherchons à mesurer le temps de relaxation des protons, c'est-à-dire les temps du retour de l'aimantation à sa position d'équilibre. Des impulsions radiofréquences, pulses, permettent de réorienter l'aimantation. Selon l'intensité, la durée et la puissance du pulse, on peut effectuer un basculement de l'aimantation à 90° , ou à 180° , ce qui aura pour effet de respectivement orienter perpendiculairement à $\vec{B}_0$ ou dans le sens opposé à $\vec{B}_0$.

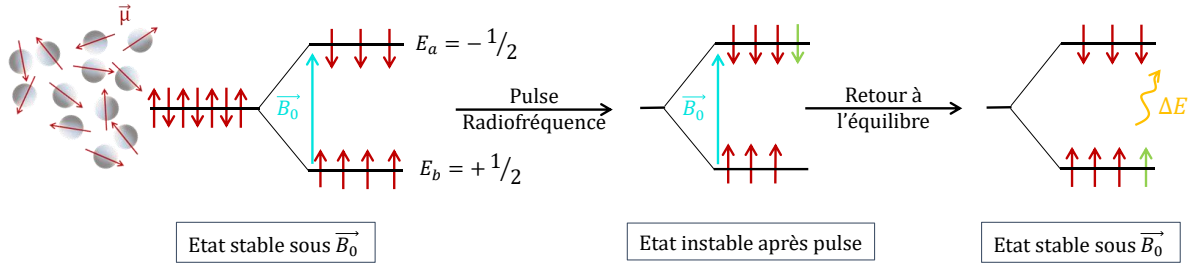


Figure 2-14 : Schéma du principe de relaxation des spins

Comme illustré en Figure 2-14, lors du pulse, certains noyaux sont excités, ce qui modifie la population des deux états E_a et E_b , et les places dans un état instable. L'aimantation des noyaux retourne ensuite à l'équilibre en effectuant une spirale autour de l'axe formé par $\vec{B}_0$, via un processus de précession et de relaxation (voir Figure 2-15).

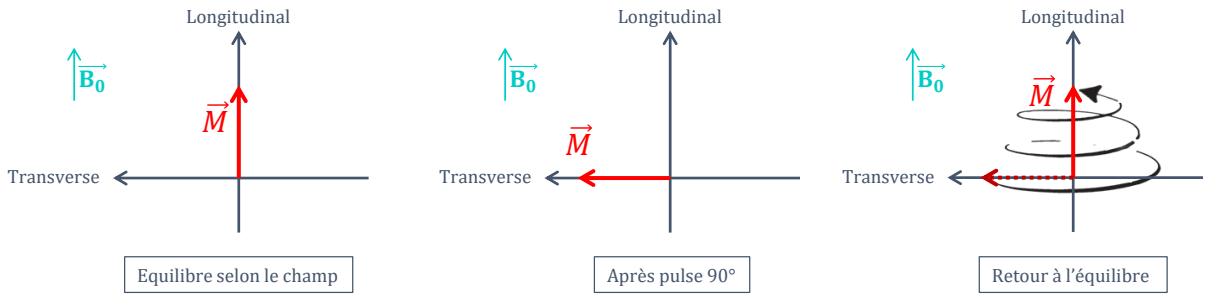


Figure 2-15 : Schéma de la trajectoire de relaxation des spins

La relaxation des protons peut être caractérisée en utilisant les temps de relaxation transverse et longitudinal. Le temps de relaxation T_1 est la composante longitudinale à $\vec{B}_0$, tandis que le temps de relaxation T_2 caractérise la composante transverse à $\vec{B}_0$. Il s'agit d'un processus exponentiel dont les temps caractéristiques sont définis par les Equations (5) et (6)

$$M_L(t) = M_0 - 2 M_0 \exp \frac{-t}{T_1} \quad (5)$$

$$M_T(t) = M_0 \exp \frac{-t}{T_2} \quad (6)$$

Enfin, les spins des molécules sont soumis à leur environnement et elles ne relaxent pas exactement toutes en même temps. Le temps de relaxation effectivement mesuré (T_2^*) est la somme de deux contributions : la première étant la relaxation purement due aux caractéristiques de l'échantillon (T_2), et la seconde, due aux effets locaux d'inhomogénéité de champ, comme de l'écrantage ou divers défauts du système. Ces effets locaux ont tendance à déphaser l'orientation des moments magnétiques.

Pour obtenir un signal suffisamment important pour être mesuré en atténuant les effets d'inhomogénéité de champ, on effectue une série de pulse à 180° qui permet de synchroniser les échos pour les émettre tous au même moment et ainsi permettre une décroissance plus lente du signal.

Par conséquent, il est alors possible de sonder l'environnement physico-chimique des protons de l'échantillon. L'étude étant effectuée dans des milieux poreux déformables, l'évolution du T_2 au cours du temps permet de renseigner sur la taille des pores, ainsi que la saturation et la chimie du matériaux. Par exemple, un décalage des T_2 vers les faibles valeurs peut indiquer que la taille des pores augmente.

2.5.2. Protocole d'acquisition des temps de relaxation transverses T_2

La séquence que nous avons utilisée pour mesurer les T_2 est donnée en *Figure 2-16*. Un pulse à 90° est d'abord appliqué et l'échantillon émet un écho en réponse. Ensuite, pour poursuivre l'acquisition du signal de relaxation, plusieurs échos sont accumulés à un intervalle appelé temps d'écho et noté TE. Le nombre de scans est fixé à 8 et on impose également un temps de repos noté TR qui permet de garantir le retour de l'aimantation à l'équilibre avant de recommencer une séquence. Le temps de repos est défini à 12 s, valeur définie à partir du temps de relaxation de l'eau libre, qui est la plus lente à relaxer car elle prend environ 3 s pour relaxer complètement.

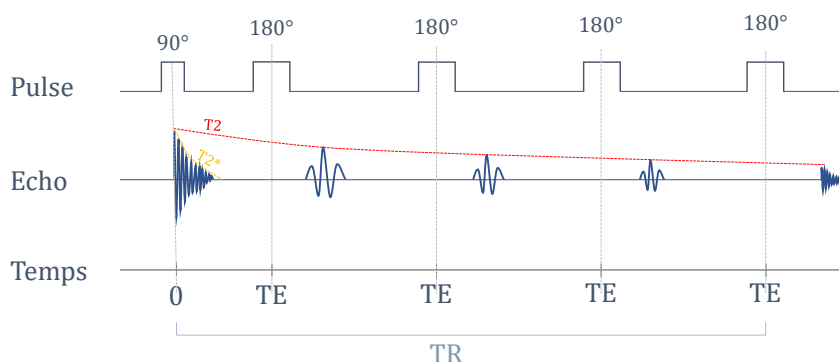


Figure 2-16 : Séquence CPMG appliquée lors des mesures des T_2 par RMN

Les principaux paramètres de la séquence CPMG utilisée sont donnés dans le *Tableau 4*. Le nombre de scans est défini en fonction d'un compromis entre l'accumulation de plus de signal et la durée de l'acquisition, qui peut être longue en regard de la cinétique du phénomène étudié.

La fréquence des pulses est de 19.65468 MHz. Les pulses 90° les pulses 180° sont émis à un intervalle de 12 ms, appelé temps d'écho et noté *TE*. Pour améliorer la qualité du signal, un gain de l'ordre de 65 a pu être appliqué et sa valeur est adaptée d'un essai à l'autre.

Paramètre	Masse volumique absolue (kg/m ³)
Nombre de scans	8
Temps de repos (TR)	12 s
Temps d'écho (TE)	8 ms
Durée de la CPMG	6000

Tableau 4 : Paramètres de la séquence CPMG utilisée

Les échantillons sont préparés en mettant la poudre dans des tubes à essais à fond plat. Le Minispec permet d'exploiter 1 cm³ d'échantillon. De l'eau est ajoutée ensuite dans le tube et l'ensemble peut être mélangé avec une spatule. L'échantillon est ensuite bouché et placé dans le réceptacle du Minispec.

2.5.3. Protocole d'acquisition IRM et méthodes de traitement des données

Les expériences d'imbibition sont menées par analyse d'images et par IRM. L'IRM présente de fait une résolution temporelle plus limitée. La cinétique de l'imbibition est très rapide tandis que le temps d'acquisition de l'IRM est assez long. En revanche, cette méthode donne accès à la quantité d'eau présente ainsi que sa localisation. Nous verrons également que nous pouvons obtenir des informations sur la saturation de l'échantillon au cours du temps.

En comparaison, l'analyse d'images dispose d'une très grande résolution temporelle, tandis que les informations de nature quantitatives sont moins précises, notamment entre l'eau présente à la surface et celle ayant pénétrée dans le milieu poreux. De plus, cette technique est particulièrement sensible aux effets de bords, car nous observons le phénomène depuis le bord de l'échantillon.

2.5.3.1. Fonctionnement de l'IRM

Une des forces de l'IRM est sa capacité à localiser l'origine du signal émis, permettant ainsi de suivre un phénomène macroscopique dans le temps. En effet, grâce à une bobine, des gradients de champs sont obtenus pour localiser l'origine des échos mesurés. Il devient alors possible de diviser l'échantillon en couches (ici, d'épaisseur de 1,5 mm) et de localiser les signaux émis par chacune.

Ces acquisitions permettront l'obtention de profils de teneur en eau et d'identifier le développement de gradients de la répartition en eau ou de qualifier le caractère saturant du front d'imbibition.

2.5.3.2. Dispositif expérimental et protocole d'acquisition des données

A l'IRM, nous effectuons la séquence multi-écho décrite en *Tableau 5*. L'échantillon est soumis à un champ magnétique puissant $\vec{B}_0$, valant 0.5 T pour celui que nous utilisons.

Paramètre	Valeur
Nombre de scans	32
Temps de recyclage (TR)	
Temps d'écho (TE)	6.46 ms
Ouverture	10 cm
Résolution spatiale	1.5 mm

Tableau 5 : Paramètres de la séquence multi-échos utilisée à l'IRM

Une séquence standard multi-échos 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 10 cm 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 effectuée sur un échantillon dynamique hors équilibre, les paramètres sont en adéquation avec un temps d'acquisition court, permettant de réduire l'intervalle entre deux profils à 1 min 45. Ainsi, 32 scans sont menés pour un temps d'écho de 6.41 ms, 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 T_1 . 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, la sensibilité à la population d'eau pure 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 l'obtention du premier profil est de l'ordre de 3 min. Les données brutes obtenues sont ensuite traitées par Scilab en appliquant une série de transformées de Fourier des 16 échos. Un profil en densité d'eau indépendant des temps de relaxation est obtenu via un fit mono-exponentiel de type :

$$S = M_0 \exp\left(-\frac{nT_e}{T_2}\right) \quad (2)$$

Avec S le 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'échos pour chaque pixel

2.5.3.3. Mise en place des échantillons dans l'IRM et injection de l'eau

Les échantillons analysés à l'IRM ont été préparés selon le protocole de compaction donné en *Section 1.2*. Ils sont directement imbibés dans la cellule de compaction. L'injection de l'eau est l'étape délicate de l'étude. En effet, il va s'agir de mettre en contact l'échantillon de poudre avec l'eau par sa face supérieure ou inférieure.

Pour l'imbibition par le haut, l'eau est directement versée dans la cellule de compaction et tombe sur la face supérieure de l'échantillon. Les poudres sont compactées à des compacités proches de leur compacité maximum, ce qui leur confère une certaine résistance à l'impact de l'eau. Par le bas, nous avons choisi un autre dispositif (voir *Figure 2-17*) car le temps de mise en place de l'échantillon est assez long, et nous avons cherché à minimiser ce délai pendant lequel l'imbibition débute. La cellule, son socle percé et le filtre maintenu entre ces deux parties sont immergés dans un réservoir d'eau.

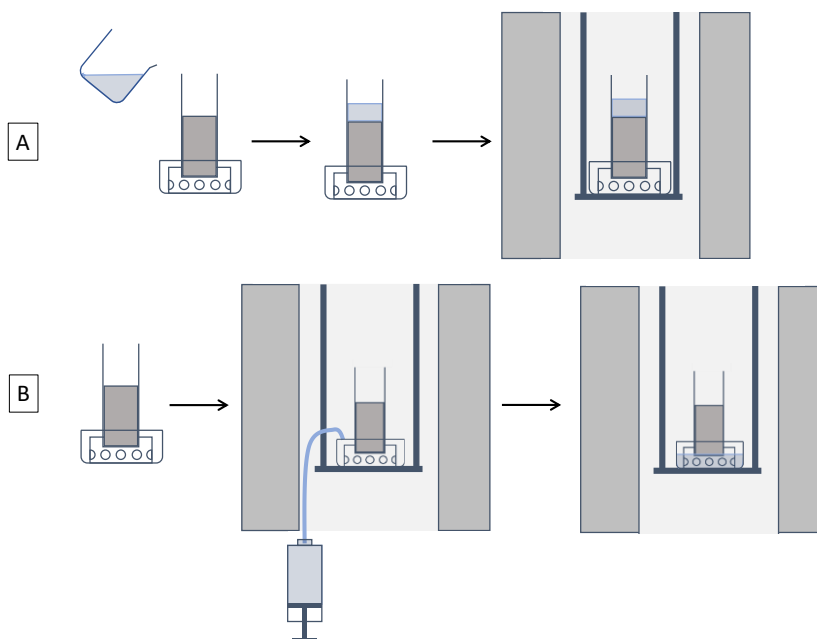


Figure 2-17 : Méthode d'injection de l'eau à l'IRM. (A) par le haut, (B) par le bas.

Par ailleurs, comme le montre la *Figure 2-18*, nous avons ajouté des billes de verre dans le réservoir. Les billes de verre ne donnent aucun signal à l'IRM et permettent d'augmenter le volume occupé par l'eau du réservoir pour effectivement toucher le bas de l'échantillon, mais avec une moindre quantité d'eau.

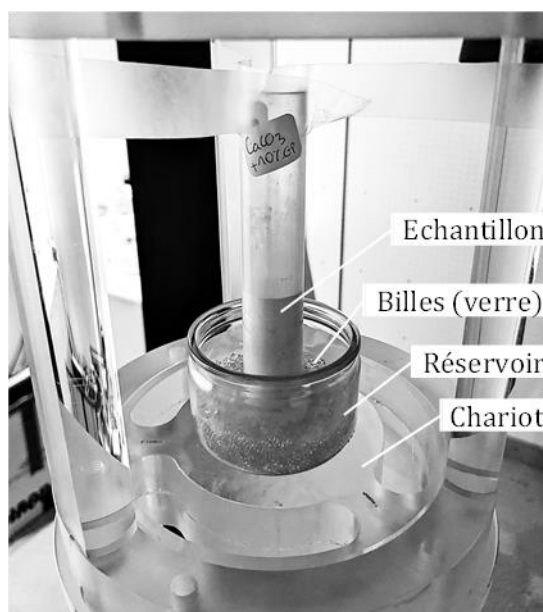


Figure 2-18 : Photo de la mise en place d'un échantillon dans l'IRM pour effectuer une imbibition sur par le bas. L'échantillon et son réservoir sont posés sur le chariot qui remontera dans l'IRM. Des scotchs permettent d'éviter de faire tomber la cellule lorsqu'on retire la seringue en fin d'injection.

En effet, les premiers essais effectués nous ont permis d'améliorer la qualité du rapport signal sur bruit des mesures IRM. Dans de premiers essais sans billes, le volume d'eau contenu dans le réservoir est grand devant l'eau contenue dans l'échantillon et le signal de l'échantillon est

masqué par l'intensité du signal de l'eau bulk. Au contraire, avec les billes, le signal de l'eau bulk est réduit et on discerne mieux le signal provenant de l'échantillon.

2.5.3.4. Identification de la hauteur du front

Méthode à mi-hauteur d'amplitude

L'obtention des profils en amplitude en fonction de la position dans l'échantillon est effectuée comme donnée précédemment. Cependant, ce résultat ne donne pas directement la position du front dans l'échantillon. Il a donc été nécessaire de mener une courte expérience préalable permettant d'identifier à quelle hauteur se situe le front d'imbibition. Pour ce faire, un réceptacle gradué a été conceptualisé et fabriqué au laboratoire Navier (voir *Figure 2-19*) de sorte à définir avec précision la hauteur d'eau qu'il contient, à savoir de 1 à 5 cm d'eau avec un pas de 1 cm. La largeur a été pensée de sorte à avoir un ménisque très faible, indétectable avec les paramètres imposés.

Les paramètres imposés à l'IRM sont les suivants pour l'obtention de profils selon la position dans le réceptacle : 16 échos pour un temps de cyclage de 3 s, une ouverture de champ de 10 cm, des coupes de 64 pixels (soit 1.56 mm), un temps d'écho de 6.41 ms, une largeur en fréquences balayées de 15015 Hz, 256 scans et un temps d'obtention du profil de 1.40 s.

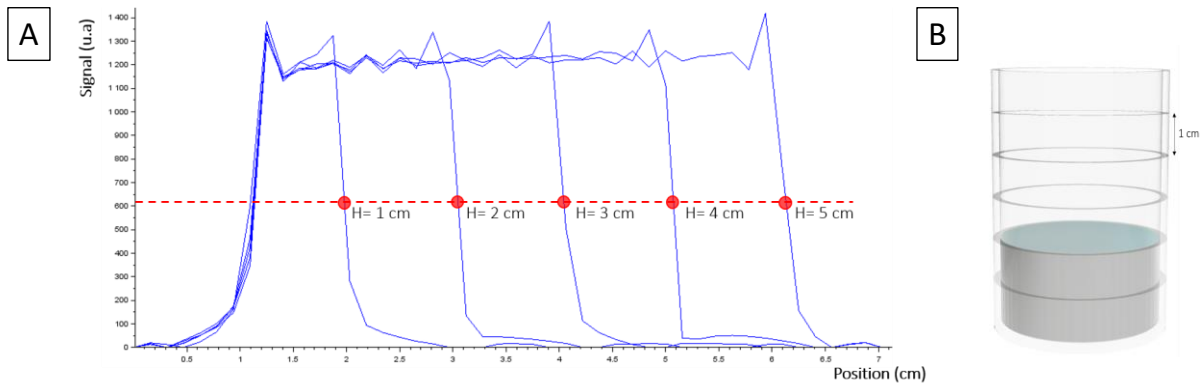


Figure 2-19 : (A) Profils en amplitude pour l'estimation de la hauteur du front par mi-hauteur d'amplitude, (B) réceptacle gradué utilisé pour l'expérience

On a donc mesuré, pour chacune des hauteurs d'eau dans le réceptacle, le signal IRM. Le niveau de signal de référence est de 610 u.a., ce qui correspond à la mi-hauteur du signal. L'intersection entre le signal et la droite passant à 610 u.a. nous permet de retrouver les hauteurs d'eau mesurées par IRM. Pour s'assurer de la précision de la mesure, nous représentons la hauteur mesurée à l'IRM par rapport à la hauteur réelle d'eau dans le réceptacle (voir *Figure 2-20*).

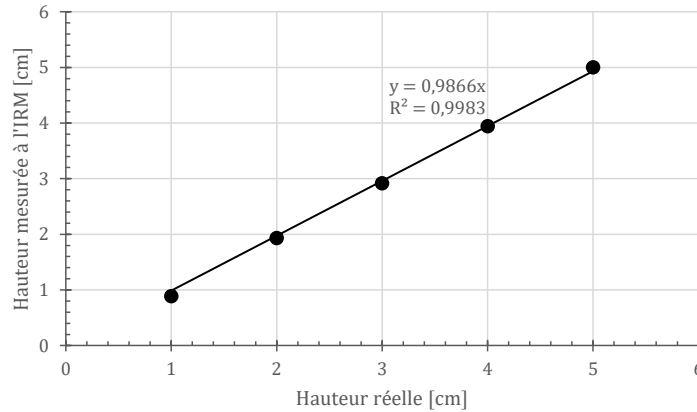


Figure 2-20 : Corrélation de la hauteur mesurée à l'IRM par rapport à la réelle hauteur d'eau dans le réservoir

La corrélation est donc bonne car le coefficient de corrélation vaut 0.998, même si l'erreur relative augmente pour les plus petits volumes. En effet, dans ce cas, l'effet du ménisque et le léger signal du PMMA influencent la qualité du signal mesuré. Néanmoins, l'erreur reste bien inférieure à l'épaisseur des coupes et est donc négligeable pour les mesures que nous souhaitons effectuer. Nous pouvons donc définir la hauteur du front dans l'échantillon à partir des profils IRM en divisant l'amplitude maximale du signal par deux.

Cependant, la méthode présente un inconvénient qui la rend difficile à appliquer aisément aux profils en amplitude que nous obtenons après le passage des échantillons dans l'IRM. En effet, nous étudierons au [Chapitre 6](#) l'influence de la présence de granulats poreux dans la formulation de poudre. Nous verrons que l'amplitude maximum est variable et la méthode n'est plus applicable que dans pour les échantillons purs. Il a donc été nécessaire de définir une autre méthode d'estimation de la hauteur du front.

Méthode du premier point d'amplitude non nulle

Nous avons vu que l'amplitude du signal mesuré à l'IRM est non nulle pour les couches d'échantillon qui contiennent de l'eau. Nous avons donc choisi de prendre la position du dernier point non nul du profil comme position du front dans l'échantillon (voir [Figure 2-21](#)).

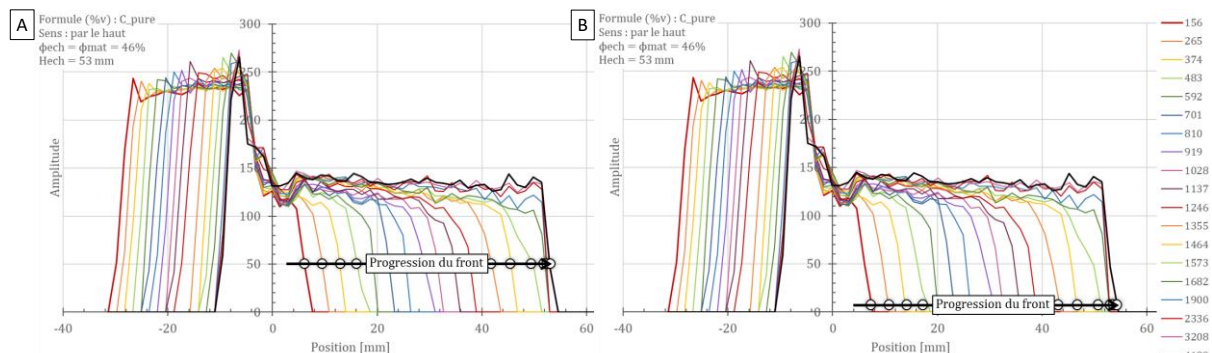


Figure 2-21 : Comparaison des deux méthodes pour le suivi du front : par mi-hauteur d'amplitude (A), ou par dernier point non nul (B)

La Figure 2-22 illustre la différence entre les deux méthodes établies. On remarque que les deux méthodes ne mènent pas à la même mesure de la hauteur du front, il y aura un décalage constant sur toute la mesure qu'il sera nécessaire de prendre en compte pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Ainsi, la méthode par mi-hauteur d'amplitude mesure une hauteur du front pour un profil donné une fois que la couche est a-demi saturée tandis que la méthode par dernier point non nul détectera le front dès qu'il mouille la couche d'échantillon et ne prend pas en compte sa saturation. La Figure 2-22 illustre le décalage sur les hauteurs mesurées du front au cours du temps par les deux méthodes.

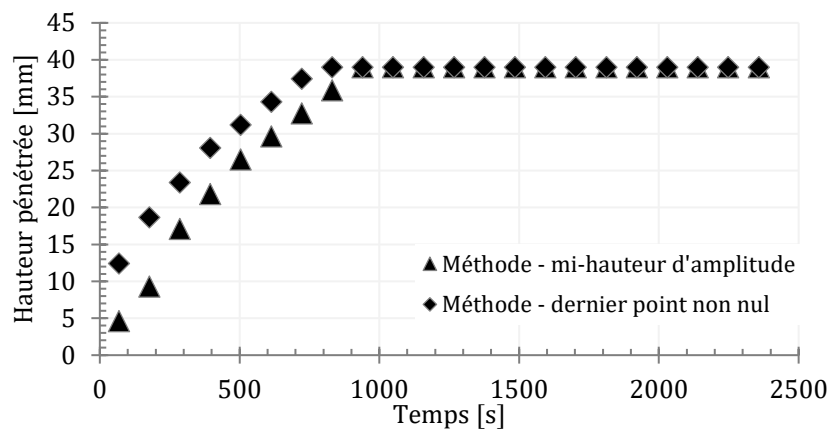


Figure 2-22 : Comparaison des deux méthodes d'estimation de la hauteur du front

2.5.3.5. Mise en place des échantillons dans l'IRM et incertitudes sur la méthode du premier point d'amplitude non nulle

Le déroulement de l'acquisition du signal IRM des essais de pénétration est représenté en Figure 2-23. Que l'on imbibe par le haut ou le bas, les expériences consistent à d'abord injecter l'eau.

Pour commencer, il est essentiel d'estimer le temps écoulé depuis le début de l'injection et la parution du premier profil par ce que les mesures à l'IRM sont longues à effectuer. En effet, chaque mesure d'acquisition à l'IRM dure 109 s, ce qui constitue en réalité le temps d'acquisition du signal. Cette valeur est invariable pour toutes les expériences réalisées et on appelle cette constante $t_{acquisition}$. Le temps d'injection t_{inj} correspond au temps écoulé entre le début et la fin de l'injection. Nous avons également vérifié par vidéo que le papier filtre ne constitue pas un frein à l'imbibition en mesurant le temps nécessaire pour imbiber le filtre par rapport au temps d'injection. Le filtre s'imbibe vite, près de trois fois plus vite que le temps nécessaire à l'injection

et est donc négligeable. Le temps t_{setup} correspond à la durée écoulée pour obtenir le premier profil.

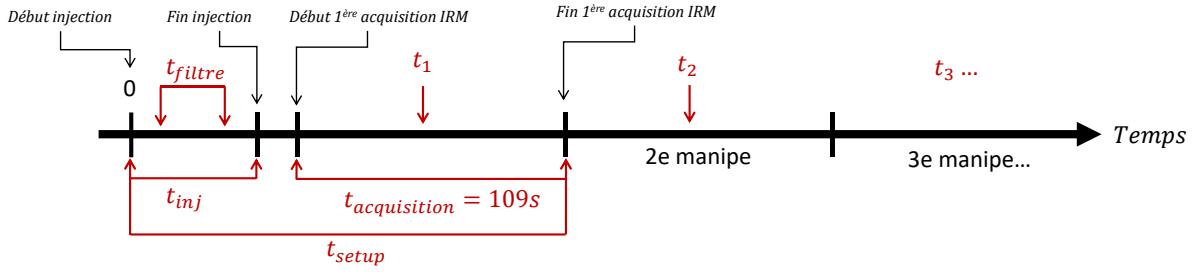


Figure 2-23 : Déroulement de la mesure IRM de l'évolution de la hauteur du front

Cependant, le phénomène d'imbibition a largement le temps d'évoluer pendant $t_{acquisition}$. Le profil en amplitude obtenu à la suite de cette première acquisition est en quelques sorte une image en amplitude de la répartition de l'eau accumulée pendant $t_{acquisition}$ et il est donc nécessaire de fixer le temps écoulé depuis le début de l'injection. Nous avons donc fixé que le temps correspondant à la sortie du premier profil, t_1 donné en *Equation (5)*, au milieu de l'intervalle de $t_{acquisition}$ et ajouté le délai à la mise en place de l'échantillon. Les profils suivants sont donc obtenus avec un intervalle de 109s.

$$t_1 = t_{setup} - \frac{t_{acquisition}}{2} \quad (5)$$

En termes d'incertitudes, celle sur le temps est estimée comme étant la moitié du temps $t_{acquisition}$ et provient de la manière avec laquelle nous avons fixé le moment correspondant à l'obtention du premier profil.

$$\Delta t_{IRM} = \frac{t_{acquisition}}{2} \quad (6)$$

L'incertitude sur la position est estimée à partir de l'épaisseur des couches d'échantillon analysées par l'IRM qui, valant 1.5 mm chacune, vaut donc $\Delta h_{IRM} = 0.75 \text{ mm}$.

2.5.3.6. Détermination de la masse d'eau absorbée au cours du temps

Il est possible de mesurer la quantité d'eau absorbée en calculant l'aire sous profil. On peut donc mesurer l'évolution dans le temps de la masse d'eau absorbée par l'échantillon en calculant l'aire sous profil dans la zone correspondante à l'échantillon au cours du temps.

2.5.3.7. Détermination du degré de saturation d'une couche d'échantillon

Le degré de saturation est défini comme le pourcentage de remplissage des pores de l'échantillon, comme exprimé par l'*Equation (4)*.

$$S(t) = \frac{A(t)}{A_{max}} \quad (4)$$

Elle est calculée en faisant le rapport de l'amplitude du signal à l'instant t , $A(t)$, sur l'amplitude maximum A_{max} qu'atteindra la couche pendant l'imbibition. Il s'agit donc d'une saturation relative à la saturation maximum atteinte dans l'échantillon.

Nous calculerons donc ce degré de saturation pour toutes les couches de l'échantillon et pour chaque profil et obtiendrons donc l'évolution de la saturation de chaque couche au cours du temps. Par soucis de lisibilité, nous ne représenterons que les couches localisées à 5 mm de la surface, puis 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, ... jusqu'à atteindre la hauteur totale de l'échantillon.

2.6. METHODES POUR L'ETUDE DE L'ETALEMENT D'UNE GOUTTE A LA SURFACE D'UNE POUDRE

2.6.1. Protocole d'obtention des échantillons pour le dépôt de gouttes

Pour effectuer le dépôt de gouttes, il est nécessaire d'obtenir au préalable des échantillons de poudre compactée et une surface très lisse, puisqu'une surface présentant une rugosité importante influencerait grandement l'étalement de la goutte. Par conséquent, nous avons utilisé des boîtes de pétri en verre d'un volume de 55mL.

La poudre est déposée grossièrement avec une spatule en considérant qu'une bonne partie s'échappera de la boîte de pétri lors de la compaction. Pour cette dernière étape, nous utilisons un poids en aluminium d'une masse de 1.6 kg. A la main, il s'agit d'appliquer d'abord une pression sur le pourtour de la boîte de pétri afin d'éviter que la poudre ne s'échappe trop et pour bien remplir le bord de la boîte. Ensuite, nous pouvons appliquer la masse de manière homogène sur toute la surface de la boîte. Pour obtenir la surface la plus lisse possible, on tourne la masse tandis qu'elle est toujours à la surface de la boîte, puis on la retire. La masse de poudre contenue dans la boîte est relevée et permet de déterminer son niveau de compaction.



Figure 2-24 : Préparation des échantillons pour l'étalement des gouttes

Une fois que la boîte de pétri est prête, il ne reste qu'à effectuer le dépôt des gouttes, le dispositif expérimental étant présenté en Figure 2-25. La micropipette a été réglée pour produire des gouttes de deux masses différentes, de 4 ou 9 mg. La masse des gouttes est contrôlée à la balance de précision en mesurant la masse de 10 gouttes. Le dépôt s'effectue en fixant la micropipette sur une potence de sorte à garantir la même hauteur de chute pour toutes les expériences menées, à savoir 2,6 cm.

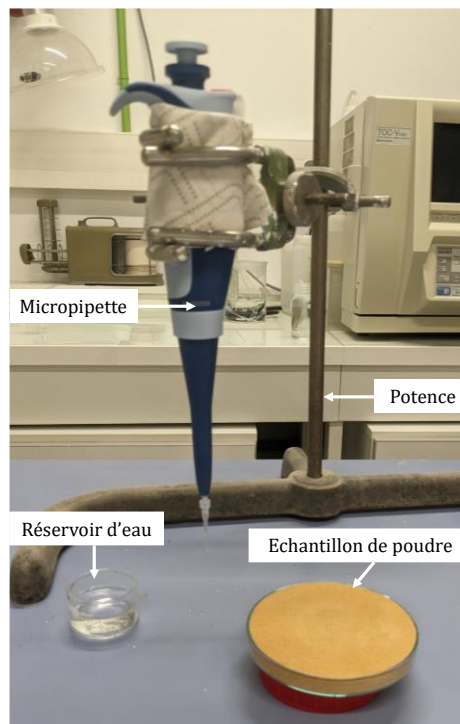


Figure 2-25 : Dispositif expérimental des expériences de dépôt de gouttes

Cette hauteur a été choisie en souhaitant réduire la hauteur de chute au maximum pour limiter l'impact et l'énergie cinétique de la goutte car la surface de la poudre reste malgré tout fragile. Également, il faut s'assurer qu'il y a bien chute de goutte, dans le sens où la goutte doit être totalement formée avant d'entrer en contact avec la poudre. Pour chaque échantillon, une dizaine de gouttes d'eau distillées sont déposées.

2.6.2. Protocole d'analyse d'images pour la mesure de l'étalement des gouttes

En utilisant Fiji, il est possible de faire l'analyse de la taille de l'empreinte des gouttes déposées. Pour cela, il est nécessaire de passer la photo en format 8 bits, avant d'appliquer un filtre gaussien d'un facteur 3. Enfin, nous ajustons le contraste pour effectuer un *threshold* permettant d'isoler chaque empreinte dans une image binaire (voir Figure 2-26).

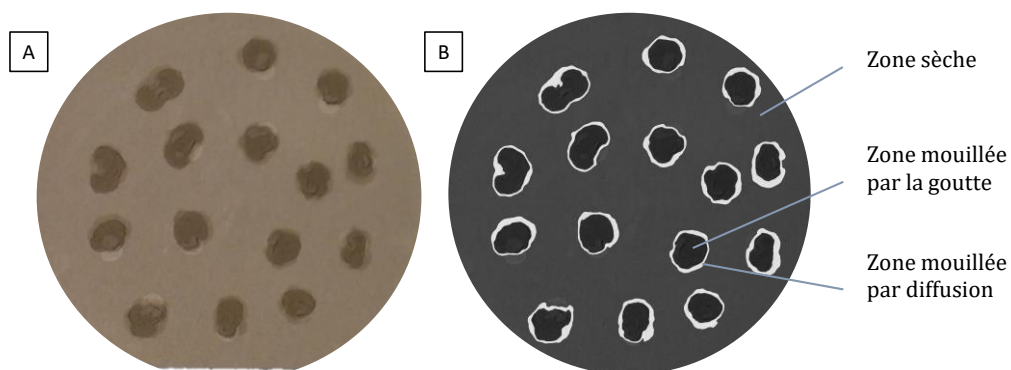


Figure 2-26 : Comparaison de la photo de l'échantillon (A), avec le traitement isolant les différentes zones (B)

Pour déterminer le diamètre du cercle équivalent, nous effectuons une *analyse des particules* (fonction Fiji), permettant entre autres de compter le nombre de pixels de chaque empreinte. Nous en obtenons le diamètre équivalent en divisant le nombre de pixels par π .

2.7. CARACTERISATION DES PIECES IMPRIMEES

Pour chaque formulation, trois cubes sont imprimés. Après dépoussiérage de la poudre non liée à la brosse, les éprouvettes sont stockées à l'étude à 25°C. Une première série de mesures des dimensions de tous les cubes obtenus à chaque session permet d'obtenir l'indice de forme.

Ensuite, une étude qualitative au MEB permet d'identifier des points de fragilités du matériau par le biais de la répartition de sa porosité.

2.7.1. Mesure de l'indice de forme

Un Indice de Forme noté I_F a été défini par Lowke et al[4] afin de caractériser la précision de l'imprimante. Ce paramètre estime la taille moyenne des blocs et calcule l'indice de forme comme donné par la formule :

$$I_F = \frac{V_{th}}{V_{exp}}$$

Les mesures des dimensions des cubes sont effectuées au pied à coulisse. Selon chaque orientation, trois mesures sont faites et le volume expérimental de la pièce est calculé ensuite. Pour un bloc parfait, nous nous attendons donc à obtenir 1.

2.7.2. Observation de la porosité au MEB

Les cubes imprimés dans le cadre de l'étude de l'influence du type de buse et de la compaction du lit de poudre ont également été étudiés au MEB, en utilisant le même appareil qu'en [Section 2.2.3](#).

Le premier cube imprimé à chaque session est découpé en utilisant un cutter avec minutie, de sorte à préserver au maximum les zones entre les couches. En effet, les pièces obtenues ne sont pas très résistantes et la pointe du cutter est suffisante pour décoller les couches les unes des autres. Si nous n'avons pas poussé cette étude plus en avant, il reste clair que l'interface entre les couches reste un point de fragilité, rien qu'en regard du fait qu'il n'y a pas de malaxage de la pâte et que le processus de couche par couche engrange une plus faible adhérence des couches entre elles [5], [6]. Les faces observées présenteront donc la succession des couches comme montré en [Figure 2-27](#).

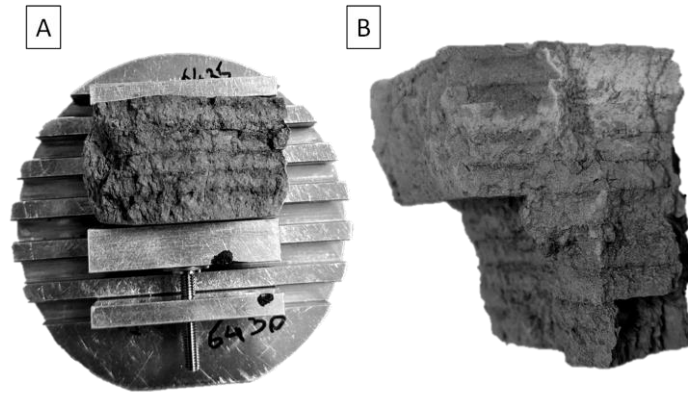


Figure 2-27 : Photo d'un échantillon étudié au MEB (A) et exemple d'un échantillon où les couches sont très visibles (B).

Par conséquent, l'objectif de cette étude est de comparer les porosités de la pièce au niveau de l'interface entre des couches et comparer avec celle du cœur d'une couche. Pour ce faire, l'échantillon est placé sous vide partiel et simplement posé sur le support adéquat comme montré en Figure 2-28.

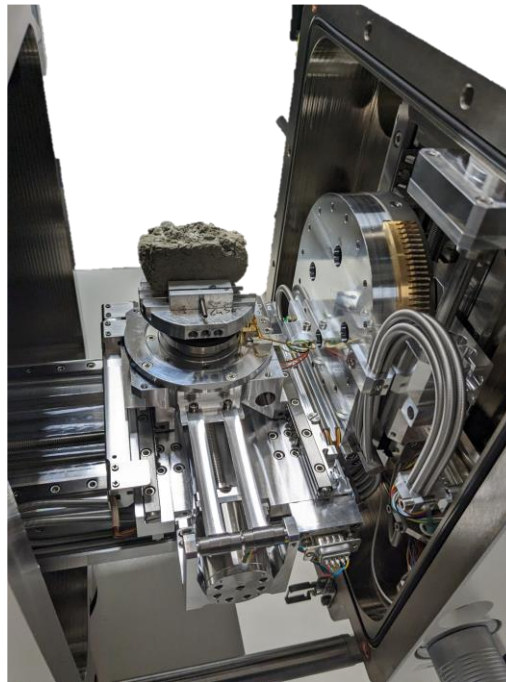


Figure 2-28 : Photo d'un échantillon dans le MEB

Deux détecteurs sont utilisés pour balayer la surface de l'échantillon, qui permettent de capter les électrons secondaires émis et les électrons rétrodiffusés. L'image révélera donc la topologie ainsi que son contraste chimique, pour lequel les parties noires présentent un nombre atomique faible. Les grains les plus hydratés apparaîtront plus foncés que les autres.

Des images complémentaires de l'impact de la goutte à la surface de la poudre ont pu être effectuées pour un échantillon dans des conditions semblables.

Enfin, les images sont traitées à l'aide de Fiji pour estimer la largeur de chaque couche étudiée à trois hauteurs différentes. Par la suite, deux images sont produites à des grossissements de x250 et x1000 ; effectuées dans deux zones : le cœur d'une couche, ou la base d'une couche. Pour les images au plus fort grossissement, la porosité des cubes est estimée en mesurant l'aire de l'image occupée par les vides, en noirs sur la *Figure 2-29*.

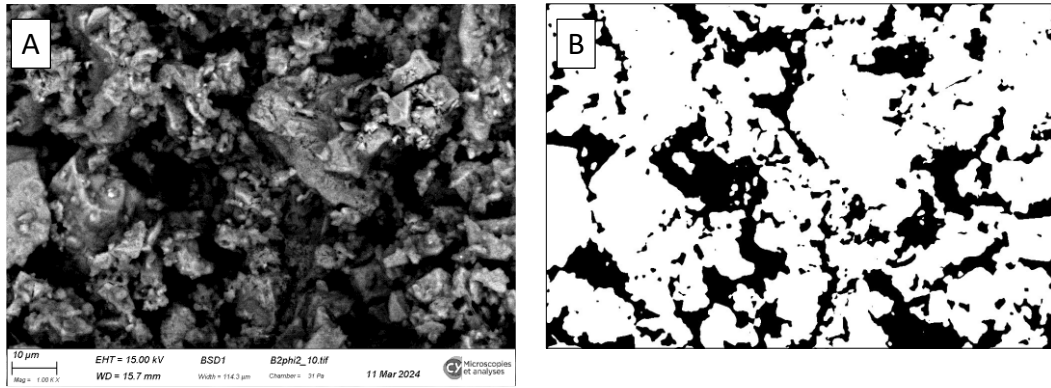


Figure 2-29 : Traitement des images MEB pour l'étude de la porosité des cubes. Comparaison de l'image brute (A) et du threshold appliqué représentant en noir les porosités (B)

La porosité est ensuite obtenue en calculant le rapport de l'aire des zones noires (vides) par celle de l'image complète. Ces informations permettront de se rendre compte de la qualité de l'hydratation des cubes obtenus par le processus d'impression 3D sur lit de poudre et le rôle qu'ont les paramètres d'impression principaux sur leur microstructure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Théréne, « Granulats poreux et transferts hydriques : mesure, analyse et contrôle ».
- [2] W. Zuo, C. Dong, E. Keita, et N. Roussel, « Penetration Study of Liquid in Powder Bed for 3D Powder-Bed Printing », in *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*, vol. 28, F. P. Bos, S. S. Lucas, R. J. M. Wolfs, et T. A. M. Salet, Éd., in RILEM Bookseries, vol. 28. , Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 379-386. doi: 10.1007/978-3-030-49916-7_39.
- [3] « Thèse de T.Sedran (1999), Rhéologie et rhéométrie des bétons, application aux bétons autonivelants ».
- [4] D. Lowke, D. Talke, D. Weger, C. Gehlen, C. Ostertag, et R. Rael, « Particle bed 3D printing by selective cement activation – Applications, material and process technology », *Cement and Concrete Research*, vol. 134, p. 106077, août 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106077.
- [5] E. Keita, H. Bessaies-Bey, W. Zuo, P. Belin, et N. Roussel, « Weak bond strength between successive layers in extrusion-based additive manufacturing: measurement and physical origin », *Cement and Concrete Research*, vol. 123, p. 105787, sept. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105787.
- [6] V. N. Nerella, S. Hempel, et V. Mechtcherine, « Effects of layer-interface properties on mechanical performance of concrete elements produced by extrusion-based 3D-printing », *Construction and Building Materials*, vol. 205, p. 586-601, avr. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.235.

ANNEXE A : FICHES TECHNIQUES DES MATERIAUX UTILISES



FICHE TECHNIQUE PRODUIT

Mise à jour du 02/12/2019



Ciment Portland

Fabriqué à LUMBRES

NF EN 197-1/A1

CEM I 52,5 N

01/06/2001

N° de certificat : 0333-CPR-2701

CE+NF

CEM I 52,5 N CE CP2 NF

05/02/1998

NF P15-318

Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint

CP2

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour	24	2 jours	40	7 jours	—	28 jours	68
--------------	----	---------------	----	---------------	---	----------------	----

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre		Sur pâte pure		Sur mortier	
Masse volumique (en g/cm3)	3,1	Besoin en eau (en %)	31,1	Chal. hydr. 41h (en J/g)	—
Surface massique (en cm2/g)	4400	Stabilité (en mm)	0,3		
Indice de clarté	65	Début de prise (en min)	190		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE

PAF	INS	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	S--	Cl-	CO2	CaO Libre	Na2O éq actif
1,7	0,6	19,7	5	3,1	64,3	0,9	3,6	0,82	0,24	0	0,05	1,2	1,5	0,78

Composition potentielle du clinker : C3A 8,5 C3S 62,7 C4AF 10,2

Disponibilités : Sac, Vrac Origine du clinker : Lumbres

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

Constituant		Régulateur de prise	
Clinker (K)	97	Gypse	2,4
Laitier de haut-fourneau (S)	—	Anhydrite	3,6
Schiste calciné (T)	—	Autre sulfate de calcium	—
Pouzzolanes naturelles (P)	—		
Cendres volantes siliceuses (V)	—		
Cendres volantes calcaïques (W)	—		
Calcaires (L ou LL)	—		
Constituants secondaires	3		
		Additif	
		Agent de mouture XS 231	0,015
		Sulfate ferreux	0,15

Usine de
fabrication

La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part.
Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité d'Eqiom.

Durcal® 10

SITE:	SALSES, France (certifié ISO 9001)		
DESCRIPTION DU PRODUIT:	Carbonate de calcium en poudre, naturel et fin, élaboré à partir d'un marbre blanc de grande pureté chimique.		
COMPOSITION TYPE DE LA ROCHE:	CaCO ₃	98	%
	MgCO ₃	1.5	%
	Fe ₂ O ₃	0.05	%
	Insolubles HCl	0.2	%
CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	Granulométrie:		
	- Refus à 45 µm (ISO 787/7)	0.5	%
	- Coupe granulométrique (d98%)	50	µm
	- Diamètre moyen des particules (d50%)	9	µm
	- Particules < 12 µm	60	%
	Blancheur:		
	- Blancheur CIE L*, a*, b* (DIN 6174)	97/08/29	
	Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)	0.3	%
CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.4	g/ml
	pH (ISO 787/9)	9	
	Prise d'huile (ISO 787/5)	14	g/100g
	Prise de VO (ISO 787/5)	24	g/100g
APPLICATIONS PRINCIPALES:	REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Malvern Mastersizer 2000):		
Peintures			
- Peintures émulsion			
- Peintures mates			
- Peintures industrielles en poudre			
Finitions murales			
- Enduits à base d'émulsion			
Plastiques			
- Plastisols PVC			
▪ Cuir synthétique			
▪ Revêtements de sols/murs			
- Thermodurcissables			
▪ Compound de résine époxy/ polyester insaturée (BMC-SMC)			
AUTRES APPLICATIONS:			
Adhésifs			
Produits d'entretien			
CONDITIONNEMENT STANDARD:			
- VRAC			
- SAC (papier) de 25 kg sur palette			
- CONTENEUR SOUPLE sur palette			

Les informations contenues dans cette fiche technique ne concernent que le matériel spécifique mentionné et ne concernent pas l'utilisation conjointement avec tout autre matériel ou dans tout procédé. Les informations fournies dans le présent document se basent sur des données techniques qui, à la connaissance de Omya, sont fiables, toutefois Omya ne fournit aucune garantie de complétude ou d'exactitude de ces informations, et Omya n'assume aucune responsabilité résultant de leur utilisation ou vis-à-vis de toutes réclamations, pertes ou dommages subis par une tierce partie. Toute personne recevant ces informations doit exercer son jugement propre en ce qui concerne leur utilisation appropriée et il incombe à l'utilisateur d'évaluer si le matériel convient (y compris en matière de sécurité) pour un usage particulier avant d'en faire usage.

édition : 02.11.2011
Product Information :
S08.03.01_FR_CORPFRSL 106300_00_F
version : 12



ARGICAL-M 1200S

ARGICAL-M 1200S est une pouzzolane artificielle (métakaolin), obtenue par broyage et calcination d'une argile kaolinique du bassin des Charentes.

ARGICAL-M 1200S is an artificial pozzolana (metakaolin). It is obtained by micronising and calcining a kaolinitic clay from the Charentes basin.

ARGICAL-M 1200S est un silicate d'alumine déshydroxylé de composition générale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

C'est un matériau amorphe, non cristallisé, dont les particules présentent une forme lamellaire.

ARGICAL-M 1200S is a dehydroxylated aluminium silicate. Its general formula is $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. It is an amorphous non-crystallised material, constituted of lamellar particles.

DOMAINE D'UTILISATION : Additif pour bétons, mortiers, revêtements à base de ciment Portland ou de chaux.

PRODUCT USE: Additive for concretes, mortars and coatings made from Portland cement or lime.

ANALYSE CHIMIQUE

Chemical Analysis

SiO₂	:	55 %	Fe₂O₃	:	1,8 %
Al₂O₃	:	39 %	TiO₂	:	1,5 %
K₂O + Na₂O		1,0 %	CaO + MgO	:	0,6 %

PERTE AU FEU (1 050 °C)

1 %

Loss on ignition

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES MOYENNES

Typical physical characteristics

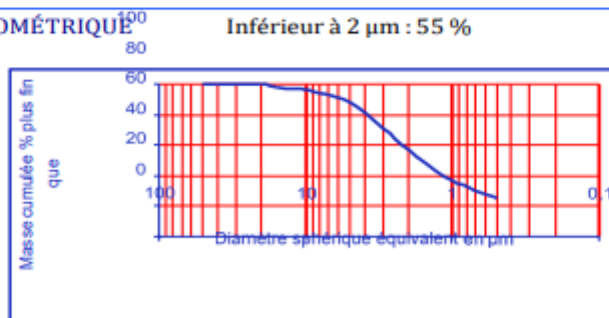
pH	6
Indice pouzzolanique (essai Chapelle)	1 400 mg Ca(OH) ₂ / g
<i>Pozzolanic index (Chapelle test)</i>	
Blancheur Photovolt filtre bleu	74 %
<i>Brightness Photovolt blue filter</i>	
Surface spécifique (BET)	19 m ² /g
<i>Specific area (BET)</i>	
Demande en eau (cône de Marsh)	1 650 g/kg
<i>Water demand (Marsh cone)</i>	
Masse spécifique	2,2 g/cm ³
<i>Specific gravity</i>	
Densité apparente	
<i>Bulk density</i>	

Non tassé / Loose	250 kg/m ³
Tassé / Tamped	400 kg/m ³

DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE

Inférieur à 2 µm : 55 %

Particle size distribution



CONDITIONNEMENT / Packaging

Conteneur souple / Bag : 800 kg –

Sacs 15 kg sur palette filmée / Pallet : 900 kg

Les informations contenues dans ce document sont données à titre purement indicatif. Les valeurs indiquées n'emportent pas obligation pour le fournisseur. Elles ne constituent en aucun cas une garantie sur le produit et sur ses spécifications.

Seule la fiche de spécification contractuelle dans le cadre de nos Conditions Générales de Vente engage notre société auprès de nos clients.

Révision 4 du 24/07/2008

NE 34

Fiche Technique Type

Composition chimique type

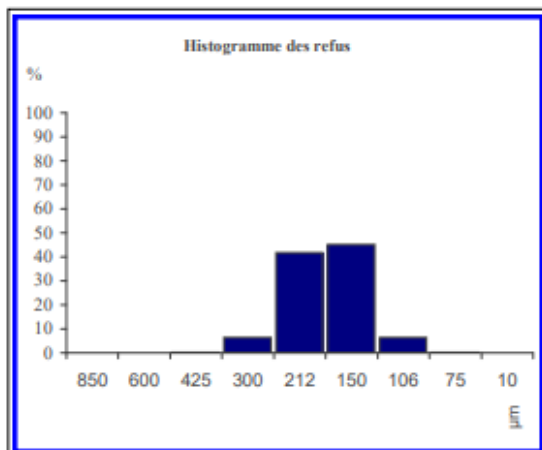
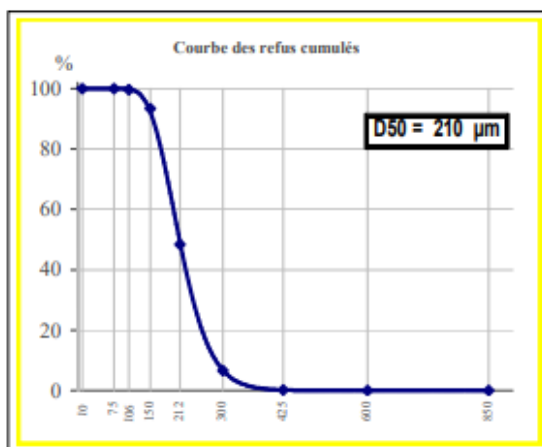
SiO ₂ sup. à	99,87 %
Fe ₂ O ₃ moy. à	0,017 %
Al ₂ O ₃ moy. à	0,050 %
TiO ₂ moy. à	0,018 %
CaO moy. à	0,007 %
K ₂ O moy. à	0,008 %

Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2,65
dureté (Mohs)	7
pH	# 7
densité apparente sable sec ("Prolabo")	1,5
surface spécifique ("G F")	NC
coefficient d'angulosité ("G F")	1,1
perte au feu (à 1000°C)	Maxi 0,07%
résistance pyroscopique (SFC ISO R528) ..	1750 °C

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

(% en masse - Valeurs indicatives)

TAMISAGE
ASTM E.11/70

ouverture des mailles μm	refus cumulés %
> 850 μm	0,0
> 600 μm	0,0
> 425 μm	0,2
> 300 μm	6,5
> 212 μm	48,3
> 150 μm	93,3
> 106 μm	99,6
> 75 μm	99,9
> 10 μm	100,0
AFA =	61,8

CORRESPONDANCE
Série R20 ISO 565

ouverture des mailles μm	refus cumulés %
> 2000 μm	0,0
> 1400 μm	0,0
> 1000 μm	0,0
> 630 μm	0,0
> 500 μm	0,0
> 315 μm	4,5
> 250 μm	23,5
> 180 μm	74,3
> 125 μm	98,5
> 63 μm	100,0
passee	0,0

Classe μm	refus par tamis %
> 850 μm	0,0
850-600 μm	0,0
600-425 μm	0,2
425-300 μm	6,3
300-212 μm	41,8
212-150 μm	45,0
150-106 μm	6,3
106-75 μm	0,3
75-10 μm	0,1

Classe μm	refus par tamis %
> 2000 μm	0,0
2000-1400 μm	0,0
1400-1000 μm	0,0
1000 - 630 μm	0,0
630 - 500 μm	0,0
500 - 315 μm	4,5
315 - 250 μm	19,0
250 - 180 μm	50,8
180 - 125 μm	24,2
125 - 63 μm	1,5
< 63 μm	0,0



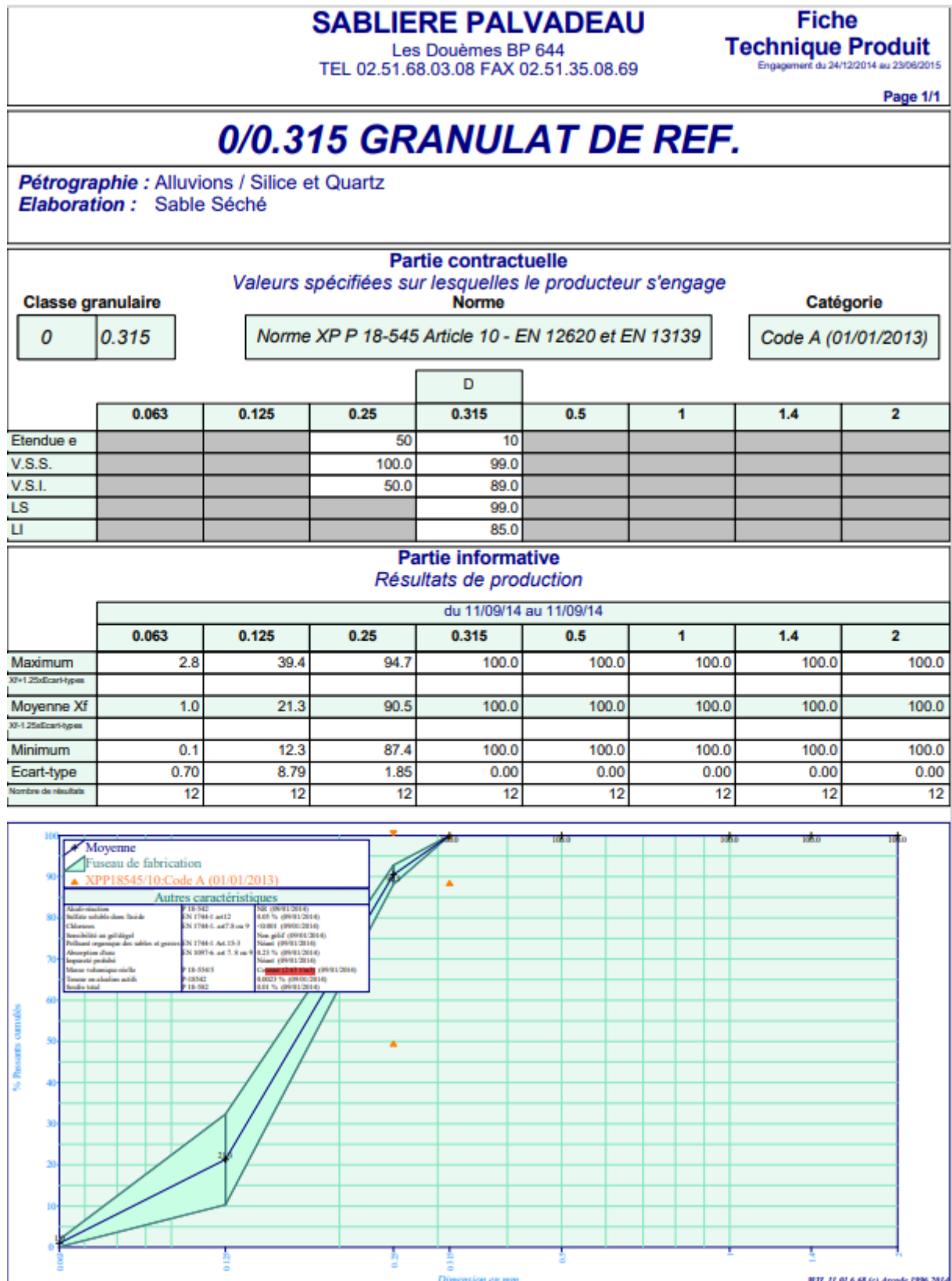
SIBELCO
FRANCE



LABORATOIRE DE NEMOURS
2, Rue de Foljuf
77140 Saint-Pierre-Lès-Nemours
Tel : +33 (0)1 64 28 72 74 Fax : +33 (0)1 64 29 22 22

SIÈGE SOCIAL ET DIRECTION COMMERCIALE
141 Avenue de CLICHY 75848 PARIS Cedex 17
Tel : +33 (0)1 53 76 82 00 Fax : +33 (0)1 42 25 32 23
site web : www.Sibelco.fr

Ref : 2013-1





BULLETIN ANALYSE

Produit :	AGROFIB® chanvre 250
matière:	Chanvre
D50 :	123

LOT:	0
Date Début fabrication :	14/01/2021

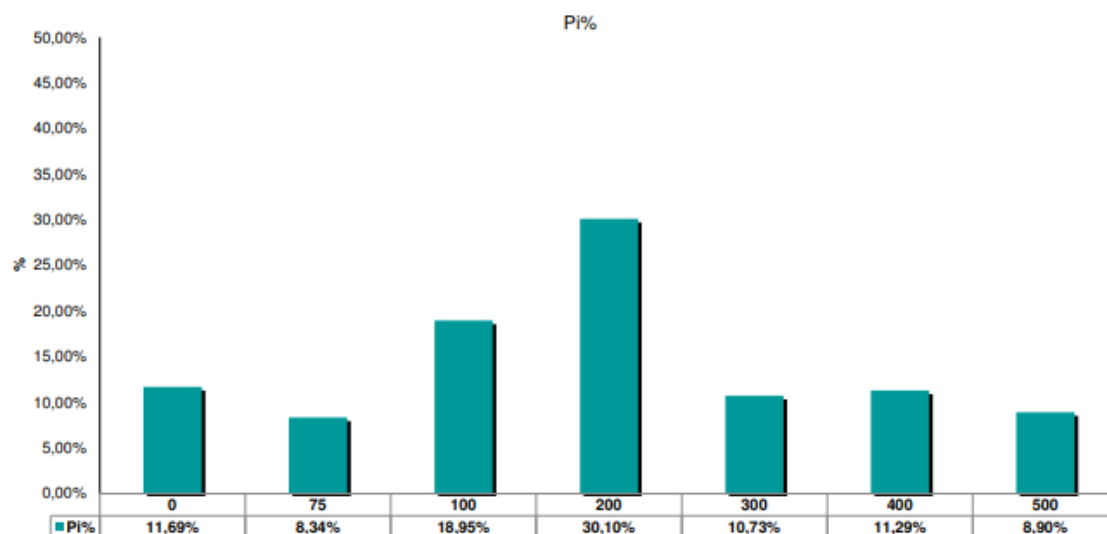
N° de big bag de à

Big-Bag Analysés:	0	Total général	0	0	0
-------------------	---	---------------	---	---	---

TAMIS	Poids Total (g.)	Tare Tamis (g.)	Poids net (g.)	Pi%	CUMUL
0	347,15	353,50	(6,35)	11,69%	11,69%
75	235,34	242,10	(6,76)	8,34%	20,03%
100	245,64	252,00	(6,36)	18,95%	38,98%
200	265,88	273,70	(7,82)	30,10%	69,09%
300	262,69	267,70	(5,01)	10,73%	79,81%
400	267,58	274,50	(6,92)	11,29%	91,10%
500	281,17	286,50	(5,33)	8,90%	100,00%
			(39,21)	100,00%	

* chaque valeur correspond à la valeur moyenne des analyses réalisées sur le lot

Tamisé médian (50% de refus)	123 µm
Humidité produit	1,5%
Masse Volumique Apparente	168,49 Kg/m ³



Chapitre 3 : Création de l'imprimante

TABLE DES MATIERES

Table des Figures.....	87
Introduction.....	89
1. Cahier des charges de l'imprimante et procédé d'impression.....	92
1.1. Cahier des charges de l'imprimante et procédé d'impression	92
1.2. Précision et qualité d'un cube imprimé.....	93
1.3. Ecueils à éviter lors de la conception d'une imprimante par liaison sélective.....	94
1.3.1. Faire vibrer le réservoir pour faciliter l'écoulement de poudre	94
1.3.2. Compacter et lisser la poudre sur le lit de l'imprimante.....	95
1.3.3. Distribuer l'eau.....	96
2. Eléments de l'imprimante.....	98
2.1. Déposer et compacter une poudre sur le lit de particules	98
2.1.1. Réservoir de poudre.....	98
2.1.2. Le lit de particules.....	98
2.1.3. Répartir la poudre.....	99
2.1.1. Compacter la poudre.....	100
2.2. Injecter l'eau sélectivement à la surface de la poudre	101
2.2.1. Dispositif d'injection de l'eau	101
2.2.2. Le bras articulé.....	101
2.3. Assemblage des différents éléments de l'imprimante.....	102
3. Mise en service de l'imprimante.....	104
3.1. Connectique des éléments de l'imprimante.....	104
3.2. Programmation d'une trajectoire.....	105
3.3. Preuve de concept et première impression	106
Bibliographie.....	109
Annexe A : Déroulement d'une impression en image	111
Annexe B : Connectique et logiciels	113
Annexe C : Exemple d'impression avec du plâtre pour le dépôt de matériaux à changement de phase	114

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Analyse des contributions à l'impact écologique du processus d'extrusion selon [1]	89
Figure 1-2 : Imprimante D-Shape (gauche) et le Pavillon Radiolaria (droite) d'après [4]	90
Figure 1-3 : Exemple d'impressions : (A) Dalle par Menges[7], (B) pont par D-Shape à Madrid par Acciona[10] et (C) une conduite par Talke[8]	90
Figure 1-1 : Processus d'impression 3D sur lit de poudre de matériaux cimentaires	92
Figure 1-2 : Influence du sens d'application de la charge par rapport à l'orientation des couches imprimées d'après [19]	93
Figure 1-3 : Schéma des forces F , la force appliquée et f , résultantes horizontales	94
Figure 2-1 : Photo de l'électrovalve	98
Figure 2-2 : Photos de la plaque soutenant le lit de particules (A) et le mécanisme d'élévation (B)	99
Figure 2-3 : Machine à Commande Numérique (CNC)	99
Figure 2-4 : Photo de la disposition des éléments du dispositif de dépôt de poudre	100
Figure 2-5 : Dispositif de débit de fluide dans la buse	101
Figure 2-6 : Pince imprimée et fixation de la pince avec des vis longues	102
Figure 2-7 : Photos de la pince fixée sur le bras articulé	102
Figure 2-8 :A) Bras articulé, B) Châssis principal à roulettes, C) Châssis secondaire du lit de particules et bras articulé fixés sur le châssis principal, et boîte de protection en plexiglas	103
Figure 2-9 : Photo de l'imprimante au laboratoire	103
Figure 3-1 : Schéma de fonction des unités mécanique, électrique et logicielle de l'imprimante	104
Figure 3-2 :	105
Figure 3-3 : Exemple de trajectoire rectangulaire en spirale et d'une programmation typique correspondante (Langage RAPID)	106
Figure 3-4 : Exemple de choix de trajectoires pour l'obtention d'un cube	107
Figure 3-5 : Photo du décollement de la première couche du premier cube imprimé en raison d'une grande adhérence au lit de particules	107
Figure 3-6 : Photos du premier cube imprimé	108
Figure A-0-1 : Dépôt d'une nouvelle couche de poudre sur une précédente (test avec du sable uniquement)	111
Figure A-0-2 : Injection sélective du liant sur la nouvelle couche de poudre - Trajectoire en spirale (Test formulation avec éther de cellulose)	111

Figure A-0-3 : Aspect de l'impression après le dépôt de plusieurs couches (Test formulation mortier classique).....	112
Figure B-0-1 : Schéma de connexion des éléments de l'imprimante	113
Figure C-1 : Essai d'impression sur du plâtre.....	114

INTRODUCTION

Le développement de l'impression 3D appliquée au Génie Civil et aux matériaux cimentaires est avant tout motivé par des préoccupations écologiques. Ces techniques cherchent à limiter l'impact écologique du secteur en diminuant la quantité de matériau utilisé tout en conservant les propriétés des pièces imprimées. Actuellement, l'impression 3D des matériaux de construction suscite un intérêt croissant en raison de son fort potentiel à réduire les émissions du secteur.

En effet, l'impact écologique de ces nouvelles méthodes font actuellement l'objet d'étude cherchant à valider l'utilisation de l'impression 3D comme une solution réduisant l'empreinte carbone du secteur. Les recherches menées par Roux [1], dont l'étude se concentre sur la technique d'extrusion, met notamment en lumière que le fait que le choix du matériau représente la composante prépondérante des émissions générées par ce procédé (voir *Figure 1-1*). En particulier, la technique d'extrusion nécessite d'utiliser des formulations riches en dosage de ciment ce qui augmente les impacts environnementaux et remettent régulièrement en question le bénéfice écologique de cette méthode.

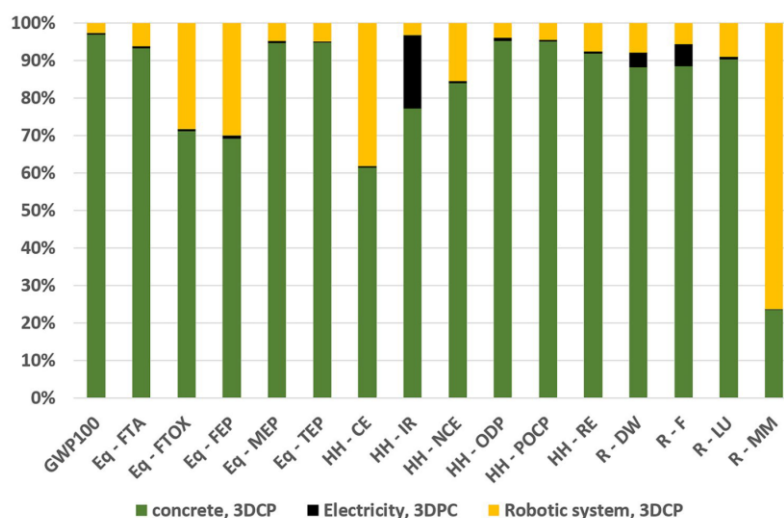


Figure 1-1 : Analyse des contributions à l'impact écologique du processus d'extrusion selon [1]

Plusieurs techniques existent aujourd'hui et sont en cours de développement. L'impression 3D par extrusion du matériau utilise une buse d'extrusion pour déposer des couches successives d'un mélange frais de ciment, de sable et éventuellement d'autres additifs qui facilitent la tenue de la structure. L'impression par liaison sélective fonctionne quant à elle en injectant un liquide sur une couche de poudre (injection d'une pâte de ciment sur lit de granulats ou injection d'eau sur un lit de poudre contenant le liant et les granulats). La structure est créée en extrudant le matériau de manière contrôlée, couche par couche, conformément au modèle numérique de l'objet à construire.

L'impression par liaison sélective est souvent abordée en comparaison avec l'impression par extrusion[2], [3], [4]. Néanmoins, ces méthodes restent complémentaires et permettent de répondre à des besoins différents. Ainsi, l'impression par liaison sélective présente l'avantage de faciliter l'impression de pièces en porte-à-faux dont les parties sont soutenues lors de l'impression par les couches de poudre précédentes. L'utilisation de supports n'est plus nécessaire, à l'instar de la *Figure 1-2* qui illustre le Pavillon Radiola dont les parties aériennes ont été imprimées telles quelles, où seule la couche de poudre sèche soutient le porte-à-faux.



Figure 1-2 : Imprimante D-Shape (gauche) et le Pavillon Radiolaria (droite) d'après [4]

De plus, sa grande flexibilité en termes de choix de matériaux permet l'impression de pièces composites aux propriétés variées. En revanche, elle est une technique envisageable à l'échelle de pièces et non pas de l'impression de bâtiments complets, pour lesquels la taille du lit de poudre associé n'est pas envisageable en pratique. Pour exemple, la *Figure 1-3* montre des éléments fonctionnels qui ont déjà été imprimés via cette méthode, comme par exemple des ponts[5], des dalles[6], [7], des conduites[8], ou encore des éléments de façade[9].



Figure 1-3 : Exemple d'impressions : (A) Dalle par Menges[7], (B) pont par D-Shape à Madrid par Acciona[10] et (C) une conduite par Talke[8]

Dans le cadre de cette étude, et afin de répondre aux futures exigences de la recherche dans le domaine de la construction, une imprimante 3D a été développée au sein du Laboratoire du L2MGC de CY Cergy Paris Université. Cette imprimante, basée sur la méthode d'impression par liaison sélective, représente un élément essentiel pour mieux comprendre les facteurs clefs qui affectent la qualité des impressions.

Nous nous sommes inspirés d'autres imprimantes également développées dans des laboratoires de recherche en adaptant la technique à différents matériaux de construction, comme le ciment[10], [12], le plâtre ou les géopolymères[13]. Les machines développées dans le secteur de la Recherche comme donné en *Fig. 1. 2.* sont très variées et permettent de répondre aux problématiques de chaque laboratoire. De fait, si le cœur de la technique repose sur le contrôle de la diffusion, les éléments constitutifs de l'imprimante varient d'une imprimante à l'autre[14], [15].

Dans le contexte de la fabrication par liaison sélective, Lowke [10] utilise une imprimante sur lit de poudre et le liant est injecté via plusieurs buses dans la poudre. Le lit est composé d'agrégats de l'ordre de 10 μm , le débit de fluide est de l'ordre de 6 g/min et l'épaisseur de couche de particules est inférieure à 3mm. Des dispositifs semblables existent, comme celui développé par Sanjayan et al. [13], et montrent que des formulations complexes incluant des additifs sont imprimables en adaptant les paramètres d'impression.

<i>Propriété</i>	<i>Lowke et al</i>	<i>Sanjayan et al</i>
<i>Liant</i>	Ciment	Plâtre
<i>Diamètre agrégats</i>	< 1 mm	0.1-100 μm
<i>Epaisseur de couche</i>	< 3mm	0.1 mm
<i>Nombre de buses</i>		304
<i>Diamètre buse</i>	100-220 μm	2.5 pL
<i>Additifs</i>	w/o HEMC	HEMC
<i>Format [mm]</i>	356*254*203	185*236*132
<i>Résolution</i>	0.1 mm	300*450 dpi

Tableau 1 : Comparatif d'imprimantes développées par les équipes de Lowke, Sanjayan et la nôtre

L'imprimante utilisée lors de cette thèse a été mise au point au sein du Laboratoire du L2MGC (CY Cergy Paris Université, Cergy Pontoise) dans le but de développer les compétences de l'équipe mais également pour pouvoir comprendre et jouer avec cette technique prometteuse. Les imprimantes précédemment décrites dans le *Tableau 1* utilisent en effet souvent des matériaux et des additifs commerciaux dont les formulations ne sont pas connues.

Conçue pour être compatible avec la plupart des matériaux cimentaires tels que les ciments, les granulats naturels comme le sable, et les matériaux organiques tels que le chanvre, cette imprimante offre une flexibilité considérable. La modulation de l'application du fluide permet d'intégrer différents systèmes d'injection. Les imprimantes actuellement disponibles sur le marché sont souvent restreintes à l'impression de matériaux et d'additifs commerciaux, dont les formulations peuvent ne pas être connues ou être difficiles à modifier pour optimiser la durabilité et les performances des pièces imprimées.

1. CAHIER DES CHARGES DE L'IMPRIMANTE ET PROCEDE D'IMPRESSION

1.1. CAHIER DES CHARGES DE L'IMPRIMANTE ET PROCEDE D'IMPRESSION

Cette technique promet une large flexibilité concernant la forme, et devra permettre un grand panel de formulations en autorisant l'utilisation de granulats fin ou grossiers, comme jusqu'à 32 mm [14]. A l'avenir, la fonctionnalité des pièces sera également accrue : on pourra obtenir une pièce pour laquelle le matériau n'est présent qu'aux endroits nécessaires à son utilisation. Cela pourra permettre de réduire la quantité de ciment nécessaire tout en conservant propriétés requises à son utilisation.

L'imprimante que nous avons développée doit répondre à plusieurs critères afin de garantir une impression qui utilise le moins de matière possible tout en conservant une simplicité de mise en place et d'utilisation. Ainsi, le procédé d'impression a été établi pour un nombre de cycles organisés comme l'illustre la *Figure 1-1*: descente du lit de particule de l'épaisseur d'une couche – dépôt de la poudre – élimination de la poudre excédentaire et lissage de la surface du lit – injection du liant sélectivement sur le lit de poudre. L'Annexe B : Connectique et logiciels *Annexe B* : Connectique et logiciels illustre l'organisation des différentes unités de l'imprimante avec des photos de chacune des étapes du processus d'impression.



Figure 1-1 : Processus d'impression 3D sur lit de poudre de matériaux cimentaires

L'imprimante a été mise au point pour le laboratoire et doit donc rester très modulable pour permettre une étude précise des différents paramètres d'impression. Par modulable, il doit être compris que chaque élément de l'imprimante doit être facilement accessible, remplaçable et que l'ensemble des paramètres d'impression doivent rester facilement modifiables, sans risquer d'arrêter la machine trop longtemps.

De plus, puisque nous nous inscrivons dans un contexte de transition écologique, la limitation des émissions de CO₂ est un critère essentiel qui a été pris en compte. D'une part, l'impression réduit la quantité de matière par élément imprimé. D'autre part elle doit permettre l'utilisation de

matériaux biosourcés, qui seront mélangé à la poudre réactive. Si cette thèse traite en partie de l'utilisation de chanvre, d'autres matériaux bio-sourcés pourront à l'avenir être utilisés, telles que le miscanthus, le lin ou la fibre de coco. Par ailleurs, l'*Annexe C* : Exemple d'impression avec du plâtre pour le dépôt de matériaux à changement de phase illustre également que l'imprimante est capable d'imprimer d'autres liants, tant qu'ils sont sous forme de poudre, comme le plâtre.

De fait, l'impression 3D par lit de poudre constitue une technique de choix lorsqu'il est nécessaire d'imprimer une pièce complexe, tant dans sa forme que dans sa composition.

1.2.PRECISION ET QUALITE D'UN CUBE IMPRIME

L'utilisation d'une imprimante sur lit de poudre soulève des problématiques inhérentes à cette méthode. La maîtrise des paramètres d'impression aboutira nécessairement à une pièce qui correspond aux performances attendues (thermique, mécanique, esthétique,...).

Tout d'abord, la qualité d'une impression se définit selon plusieurs critères. Lowke et al. [10] ont défini un index de forme, qui correspond à la comparaison de la forme imprimée par rapport à celle modélisée. L'homogénéité de la pièce est également primordiale puisque le processus d'impression en couche par couche peut être à l'origine d'une faible cohésion entre les couches et la source d'une multitude de fragilités dans le comportement du matériau [16], [17].

En effet, il est important de garder à l'esprit que la force d'adhésion entre deux couches est le résultat d'une compétition entre l'hydratation du ciment et le séchage de la couche dernièrement imprimée comme l'ont étudié Keita et al [17]. De plus, la résistance mécanique d'un cube imprimé dépend fortement de l'orientation de la force appliquée (voir *Figure 1-2*) : une force appliquée parallèlement aux couches sera plus encline à briser la pièce en comparaison d'une force appliquée perpendiculairement [16], [18], [19].

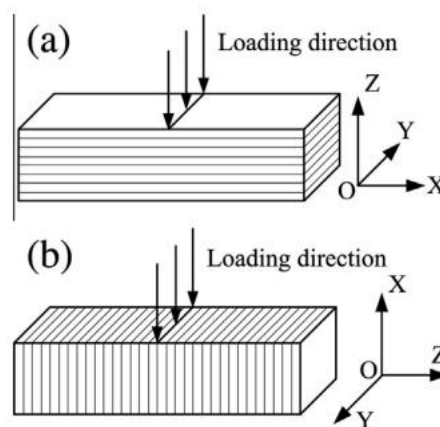


Figure 1-2 : Influence du sens d'application de la charge par rapport à l'orientation des couches imprimées d'après [19]

Enfin, une question concernant l'homogénéité se pose lors de l'impression de matériaux composites. Comme ils contiennent des granulats variés en termes de formes, de densités ou de natures, des phénomènes de ségrégation peuvent apparaître au sein de la poudre, être la source de couches hétérogènes et fragiliser l'interface entre la matrice et le granulat.

Pour ce faire, le procédé d'impression a été optimisé pour limiter les sources d'hétérogénéités provenant du procédé. Cependant, certains écueils lors de la mise en place de la poudre et de l'injection du fluide sont à éviter lors de la conception de l'imprimante.

1.3. ECUEILS A EVITER LORS DE LA CONCEPTION D'UNE IMPRIMANTE PAR LIAISON SELECTIVE

1.3.1. Faire vibrer le réservoir pour faciliter l'écoulement de poudre

La première étape du processus d'impression correspond au dépôt d'une couche de poudre sur le lit de particules. Mais l'écoulement d'une poudre n'est pas régulier. Les frictions entre les grains sont importantes et des paquets se forment assez spontanément. La poudre s'écoule donc par paquets sur le lit [20].

Le modèle de Janssen [21], [22], illustré en *Figure 1-3* décrit bien ce phénomène. Il décrit une colonne remplie d'une poudre continue. En considérant une force $\vec{F}$ appliquée verticalement sur la colonne de poudre, des forces résultantes horizontales apparaissent et s'appliquent sur les parois de la colonne. Les forces horizontales sont proportionnelles d'un facteur K à la force verticale appliquée initialement. De fait, un pont de particules apparaît d'un bord à l'autre des parois suite aux frictions existantes entre les particules ainsi qu'entre les particules et les parois de la colonne [23].

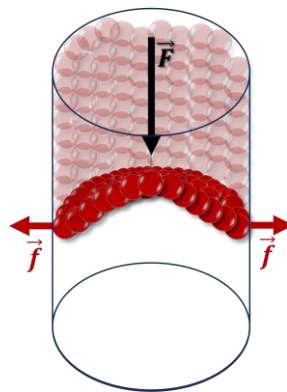


Figure 1-3 : Schéma des forces $\vec{F}$, la force appliquée et $\vec{f}$, résultantes horizontales

En réponse à l'écoulement spontané difficile d'une poudre depuis le réservoir, il aurait pu être envisagé d'appliquer une vibration à la colonne pour accroître la fluidité de la poudre. Cependant, la nature des matériaux choisis pour la construction en vue de l'application au Génie Civil risque

d'encourager la ségrégation des particules avant même leur dépôt sur le lit. En effet, les différences de densité, de formes et de dimensions favorisent la ségrégation des particules. Il existe différents mécanismes de ségrégation de particules solides et chaque paramètre, tel que la densité, la taille, le coefficient de friction ou la fraction volumique solide de chaque population a un rôle important dans la prédiction du comportement de la poudre lors de l'écoulement du réservoir.

Le premier mécanisme est le remplissage des vides, ce qui correspond à un déplacement des plus petites particules vers les vides laissés dans l'empilement des grains plus gros. La convection est le résultat du mouvement des grosses particules du fond vers le haut du réservoir. En réponse à cette réorganisation, les plus petites particules ont tendance à descendre vers le fond le long des parois du réservoir. Finalement, une auto-réorganisation peut également avoir lieu [22], [24]

Par conséquent, il est nécessaire de prendre en considération le risque de ségrégation des grains, selon la nature de la poudre réactive utilisée dans le processus d'impression, car il peut être à l'origine d'impression inhomogènes au niveau de chaque couche. Cela affecte la qualité des pièces imprimées.

1.3.2. Compacter et lisser la poudre sur le lit de l'imprimante

La compaction de la poudre est également un important facteur à considérer lorsque seront abordés, plus bas, les questions relatives aux phénomènes de diffusion de l'eau. La porosité doit être constante d'une couche à l'autre pour garantir une homogénéité de la répartition de l'eau dans chaque couche.

Selon les objectifs, une diminution de la porosité permet de mieux contrôler la diffusion dans la poudre et tend de fait à accroître la résistance mécanique des impressions. En revanche, dans l'optique d'avoir une bonne résistance thermique, on pourra chercher à accroître au contraire cette porosité, mais la précision des pièces sera moins bonne en raison de la diffusion plus erratique de l'eau dans la poudre.

Il est important de souligner que la nouvelle couche déposée doit être compactée sans affecter les précédentes car cela pourrait également perturber la qualité des couches moins épaisses en réorganisant la poudre dans le lit et en altérant la qualité des couches par la naissance de fissures et de points de fragilités. Par conséquent, plus les couches de poudre seront compactées à une hauteur proche de leur compacité maximum, et plus les couches précédentes supporteront facilement la compaction des couches ultérieures car elles ne pourront pas se déformer davantage.

Naturellement, plusieurs techniques peuvent être envisagées pour accroître la compacité du lit de particules. La plus spontanée aurait pu être de faire vibrer le lit de particules, mais à l'inverse, cela aurait tendance à fragiliser les couches déjà imprimées et encouragerait encore les mécanismes de ségrégation.

Enfin, une étape de lissage de la surface de la poudre est ajoutée au processus dans le but de limiter les irrégularités récurrentes apparaissant après le dépôt de la poudre sur le lit pour garantir une hydratation de la poudre réactive la plus homogène possible. La notion de rugosité de surface prend tout son sens lorsque l'on considèrera, plus tard, la manière avec laquelle la goutte impactera la surface. Appliquer une plaque de toute la surface de la poudre n'est pas envisageable car cette technique ne préserve pas les couches inférieures et ne permet pas de garantir une surface totalement plane.

1.3.3. Distribuer l'eau

Puisque cette méthode d'impression fonctionne sans malaxage préalable, la réaction d'hydratation du liant a lieu directement dans le lit de particules. Cette étape délicate requiert un contrôle précis du phénomène d'imbibition et d'hydratation de la poudre.

Au cours de l'impression, il sera crucial de connaître la quantité d'eau nécessaire pour correctement mouiller la poudre, cette information seule n'est pas suffisante. En effet, considérer une quantité stricte qui permet d'éviter deux écueils. D'une part, dans un souci d'amélioration de la précision d'impression, on pourrait penser que réduire la quantité d'eau limitera sa diffusion. Mais ce paramétrage est assurément mauvais pour assurer la bonne liaison des couches entre elle et les gouttes pourraient ne pas se rejoindre [25]. Au contraire, si trop d'eau est injectée, le risque de lessivage est grand et mènera à la diminution de la précision de la qualité d'impression. On obtiendrait une impression pour laquelle la base serait bien plus hydratée et large que le haut. Ces phénomènes vont également affecter les réactions chimiques des couches inférieures, ce qui peut également limiter la résistance mécanique des couches imprimées, sur lesquelles reposeront les suivantes.

Lorsqu'on parle d'injection, la taille et le nombre de gouttes déposées a également un rôle essentiel dans la qualité d'impression. L'injection de fluide peut être effectuée de différentes manières et par le biais de différentes buses. Les buses à air pressurisé sont de bons compromis entre la précision de l'impression et le contrôle du débit injecté. Il reste nécessaire de considérer l'impact du fluide sur la surface [26]. En effet, le fluide injecté par air pressurisé impacte la surface de poudre plus ou moins violemment. Cet impact variera selon la hauteur de la buse par rapport à la surface de la poudre, la taille des gouttes et de leur vitesse initiale. Une différence majeure entre un spray et un goutte-à-goutte réside donc dans le fait qu'un spray propulse des gouttes très

petites et nombreuses sur une zone assez large. Un goutte-à-goutte aura plus tendance à injecter grosse goutte à un intervalle donné.

Le choix d'un dispositif d'injection affecte les autres paramètres d'impression. Il sera nécessaire de favoriser une injection limitant l'impact du fluide à la surface de la poudre, en favorisant probablement un goutte-à-goutte, injectées proches de la surface de la poudre et sans vitesse initiale. D'un autre point de vue, un spray injecte de fines gouttelettes dont la masse est faible, ce qui permet également de limiter leur impact sur la poudre. Quoi qu'il en soit, ce choix est à effectuer en considération des compacités atteignables par le lit de particules car pour des poudres peu compactées, le souffle du spray pourrait rendre impossible l'impression.

2. ELEMENTS DE L'IMPRIMANTE

2.1. DEPOSER ET COMPACTER UNE POUDRE SUR LE LIT DE PARTICULES

2.1.1. Réservoir de poudre



Figure 2-1 : Photo de l'électrovalve

La solution choisie pour stocker et répandre la poudre réactive est constituée de plusieurs éléments. Le réservoir est d'une contenance de 2.5L de poudre à l'extrémité duquel un tube est fixé pour apporter la poudre au plus près de la surface à recouvrir, de sorte à limiter l'émission de poudres fines et volatiles. L'extrémité du réservoir est équipée d'une électrovalve donnée en *Figure 2-1*, dont l'ouverture est réglable entre 0° (fermé) et 180° (ouvert), et pilotable par Arduino. Un servo moteur contrôle l'ouverture de la valve et a été imprimé en PLA.

2.1.2. Le lit de particules

On appelle lit de particules l'ensemble des couches successives de poudre déposée. La plaque sur laquelle le lit repose est montrée en *Figure 2-2*. Par conséquent, elle est la surface sur laquelle la pièce imprimée va reposer. Dans le but de simplifier le mécanisme d'impression, nous avons choisi de baisser le lit de particules au fur et à mesure de l'impression plutôt que de programmer le bras articulé pour qu'il imprime de plus en plus haut. Le lit est constitué d'une plaque d'acier de dimensions 300x700 mm et dont la hauteur peut être ajustée par un moteur pas à pas.

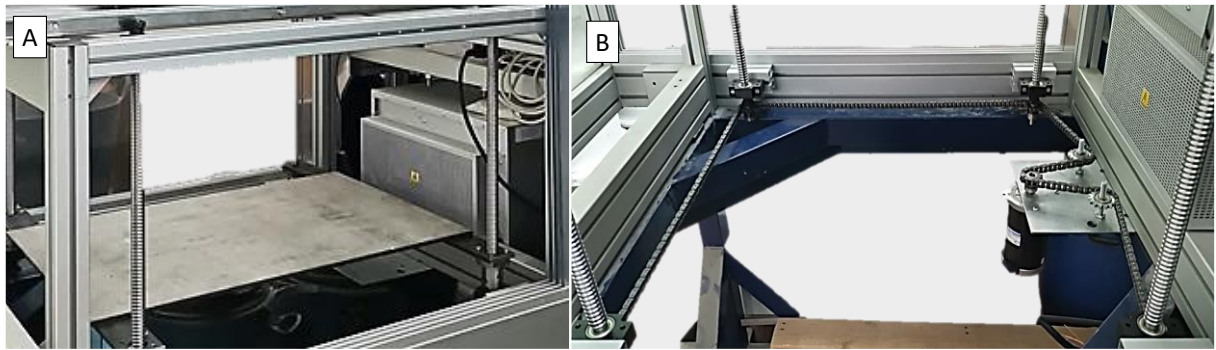


Figure 2-2 : Photos de la plaque soutenant le lit de particules (A) et le mécanisme d'élévation (B)

Le moteur actionne une chaîne qui à son tour met en rotation quatre vis sans fin perpendiculaires au lit et sur lesquelles sont fixées deux petites plaques d'acier de part et d'autre du lit et qui le soutiennent. Le moteur, qui doit actionner des parties lourdes, doit avoir un grand couple (plus de 5 Nm) pour permettre l'activation du mécanisme.

En fin d'impression, la poudre pourra être évacuée via le pourtour de la plaque d'acier, sous laquelle des plaques orientent la poudre vers un réservoir.

2.1.3. Répartir la poudre



Figure 2-3 : Machine à Commande Numérique (CNC)

La machine CNC est une machine à commande numérique High-Z S-400 (voir Figure 2-3) sur laquelle est fixée le réservoir de poudre et le rouleau de lissage. Elle est fixée sur la structure donnée en Figure 2-4. Par ailleurs, la machine a la possibilité de se déplacer dans un repère cartésien, selon les directions X, Y et Z, mais nous avons choisi de ne pas utiliser l'axe Z et de baisser la hauteur du lit à la place, de sorte à éviter que le bas de la machine ne racle la poudre. La CNC est équipée de moteurs pas à pas qui la rend particulièrement précise sur la trajectoire qu'elle suit. En termes de dimensions, la CNC peut parcourir un rectangle de 720 mm selon l'axe X, 420 mm selon l'axe Y et 110 mm selon l'axe Z. Les pièces imprimées ne pourront donc pas dépasser ces dimensions.

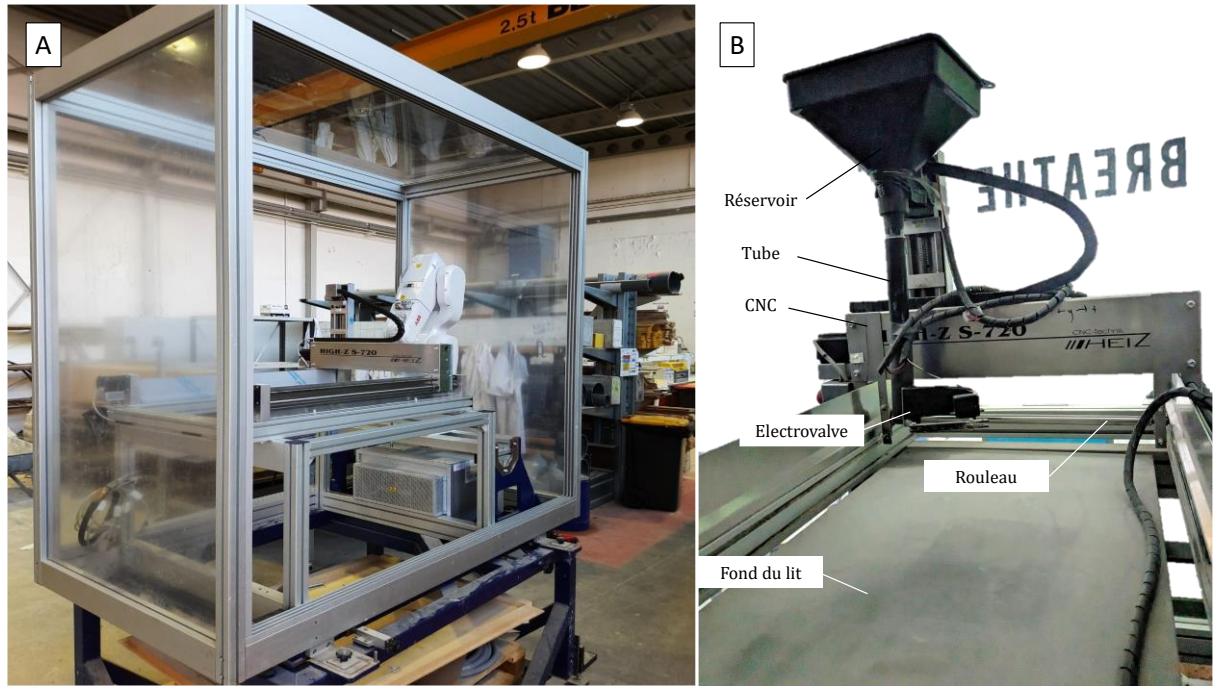


Figure 2-4 : Photo de la disposition des éléments du dispositif de dépôt de poudre

2.1.1. Compacter la poudre

La poudre déposée sur le lit de particules requiert une compaction et un lissage de surface qui permet d'obtenir un lit de particules aux paramètres contrôlés et optimum pour ce type d'impression [27], [28]. La compacité de la poudre, c'est-à-dire le volume proportionnellement occupé par les particules solides par rapport au volume de poudre, est un facteur important pour le contrôle de la diffusion de l'eau dans le lit. La porosité doit être constante d'une couche à l'autre pour garantir l'homogénéité de la pièce imprimée. Des couches plus compactes et moins poreuses sont synonyme d'une diffusion plus lente de l'eau dans le lit et la pièce sera plus dense.

Des études précédentes [6],[7], [30] ont montré qu'utiliser un rouleau sur toute la surface permet de remplir les tâches de lissage et compaction de la poudre tout juste déposée. Cette technique est combinée à une étude préalable et nécessaire de la compacité des poudres selon la formulation. Le rouleau nous permet donc d'avoir une surface de poudre assez lisse et compacte qui pourra supporter les prochaines couches sans détruire les précédentes.

Néanmoins, le rouleau, pour cette imprimante précise, ne peut pas appliquer de grandes forces pour tasser et compacter la poudre à cause du pourtour de récupération de la poudre. Puisqu'il n'y a pas de bords contre lequel la poudre reposerait, une pression importante du rouleau a de grands risques d'étaler la poudre sur une plus grande distance par la même occasion. Cela détruirait les premières couches imprimées et n'améliorera pas beaucoup la compacité.

Le rouleau a donc principalement un rôle de lissage et retire l'excédent de poudre déposée à la sortie du réservoir. Le rouleau utilisé mesure 44.5 cm de long pour un diamètre de 16.5 mm et il est monté sur roulements à billes.

2.2. INJECTER L'EAU SELECTIVEMENT A LA SURFACE DE LA POUDRE

L'injection de fluide peut être réalisée en utilisant des buses avec différents types d'embouts. Nous pouvons ainsi injecter l'eau en utilisant un goutte-à-goutte, un jet ou même un spray, ce qui représente un bon compromis entre la précision et le contrôle du flux. Il est néanmoins nécessaire de considérer l'impact de l'eau avec la surface de la poudre qui reste fragile, notamment car les buses fonctionnent avec de l'air pressurisé.

2.2.1. Dispositif d'injection de l'eau

Pour l'injection du fluide, nous utilisons une valve à pointeau (voir dispositif en *Figure 2-5*). La buse FC100 est fournie par Poly Dispensing Systems. Elle fonctionne grâce au mouvement d'un piston dont la fréquence varie selon le débit d'air injecté et l'ouverture de la course. Ainsi, il est nécessaire de dépasser 2 bars de pression pour actionner la buse et le contrôleur est fixé à 0.13 Mpa. Le contrôleur de valve et la buse sont sensibles et requièrent l'utilisation d'un filtre à air pressurisé.

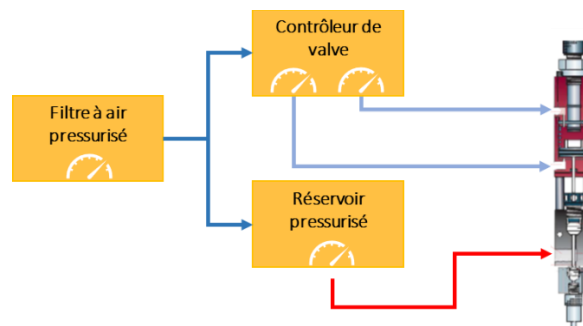


Figure 2-5 : Dispositif de débit de fluide dans la buse

Nous aurions pu choisir d'utiliser un spray ou une multitude de buses en gouttes à gouttes comme les dispositifs élaborés dans d'autres laboratoires. Nous avons choisi de limiter l'étude au dépôt d'une seule goutte pour simplifier les caractérisations expérimentales. Cette buse sera fixée sur un bras articulé qui pourra parcourir toute la surface de la poudre et injecter l'eau sélectivement aux endroits où il sera nécessaire.

2.2.2. Le bras articulé

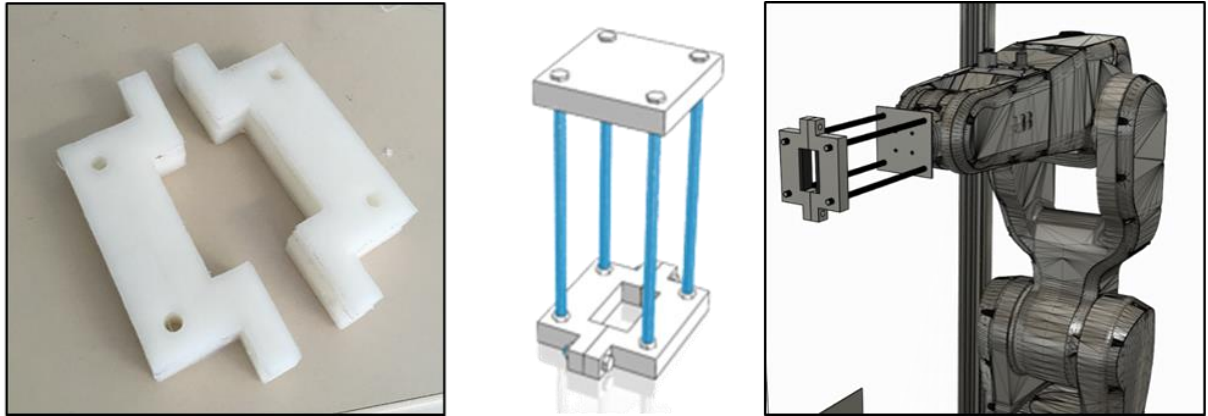


Figure 2-6 : Pince imprimée et fixation de la pince avec des vis longues

Pour permettre d'injecter sélectivement le fluide à la surface de la poudre, nous disposons d'un bras articulé 6 axes. Le modèle est l'IRB 1200 de marque ABB. Il est spécialement utilisé dans l'industrie manufacturière pour l'automatisation de nombreuses tâches. Il est capable de porter une charge maximum de 7kg, ce qui a permis de mouvoir avec précision une pince en PLA qui maintiendra la buse à l'extrémité du 6^{ème} axe du robot (voir *Figure 2-6* et *Figure 2-7*). Ses dimensions lui permettent donc de maintenir la buse à une hauteur constante de la surface de poudre et de la déplacer sur toute la surface du lit.



Figure 2-7 : Photos de la pince fixée sur le bras articulé

2.3.ASSEMBLAGE DES DIFFERENTS ELEMENTS DE L'IMPRIMANTE

Le châssis principal de l'imprimante va permettre de soutenir les différents éléments de l'imprimante, c'est-à-dire le dispositif d'étalement de la poudre et celui de l'injection de l'eau. Il est robuste et par soucis de mobilité, il est monté sur roulettes. Ce châssis principal comporte une

partie arquée qui soutient le bras articulé, et une seconde dans laquelle s'encastre le lit de particules, comme montré en *Figure 2-8*.

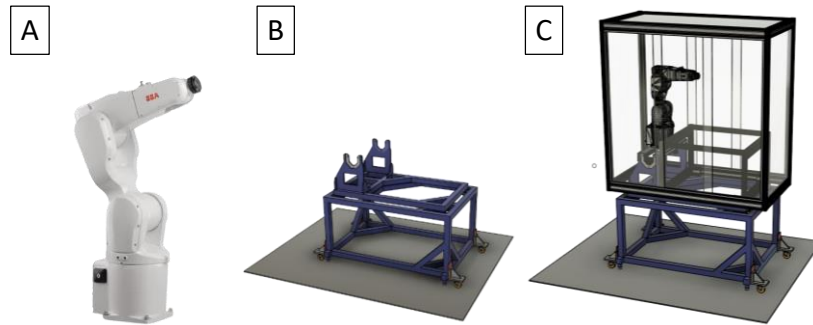


Figure 2-8 : (A) Bras articulé, (B) Châssis principal à roulettes, (C) Châssis secondaire du lit de particules et bras articulé fixés sur le châssis principal, et boîte de protection en plexiglas.

Le châssis secondaire a pour mission de contenir le dispositif du lit de particules (voir *Figure 2-9*). C'est donc en son sein qu'est installé le mécanisme d'élévation du lit de particules, avec les vis sans fin et le moteur pas à pas. A l'extrémité de ce châssis, la machine CNC est fixée juste au-dessus du lit de particules dont elle pourra par la suite parcourir la surface.

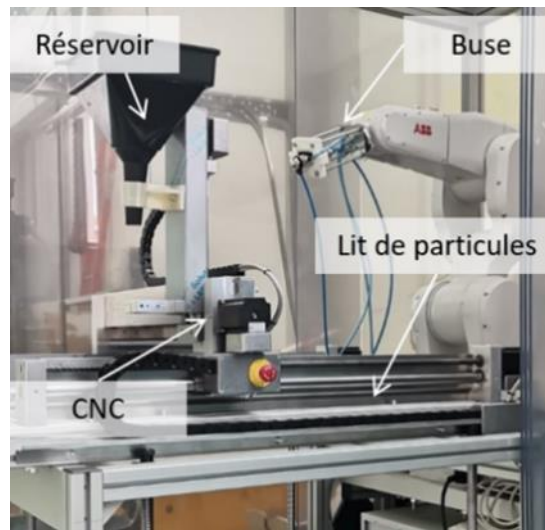


Figure 2-9 : Photo de l'imprimante au laboratoire

Comme abordé précédemment, la machine CNC est agrémentée du rouleau de compaction, monté sur des roulements à billes. Le réservoir de poudre, comprenant également le tube d'évacuation et l'électrovalve qui permet de fermer/ouvrir l'extrémité du réservoir, sont fixés sur l'axe Z de la machine CNC.

Pour des questions de sécurité, et notamment limiter la dispersion de la poudre dans le laboratoire, l'imprimante a été isolée par une boîte de plexiglas. Il s'agit d'une boîte supportée par des profilés en aluminium et des vitres de plexiglass. L'utilisation de l'imprimante se fait donc en sécurité, même si les EPI (masque, gants, lunettes) restent nécessaires.

3. MISE EN SERVICE DE L'IMPRIMANTE

3.1. CONNECTIQUE DES ELEMENTS DE L'IMPRIMANTE

L'imprimante dispose de plusieurs éléments qui doivent communiquer entre eux pour permettre d'automatiser le processus d'impression. Cependant, il a été nécessaire d'utiliser une interface commune pour permettre d'activer automatiquement un élément de l'imprimante, une fois que le précédent a fini sa tâche. En effet, la communication des différents éléments se complexifie car ils ont des langages de programmation différents.

La CNC (Computer Numerical Control) est commandée via son logiciel pilote WinPC (en langage Gcode), ce qui permet de définir une trajectoire et une vitesse que suivra le réservoir de poudre pour déposer celle-ci au niveau de la zone à imprimer. D'autre part, le bras articulé utilise le langage RAPID et est piloté directement depuis le FlexPendant (manette de contrôle en direct du bras articulé). Enfin, les autres éléments tels que le lit de particules et l'électrovalves sont directement commandés par une carte Arduino. La *Figure 3-1* illustre la communication et le design des parties mécaniques, électronique et software

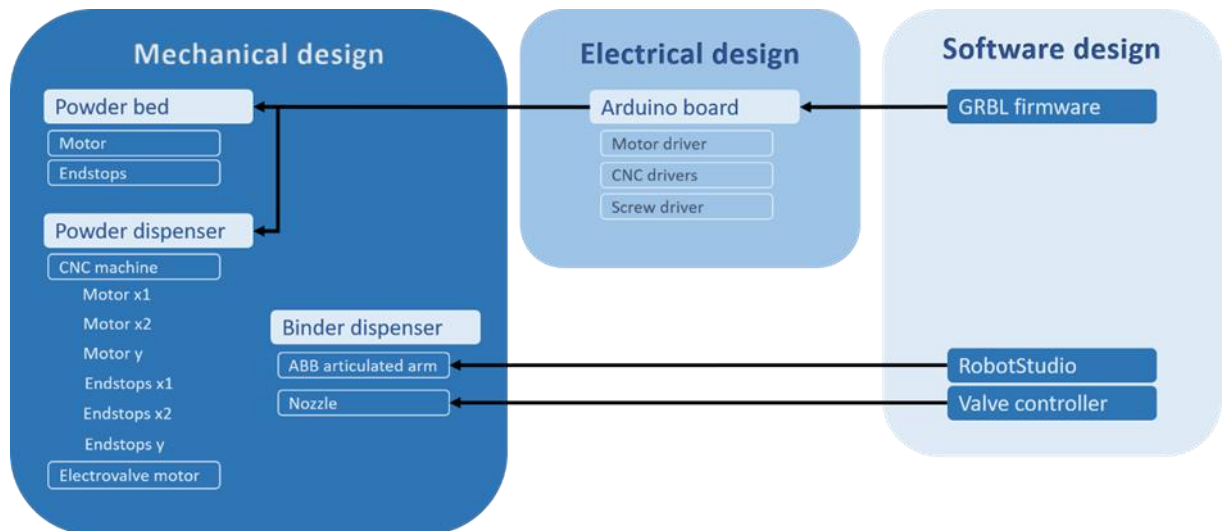


Figure 3-1 : Schéma de fonction des unités mécanique, électrique et logicielle de l'imprimante

La carte Arduino est agrémentée d'une Ramp Shield 1.4 qui permet un pilotage plus simple, notamment grâce au logiciel GRBL. Sur une même interface, nous pouvons alors jouer sur la hauteur du lit, la position de la machine CNC et l'ouverture du réservoir, notamment grâce au branchement de l'axe z de la CNC sur le moteur du lit de particules. Le détail de la connectique sous-jacente est donné en annexe.

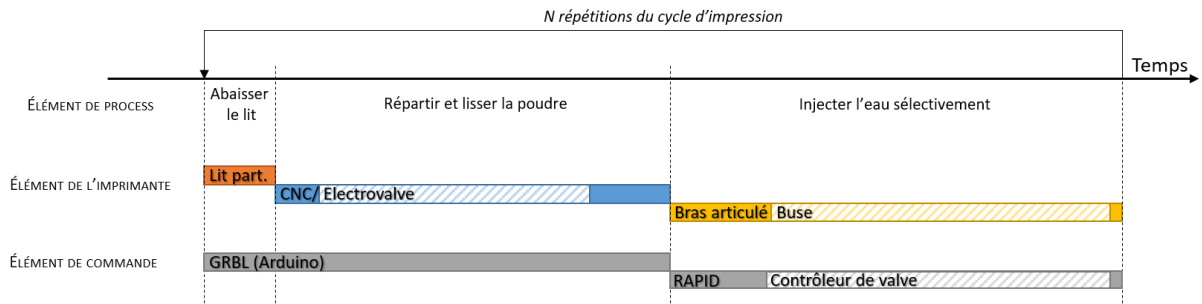


Figure 3-2 : Diagramme de coordination des différents éléments de l'impression pour un cycle de N couches

Par conséquent, le bras articulé et l'injection de fluide par la buse sont à contrôler indépendamment du logiciel GRBL. Pour faciliter l'utilisation du robot, il est possible de lui envoyer le fichier de la pièce à imprimer (qui constitue la trajectoire de la buse pour chaque couche) et d'imposer un délai entre chaque couche pour laisser le temps à la machine CNC de déposer la poudre, la lisser et de retourner à l'extrémité du lit pour ne pas gêner le mouvement du bras. De fait, pour réaliser une impression, l'opérateur devra suivre les étapes suivantes (voir *Figure 3-2*) : abaisser le lit de particules de l'épaisseur d'une couche via GRBL (axe z), répartir la poudre avec la CNC et le rouleau via GRBL également (axes x et y), puis lancer la trajectoire du robot (Robot Studio ou FlexPendant) et activer la buse (Contrôleur de buse). Le délai minimum à imposer entre chaque couche au robot revient donc au temps correspondant à l'abaissement du lit en plus de celui nécessaire à la CNC pour l'étalement.

3.2. PROGRAMMATION D'UNE TRAJECTOIRE

Après le calibrage des six axes du robot, un programme dans la manette de commande permet d'établir les dimensions et la masse, donc l'inertie de la buse, ce qui évitera tout risque de collision et améliorera la précision du robot.

Le langage de programmation est le RAPID et est développé par ABB. Programmer la trajectoire du robot revient à lui indiquer à quelle position il doit se trouver et à quel moment, pour appliquer l'eau en surface de la poudre. Un programme type est donné en *Figure 3-3*. On lui indiquera également une position de retrait, d'où il ne gênera pas l'étalement de poudre sur le lit.

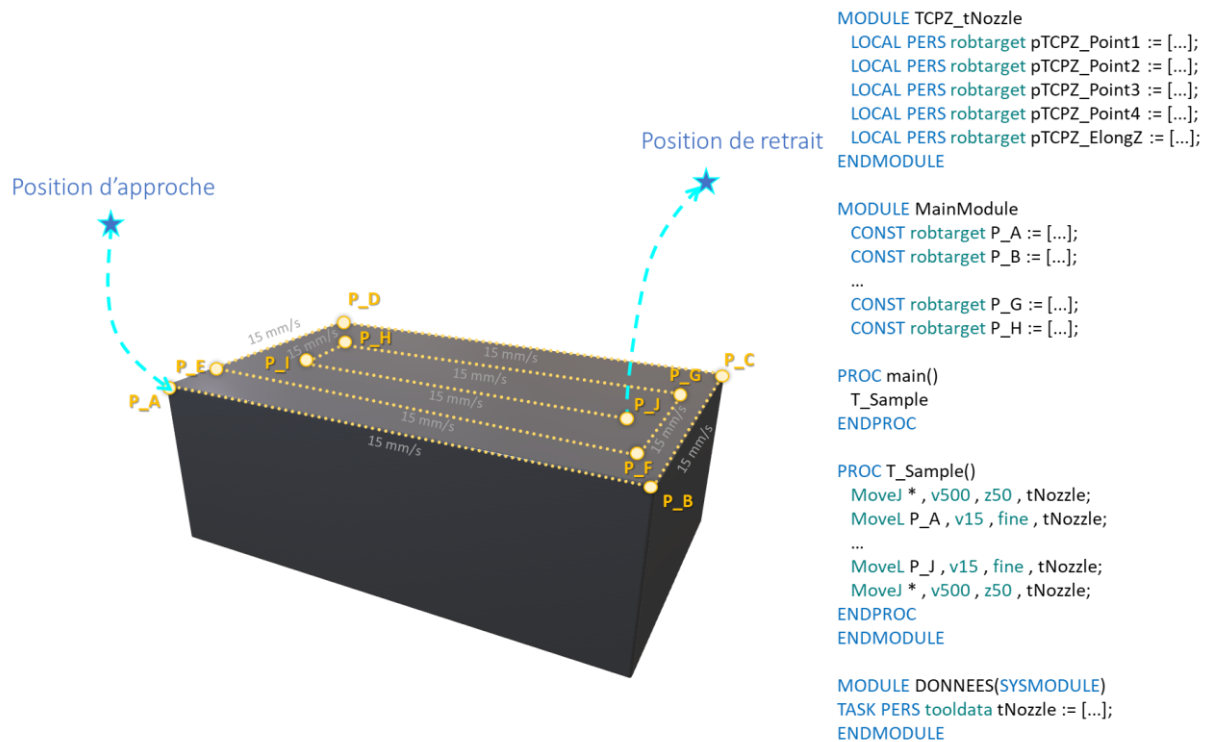


Figure 3-3 : Exemple de trajectoire rectangulaire en spirale et d'une programmation typique correspondante (Langage RAPID)

La programmation du robot peut s'effectuer de deux manières différentes. La première méthode consiste à lui apprendre chaque position, point par point, en le faisant se déplacer et lui demandant d'enregistrer cette position dans la trajectoire. Il est également possible d'utiliser un Slicer. Ces logiciels prennent en entrée le fichier (par exemple au format .stl) de la pièce préalablement modélisée via CAO et retourne un programme au format .gcode que l'on pourra transmettre au robot et à la CNC.

3.3. PREUVE DE CONCEPT ET PREMIERE IMPRESSION

Maintenant, on peut se demander quelle sera la trajectoire suivie par le bras articulé et la buse. Prenons l'exemple d'une éprouvette cubique de 4 cm de côté. Il est possible de la remplir en effectuant des aller-retours entre les deux extrémités sur toute la largeur souhaitée, ou encore de suivre une spirale de l'extérieur vers l'intérieur par exemple. Le choix de la trajectoire en spirale (voir Figure 3-4) peut être judicieux car la première rangée de gouttes déposée sur la poudre est souvent plus nette et précise. Elles ne connaissent pas l'influence de précédentes gouttes qui pourraient altérer la manière avec laquelle l'eau interagit avec le milieu poreux.

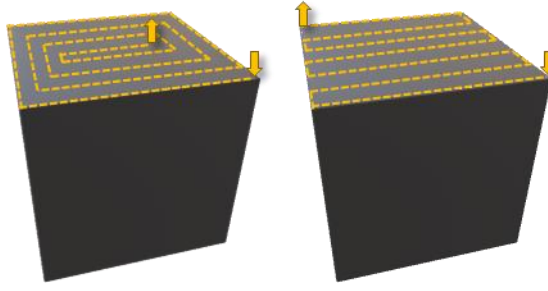


Figure 3-4 : Exemple de choix de trajectoires pour l'obtention d'un cube

La distance entre deux rangées de gouttes est un paramètre important. Nous souhaitons avoir une liaison pour toute la surface de la poudre, mais il s'agit de faire le plus de distance possible entre les trajectoires de sorte à limiter le temps écoulé par la buse pour l'injection. Cette distance caractéristique est appelée diamètre d'étalement car elle correspond à la surface qu'est capable de couvrir une goutte en diffusant dans la poudre. La valeur du diamètre d'étalement varie naturellement pour chaque formulation car elle dépend de nombreux paramètres physiques de la poudre et du fluide, tels que l'angle de mouillage ou la compacité de la poudre. La hauteur et la vitesse de chute de la goutte est également à maîtriser car la surface de la poudre est fragile et une chute trop importante l'affectera en creusant un cratère au niveau de l'impact.

La première impression qui a été réalisée pour débiter le projet a été effectuée pour une poudre réactive composée de CEM1 et de sable (Sable de Fontainebleau) à la proportion 1:3. Les couches déposées font 3mm d'épaisseur et la buse injecte des gouttes d'une masse de 15mg à une fréquence de 1.8 gouttes par seconde. Le bras articulé parcourt la surface de la poudre à la vitesse de 10mm/s pour déposer 4.61g d'eau dans une couche de poudre contenant 7.81g de ciment, ce qui implique que le ratio E/C est de 0.6.



Figure 3-5 : Photo du décollement de la première couche du premier cube imprimé en raison d'une grande adhérence au lit de particules.

Cette première expérience, la *Figure 3-5* en montre la photo, a eu pour but de faire fonctionner pour la première fois l'imprimante construite. Plusieurs conclusions sont à tirer, et la première concernant le processus d'impression. La plaque d'acier doit être protégée de la poudre réactive, sans quoi la pièce reste collée au support. Nous déposerons dorénavant toujours une couche de

sable en début d'impression, qui sera compactée de la même manière que toutes les autres couches (action du rouleau de compaction).



Figure 3-6 : Photos du premier cube imprimé

Ensuite, la forme de la pièce. Nous souhaitions imprimer un cube, mais nous obtenons une pyramide tronquée : la base dépasse les 8 cm de côté (voir *Figure 3-6*), 1.6 fois plus volumineuse que la pièce désirée à l'origine. Beaucoup de questions se posent alors, comme comment confiner l'eau aux limites de la géométrie en cours d'impression, et contrôler la qualité de l'hydratation du ciment, dont le ratio E/C diminue. Comment modifier les paramètres d'impression pour obtenir un cube précis ?

Dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons particulièrement au phénomène physique principal sur lequel repose l'impression 3D sur lit de poudre par liaison sélective. La pénétration d'un liquide dans un milieu poreux, qui plus est déformable, est un phénomène pas encore tout à fait maîtrisé.

Nous avons choisi de mener deux axes de recherche, concernant d'une part l'étude de la pénétration de l'eau dans le milieu poreux, et d'une autre part de l'étude de l'étalement de goutte d'eau à la surface d'échantillon de poudre. Ces recherches seront appliquées à l'impression 3D sur lit de poudre, ce qui permettra par la suite de modifier les paramètres d'impression dans le but d'améliorer la précision des impressions.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Roux, K. Kuzmenko, N. Roussel, R. Mesnil, et A. Feraille, « Life cycle assessment of a concrete 3D printing process », *Int J Life Cycle Assess*, vol. 28, n° 1, p. 1-15, janv. 2023, doi: 10.1007/s11367-022-02111-3.
- [2] R. A. Buswell, W. R. Leal De Silva, S. Z. Jones, et J. Dirrenberger, « 3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research », *Cement and Concrete Research*, vol. 112, p. 37-49, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.05.006.
- [3] S. Lim, R. A. Buswell, T. T. Le, S. A. Austin, A. G. F. Gibb, et T. Thorpe, « Developments in construction-scale additive manufacturing processes », *Automation in Construction*, vol. 21, p. 262-268, janv. 2012, doi: 10.1016/j.autcon.2011.06.010.
- [4] S. Lim, R. A. Buswell, P. J. Valentine, D. Piker, S. A. Austin, et X. De Kestelier, « Modelling curved-layered printing paths for fabricating large-scale construction components », *Additive Manufacturing*, vol. 12, p. 216-230, oct. 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.06.004.
- [5] Dini, « 3D Printing Technology ». Consulté le: 13 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://d-shape.com/3d-printing/>
- [6] R. A. Buswell *et al.*, « A process classification framework for defining and describing Digital Fabrication with Concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 134, p. 106068, août 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106068.
- [7] A. Menges, B. Sheil, R. Glynn, et M. Skavara, *Fabricate 2017*. UCL Press, 2017. doi: 10.2307/j.ctt1n7qkg7.
- [8] D. Talke, K. Henke, et D. Weger, « Selective Cement Activation (SCA) – new possibilities for additive manufacturing in construction », 2019.
- [9] DFAB, « DFAB HOUSE – Building with robots and 3D printers ». Consulté le: 13 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://dfabhouse.ch/>
- [10] D. Lowke, D. Talke, D. Weger, C. Gehlen, C. Ostertag, et R. Rael, « Particle bed 3D printing by selective cement activation – Applications, material and process technology », *Cement and Concrete Research*, vol. 134, p. 106077, août 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106077.
- [11] A. Benamara, A. Pierre, A. Kaci, et Y. Melinge, « 3D Printing of a Cement-Based Mortar in a Complex Fluid Suspension: Analytical Modeling and Experimental Tests », in *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*, vol. 28, F. P. Bos, S. S. Lucas, R. J. M. Wolfs, et T. A. M. Salet, Éd., in RILEM Bookseries, vol. 28., Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 768-777. doi: 10.1007/978-3-030-49916-7_76.
- [12] D. Lowke *et al.*, « Particle bed 3D printing by selective cement activation – Applications, material and process technology », *Cement and Concrete Research*, vol. 134, p. 106077, août 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106077.
- [13] M. Xia et J. Sanjayan, « Method of formulating geopolymers for 3D printing for construction applications », *Materials & Design*, vol. 110, p. 382-390, nov. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.136.
- [14] D. Lowke *et al.*, « Material-process interactions in particle bed 3D printing and the underlying physics », *Cement and Concrete Research*, vol. 156, p. 106748, juin 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106748.
- [15] P. Shakor, J. Sanjayan, A. Nazari, et S. Nejadi, « Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing », *Construction and Building Materials*, vol. 138, p. 398-409, mai 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.037.
- [16] V. N. Nerella, S. Hempel, et V. Mechtcherine, « Effects of layer-interface properties on mechanical performance of concrete elements produced by extrusion-based 3D-printing », *Construction and Building Materials*, vol. 205, p. 586-601, avr. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.235.
- [17] E. Keita, H. Bessaies-Bey, W. Zuo, P. Belin, et N. Roussel, « Weak bond strength between successive layers in extrusion-based additive manufacturing: measurement and physical

- origin », *Cement and Concrete Research*, vol. 123, p. 105787, sept. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105787.
- [18] D. Weger, D. Lowke, C. Gehlen, D. Talke, et K. Henke, « ADDITIVE MANUFACTURING OF CONCRETE ELEMENTS USING SELECTIVE CEMENT PASTE INTRUSION – EFFECT OF LAYER ORIENTATION ON STRENGTH AND DURABILITY », p. 3, 2018.
- [19] P. Feng, X. Meng, J.-F. Chen, et L. Ye, « Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders », *Construction and Building Materials*, vol. 93, p. 486-497, sept. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.132.
- [20] C. H. Tai, S. S. Hsiau, et C. A. Kruelle, « Density segregation in a vertically vibrated granular bed », *Powder Technology*, vol. 204, n° 2-3, p. 255-262, déc. 2010, doi: 10.1016/j.powtec.2010.08.010.
- [21] Y.-Y. Liu, D.-L. Zhang, B.-B. Dai, J. Su, Y. Li, et A. T. Yeung, « Experimental study on vertical stress distribution underneath granular silos », *Powder Technology*, vol. 381, p. 601-610, mars 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2020.11.066.
- [22] S. Zhang et X. Wang, « Effect of vibration parameters and wall friction on the mixing characteristics of binary particles in a vertical vibrating container subject to cohesive forces », *Powder Technology*, vol. 413, p. 118078, janv. 2023, doi: 10.1016/j.powtec.2022.118078.
- [23] Y. Lei, Q. Ma, et Q. Shi, « Side-wall pressure distribution of cylindrical granular containers with flat bottom », *Powder Technology*, vol. 353, p. 57-63, juill. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.05.003.
- [24] K. Ahmad et I. J. Smalley, « Observation of particle segregation in vibrated granular systems », *Powder Technology*, vol. 8, n° 1-2, p. 69-75, août 1973, doi: 10.1016/0032-5910(73)80064-6.
- [25] H. Tan, « Three-dimensional simulation of micrometer-sized droplet impact and penetration into the powder bed », *Chemical Engineering Science*, vol. 153, p. 93-107, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.07.015.
- [26] T. Colton et N. B. Crane, « Influence of droplet velocity, spacing, and inter-arrival time on line formation and saturation in binder jet additive manufacturing », *Additive Manufacturing*, vol. 37, p. 101711, janv. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2020.101711.
- [27] S. Beitz, R. Uerlich, T. Bokelmann, A. Diener, T. Vietor, et A. Kwade, « Influence of Powder Deposition on Powder Bed and Specimen Properties », *Materials*, vol. 12, n° 2, p. 297, janv. 2019, doi: 10.3390/ma12020297.
- [28] I. Mai, F. Herding, et D. Lowke, « Effect of Grain Size and Layer Thickness on Hardened State Properties in Selective Cement Activation », *ce papers*, vol. 6, n° 6, p. 735-741, déc. 2023, doi: 10.1002/cepa.2816.
- [29] E. J. R. Parteli et T. Pöschel, « Particle-based simulation of powder application in additive manufacturing », *Powder Technology*, vol. 288, p. 96-102, janv. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.10.035.
- [30] A. Budding et T. H. J. Vaneker, « New Strategies for Powder Compaction in Powder-based Rapid Prototyping Techniques », *Procedia CIRP*, vol. 6, p. 527-532, 2013, doi: 10.1016/j.procir.2013.03.100.

ANNEXE A : DEROULEMENT D'UNE IMPRESSION EN IMAGE

L'impression consiste à déposer successivement des couches de poudre. Nous cherchons en effet à avoir le lit de particules le plus régulier et homogène possible. Sur la *Figure A-1*, nous pouvons voir l'action combinée du dépôt de poudre du réservoir et le rouleau, accroché à la CNC qui tasse la poudre et retire l'excédent.



Figure A-1 : Dépôt d'une nouvelle couche de poudre sur une précédente (test avec du sable uniquement)

La *Figure A2* illustre le dépôt de gouttes par la buse fixée sur le bras articulé. Dans ce cas, la trajectoire suivie par buse est un cube de 4 cm de côté et le remplissage s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur en spirale. Nous pouvons voir que le pourtour de l'impression est assez net, notamment grâce au contrôle de la compacité du lit de particules, qui est bien lisse et bien compacté, mais également par l'ajout d'éther de cellulose qui confine la diffusion de l'eau au niveau de l'impact avec le lit de particules.



Figure A2 : Injection sélective du liant sur la nouvelle couche de poudre - Trajectoire en spirale (Test formulation avec éther de cellulose)

La succession des différentes couches est visible sur la *Figure A3*. Il peut être surprenant d'utiliser autant de poudre pour l'impression de trois cubes de 4 cm de côté, pourtant, il faut nécessairement que l'eau puisse traverser autant de poudre que nécessaire. Le reste de la poudre pourra être réutilisé par la suite.



Figure A3 : Aspect de l'impression après le dépôt de plusieurs couches (Test formulation mortier classique)

ANNEXE B : CONNECTIQUE ET LOGICIELS

Les éléments de l'imprimante présentés en *Figure B* sont divisés en deux sections électriques indépendantes, regroupant d'une part les connexions associées à la machine CNC et d'autre part l'unité chargée de la montée ou de la baisse du lit de particules. Une troisième section a été ajoutée pour indiquer comment brancher un moteur pour l'installation d'une vis d'Archimède. Cette vis sans fin, installée dans le réservoir de poudre permettrait d'améliorer l'écoulement de la poudre depuis le lit de particules.

Pour commencer par la machine CNC, elle regroupe trois moteurs pas à pas Nema 23 pour effectuer les mouvements selon les axes x1, x2 et y de la CNC. Pour les faire fonctionner, une alimentation JT-RD6006-NT délivre un courant de sortie de 6.6 A pour 60V. Trois drivers DM432C délivrant jusqu'à 3.2A, un pour chaque moteur, ont pour but de les piloter par le biais d'une carte Arduino.

Pour permettre une utilisation sans risque de la machine, quatre moteurs pas à pas sont fixés sur les extrémités des trois axes de la CNC. Ils sont directement alimentés par la Rampe Shield 1.4. Cette dernière alimente et pilote également l'ouverture du réservoir.

Concernant le lit de particules, un moteur pas à pas de chez Sanyo Denki, délivre 100V et 6A. Il a été choisi par ce qu'il peut fournir le couple de 5.3 Nm requis pour élever le lit de particules.

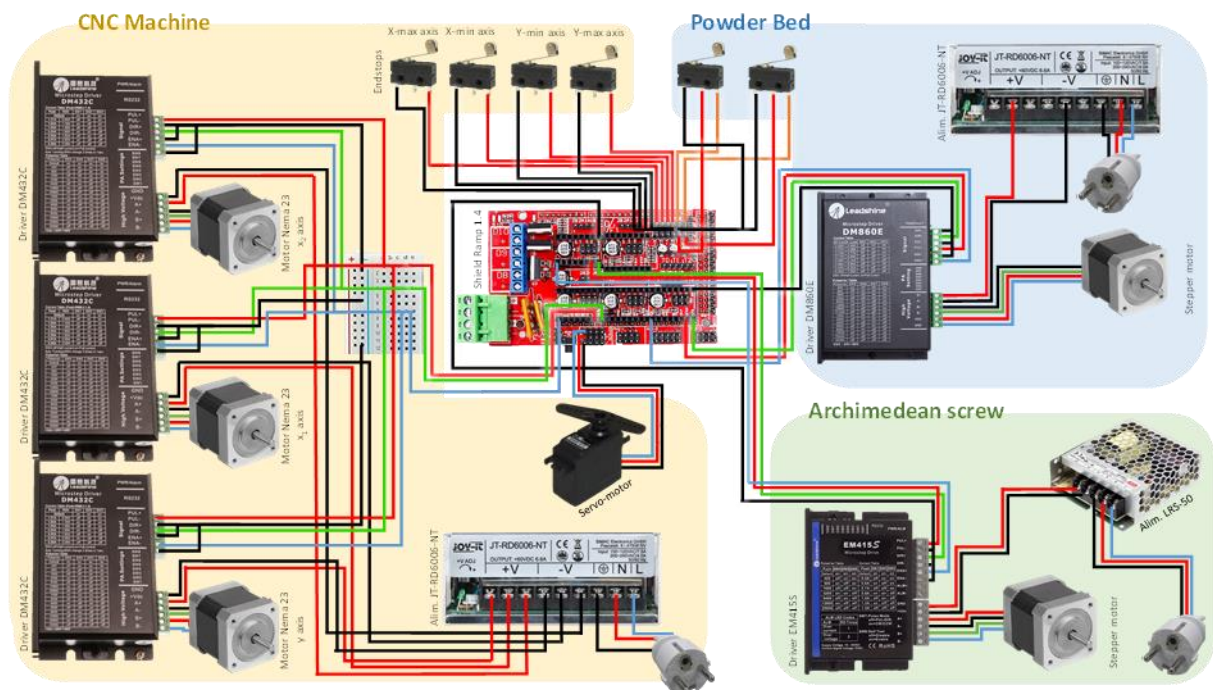


Figure B : Schéma de connexion des éléments de l'imprimante

ANNEXE C : EXEMPLE D'IMPRESSION AVEC DU PLÂTRE POUR LE DEPOT DE MATERIAUX A CHANGEMENT DE PHASE

Nous avons eu l'occasion d'expérimenter le dispositif d'impression pour imprimer du plâtre. La Figure C atteste de la faisabilité de l'impression. Pourtant, il a fallu adapter le processus, notamment au niveau de la quantité d'eau déposée car le plâtre a un tau d'hydratation supérieur à celui du mortier.

Par ailleurs, la formulation qui a été testée ne contient que du plâtre, or l'action du sable dans la formulation permet notamment de faciliter la mise en œuvre du lit de poudre. Nous avons par conséquent remarqué que le lit de poudre est inhomogène sur les premières couches, et à tendance à former des paquets. Pour les couches suivantes, l'épaisseur de plâtre est suffisante pour permettre d'obtenir un lit de poudre plus satisfaisant comme celui illustré ici.

L'impression finalement obtenue est assez irrégulière mais nous pouvons tout de même reconnaître le cube attendu. D'autres études complémentaires seraient nécessaires pour obtenir une meilleure impression, notamment au niveau du dépôt de gouttes, car l'eau diffuse très peu dans ce matériau, ainsi que sur la qualité du lit de particules.



Figure C : Essai d'impression sur du plâtre

Chapitre 4 : Etude de la pénétration de l'eau dans un matériau granulaire

TABLE DES MATIERES

Table des Figures.....	117
Introduction.....	120
1. Etude de la cinétique de propagation du front d'imbibition.....	121
1.1. Cas de la calcite, imbibée de bas en haut	121
1.1.1. Suivi par analyse d'images.....	121
1.1.2. Allure du front d'imbibition	123
1.1.3. Suivi par IRM	124
1.1.4. Discussion.....	126
1.2. Imbibition par le bas des autres matériaux de référence.....	127
1.2.1. Observation visuelle des échantillons	127
1.2.2. Hauteur du front au cours du temps	129
1.3. Imbibition de haut en bas	134
1.3.1. Observation visuelle des échantillons avant et après imbibition.....	134
1.3.2. Suivi de la hauteur du front au cours du temps	136
1.3.3. Conclusions sur les essais d'imbibition par le haut :	138
2. Impact de la formation de fissures sur la cinétique de propagation du front	139
2.1. Cinétique de pénétration du front d'imbibition.....	139
2.2. Caractérisation des fissures obtenues en imbibant de haut en bas.....	140
2.3. Adéquation des cinétiques de pénétration au modèle de Washburn.....	141
3. Pouvoir saturant du front d'imbibition	144
3.1. Masse d'eau absorbée par les échantillons :	144
3.2. Saturation de l'échantillon de poudre.....	146
3.3. Saturation d'une couche selon sa hauteur dans l'échantillon.....	148
3.4. Scaling de la saturation pour la caractérisation des vitesses de diffusions	151
4. Conclusions sur la pénétration de l'eau dans une poudre et leur influence sur l'impression 3D sur lit de poudre.....	154
Bibliographie.....	156
Annexe : Exposition de toutes les photos du front d'imbibition des expériences par analyse d'images	157
Dans la calcite	157
Dans le métakaolin	161
Dans le ciment	163
Dans le sable.....	167

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Photos des échantillons suivis, avant et après imbibition. Calcite, imbibée par le bas, Analyse d'images.....	122
Figure 1-2 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite, imbibée par le bas.	122
Figure 1-3 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite, imbibée par le bas, échelle log.	123
Figure 1-4 : Exemples de lignes de fronts irrégulières pour des formulations à base (A) Calcite, (B) ciment, (C) sable et (D) métakaolin.	123
Figure 1-5 : Schéma de l'effet de paroi dans le cadre d'un empilement granulaire	124
Figure 1-6 : Mapping en amplitude de la répartition de l'eau dans l'échantillon de calcite. Superposition de profils.....	125
Figure 1-7 : Evolution de la hauteur du front d'imbibition au cours du temps. Calcite, imbibée par le bas, IRM.....	126
Figure 1-8 : Superposition des hauteurs mesurées par analyse d'images ou par IRM. Calcite, imbibée par le bas.....	127
Figure 1-9 : Photos des échantillons avant-après imbibition. Ciment, imbibés par le bas... 128	
Figure 1-10 : Photo des échantillons avant et après imbibition. Métakaolin, Imbibition par le bas.	128
Figure 1-11 : Photo des échantillons avant et après imbibition. Sable, Imbibition par le bas.	129
Figure 1-12 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite et ciment, imbibés par le bas. Comparaison avec l'essai de calcite par le bas observé à l'IRM	130
Figure 1-13 : Cartographie en amplitude de la répartition de l'eau dans la zone de l'échantillon de métakaolin. Superposition de profils, échelle de temps à droite (en secondes)	130
Figure 1-14 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Métakaolin, imbibés par le bas, échelle logarithmique.....	131
Figure 1-15 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Sable, imbibé par le bas.....	132
Figure 1-16 : Synthèse des hauteurs mesurées pour tous les matériaux, par analyse d'image et IRM. Imbibés par le bas.	132
Figure 1-17 : Photo des échantillons avant et après imbibition. Calcite et Ciment, imbibés par le haut.	135
Figure 1-18 : Imbibition de l'échantillon Ciment_φ51_D.....	136
Figure 1-19 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Ciment, imbibés par le haut, (A) Echelle linéaire, (B) Echelle logarithmique.....	136

Figure 1-20 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite (A) et ciment (B). Imbibés par le haut.	137
Figure 1-21 : Cartographie en amplitude de la répartition en eau obtenues par IRM. Calcite, imbibés par le haut.....	137
Figure 1-22 : Comparaison des hauteurs mesurées par analyse d'images et IRM. Calcite, imbibés par le haut.....	138
Figure 2-1 : Comparatif des cinétiques de progression du front par analyse d'images et IRM. Comparaison selon le sens de pénétration, (A) Calcite, (B) Ciment, échelle linéaire.	139
Figure 2-2 : Epaisseur de la fissure selon sa hauteur d'apparition. Calcite et ciment, imbibés par le haut.	140
Figure 2-3 : Comparatif des hauteurs mesurées par IRM, par le haut et le bas.....	141
Figure 2-4 : Comparaison des hauteurs expérimentales aux hauteurs attendues par le modèle de Washburn. (A) Calcite, (B) ciment.	142
Figure 2-5 : Evolution du coefficient de diffusion selon la compacité des échantillons. (A) calcite et ciment, (B) métakaolin et (C) sable.....	142
Figure 2-6 : Comparaison des hauteurs expérimentales aux hauteurs attendues par le modèle linéaire. (A) Calcite, (B) ciment.	143
Figure 3-1 : Quantité d'eau imbibée au cours du temps. Calcite et métakaolin, imbibés par le bas,	144
Figure 3-2 : Aires sous profils dans la zone de l'échantillon. Calcite, imbibée par le haut, échelle linéaire (A) et logarithmique (B).....	145
Figure 3-3 : Cinétiques d'évolution de l'aire sous profils. Calcite et Métakaolin, imbibés par le bas et le haut, IRM.....	146
Figure 3-4 : Schéma d'une cartographie type illustrant le passage d'un front saturant.....	146
Figure 3-5 : Cartographie dans la zone de l'échantillon de calcite. Imbibés par le bas (A) et le haut (B,C), IRM.	147
Figure 3-6 : Cartographie dans la zone de l'échantillon de métakaolin. Imbibé par le bas, IRM.	148
Figure 3-7 : Evolution de la cinétique de saturation d'une couche selon sa hauteur dans l'échantion. Calcite, (A) imbibée par le bas , (B,C) imbibée par le haut, IRM.	149
.Figure 3-8 : Evolution de la cinétique de saturation d'une couche selon sa hauteur dans l'échantillon. Métakaolin, imbibé par le bas, IRM.	150
Figure 3-9 : Evolution du temps nécessaire pour saturer une couche à 85% selon sa hauteur dans l'échantillon	150
Figure 3-10 Evolution de l'amplitude du signal selon z/t ou z/t des essais menés à l'IRM	152

Figure 3-11 : Evolution (A) du rapport z_t dans la calcite, et (B) du rapport z_t dans le métakaolin. Echantillons imbibés par le bas, IRM.....	152
Figure 3-12 : Evolution du rapport z_t dans la calcite imbibée par le haut. IRM.	153

INTRODUCTION

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, la précision des pièces imprimées par liaison sélective de poudre est directement reliée à notre capacité à contrôler la présence d'eau dans la poudre. Cependant, le phénomène d'imbibition d'une poudre cimentaire est complexe et dépend d'un nombre important de paramètres, directement reliés aux propriétés physico-chimiques de la poudre et du liquide injecté.

Historiquement, le modèle de Washburn[1] décrit en Bibliographie aborde le fait que la hauteur de pénétration de l'eau dans le milieu poreux suit une loi pour laquelle la hauteur imbibée évolue proportionnellement à une racine carrée du temps. Ce modèle est largement utilisé aujourd'hui pour décrire les phénomènes où un liquide traverse un réseau de pores non déformable. Cependant, les poudres cimentaires sont des matériaux complexes et leur microstructure évolue dans le temps avec l'hydratation du liant. Des études récentes remettent en question la validité du modèle de Washburn pour les premiers moments de l'imbibition, comme l'ont montré Mai et al [2], dont le modèle décrit une imbibition linéaire.

Pour s'assurer du régime de pénétration de l'eau dans les poudres imprimables par liaison sélective, des matériaux modèles sont choisis pour simplifier l'étude. Les essais sont menés dans le but de mieux comprendre le phénomène de pénétration en une dimension et pour permettre de définir les paramètres d'influence qui permettront par la suite de contrôler la présence d'eau dans la poudre. Ces essais ont été réalisés par le bas pour s'assurer de la correspondance au modèle de Washburn, puis par le haut pour simuler ce qui se passe dans l'imprimante. Le suivi de la pénétration est d'abord effectué par analyse d'images, ce qui correspond à la manière usuelle choisie pour suivre la hauteur du front d'imbibition au cours du temps. Ensuite, nous avons choisi de croiser ces résultats avec un suivi par Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) qui permet notamment de s'affranchir des effets de bords de manière non invasive, auxquels est particulièrement sensible la méthode par analyse d'images, car l'IRM mesure la présence d'eau dans l'échantillon découpé en couches et permet de suivre la hauteur d'eau dans tout l'échantillon.

L'étude a été pensée de sorte à privilégier la pénétration dans la direction verticale, notamment grâce au protocole de compaction des échantillons. Les conclusions apportées permettront de clarifier les points sur lesquels il sera possible de jouer lors de l'impression en comprenant mieux les mécanismes de diffusion de l'eau en profondeur dans le lit de poudre. Plusieurs paramètres expérimentaux sont étudiés au cours de ce chapitre, tels que la compacité de la poudre, le sens d'imbibition ou l'impact de la nature du matériau. Nous étudierons l'influence de ces paramètres sur la hauteur de pénétration de l'eau dans la poudre et la cinétique de diffusion pour différents matériaux modèles.

1. ETUDE DE LA CINETIQUE DE PROPAGATION DU FRONT D'IMBIBITION

Les essais d'imbibition menés de bas en haut sont menés sur quatre matériaux qui forment une sélection permettant d'abord de simplifier le comportement d'une poudre de ciment par une poudre de calcite, non réactive en présence d'eau, mais également de métakaolin, qui se compacte moins bien ou de sable qui constitue l'archétype d'un réseau poreux indéformable et ultra perméable.

Cette première section a pour vocation de s'assurer que le front progresse dans la poudre imprimable selon une racine du temps, car cela permettra de valider l'adéquation du modèle de Washburn. Cette étape, effectuée sur les quatre matériaux de l'étude, permettra de s'assurer du comportement similaire du ciment et de la calcite.

Seuls les matériaux modèles, la calcite et le métakaolin ont pu faire l'objet d'un suivi par IRM. La comparaison des cinétiques de progression du front, mesurée sur toute la profondeur de l'échantillon, avec les mesures obtenues par analyse d'images est néanmoins possible et donnera des clefs pour comprendre comment les pores se remplissent après le passage du front.

Enfin, toutes les expériences menées par analyse d'images dans ce chapitre sont à retrouver en *Annexe*. Les hauteurs du front correspondantes, et les images des échantillons avant et après imbibition y sont également reportés.

1.1. CAS DE LA CALCITE, IMBIBEE DE BAS EN HAUT

Pour commencer l'imbibition est suivie par analyse d'images, c'est-à-dire que la cellule contenant l'échantillon est déposée dans un réservoir et l'imbibition est filmée avec une caméra comme décrit à la *Section XXX du Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes*.

1.1.1. Suivi par analyse d'images

Quatre échantillons de poudre de calcite ont été préparés pour atteindre les compacités que l'on supposera proches données en *Tableau 1*. Pourtant la *Figure 1-1* n'en montre que trois car l'échantillon Calcite_φ48_A a été écarté de l'étude : l'imbibition a démarré avec beaucoup de retard. Une poche d'air était coincée dans l'ensemble du support, pourtant percé à plusieurs reprises et à une hauteur proche de la surface inférieure de l'échantillon pour l'évacuation de l'air.

Matériau	Masse (g)	Hauteur échantillon (cm)	Compacité ϕ (%)
Calcite_φ45	24.84	55	45
Calcite_φ47	24.89	53	47
Calcite_φ48_A	24.88	52	48
Calcite_φ48_B	24.89	52	48

Tableau 1 : Références des échantillons de calcite, suivi par Fiji, imbibition par le bas

Les échantillons Calcite_φ45 et Calcite_φ47 ont été compactés sur une couche de sable qui permet surélever la surface de l'échantillon par laquelle entre l'eau. On peut alors observer les premiers millimètres de l'échantillon (et donc les premières secondes de l'imbibition), qui sont généralement masqués par le socle de la cellule et le papier filtre. Le sable est très perméable et l'échantillon de poudre en est isolé par un disque de papier filtre qui n'affecte pas non plus la cinétique de pénétration. Les images de toutes les expériences abordées sont données en *Annexe*.

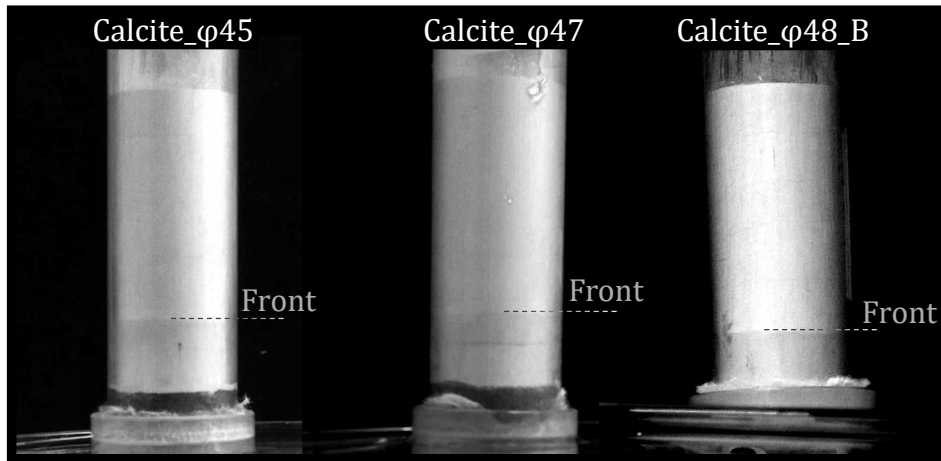


Figure 1-1 : Photos des échantillons suivis, avant et après imbibition. Calcite, imbibée par le bas, Analyse d'images.

La hauteur du front d'imbibition pour les trois essais est représentée au cours du temps dans la *Figure 1-2*. On remarque d'abord une bonne répétabilité des mesures pour les trois compacités testées de 45% à 48%. Au début de l'imbibition, la pente est plus importante et donc la cinétique de pénétration est grande. Elle ralentie ensuite lorsque le front entre plus en profondeur dans l'échantillon.

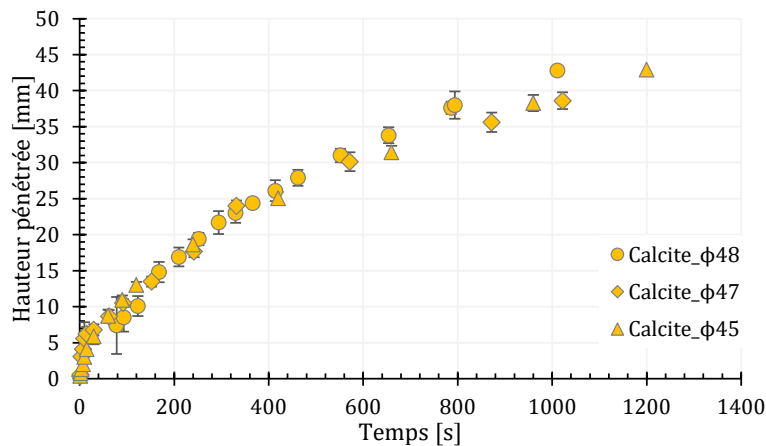


Figure 1-2 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite, imbibée par le bas.

Etudier la hauteur du front au cours du temps en échelle logarithmique permet de se rendre compte de la correspondance des tendances expérimentales avec les modèles connus. La *Figure*

1-3 confirme que la pénétration de l'eau dans la calcite, imbibée de bas en haut, évolue proportionnellement à une racine du temps.

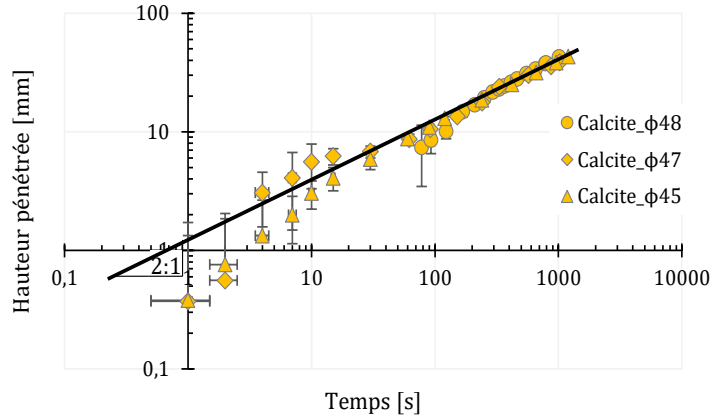


Figure 1-3 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite, imbibée par le bas, échelle log.

Si la corrélation du modèle de Washburn avec ces résultats est bonne en fin d'imbibition, il est clair que sous les dix premières secondes de l'imbibition, les points sont plus dispersés et la tendance apparaît moins claire. L'incertitude est plus importante aux premiers moments de l'imbibition car le front est plus facilement irrégulier.

1.1.2. Allure du front d'imbibition

Au cours des nombreuses expériences d'imbibition, nous avons pu observer une large diversité d'aspects de fronts. La Figure 1-4 illustre des fronts discontinus, de biais ou irréguliers. Ceux-ci compliquent l'analyse des images et rendent délicate l'estimation de la hauteur pénétrée. La même méthode d'analyse donnée en *Matériaux et Méthodes* a été utilisée pour tous les essais présentés dans ce mémoire pour uniformiser la mesure et pouvoir comparer les essais entre eux objectivement.

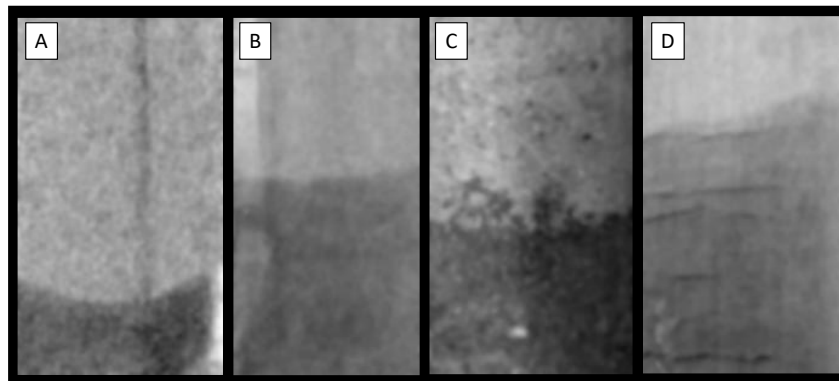


Figure 1-4 : Exemples de lignes de fronts irrégulières pour des formulations à base (A) Calcite, (B) ciment, (C) sable et (D) métakaolin.

De nombreuses raisons peuvent expliquer ces irrégularités, et les principales reposent sur la compaction de la poudre, son homogénéité et la formulation étudiée. Mais encore la force avec laquelle l'eau entre dans l'échantillon et l'homogénéité de sa répartition en début d'imbibition sont des facteurs clefs d'une imbibition homogène. Cependant, les fronts, même les plus irréguliers tendent à s'homogénéiser au fur et à mesure qu'ils progressent dans la profondeur de l'échantillon. En conséquence, l'incertitude sur la mesure de la hauteur du front est plus grande en début d'imbibition, qu'en fin et dépend des matériaux testés.

Par ailleurs, ces observations soulignent une faiblesse de l'observation par analyse d'images, car elle a été menée que sur un des côtés de la cellule et laisse de nombreuses questions ouvertes sur ce qui se passe au cœur de l'échantillon. D'autant plus pour les poudres, composées de grains pouvant être rugueux et de forme irrégulière, leur empilement le long des parois est plus faible qu'au centre de l'échantillon. Cette technique est ainsi particulièrement sensible aux effets de paroi (voir *Figure 1-5*). D'abord de par le processus de compaction, car la masse de compaction a 1 mm de diamètre de moins que la surface de l'échantillon afin de la laisser coulisser. De plus les empilements granulaires sont sujets à des forces de frictions prépondérantes, notamment en raison de leurs formes assez irrégulières et des forces d'ordre microscopiques en jeu pour des particules fines.

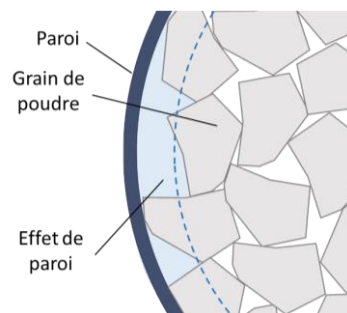


Figure 1-5 : Schéma de l'effet de paroi dans le cadre d'un empilement granulaire

L'eau peut donc aisément circuler en se faufilant le long des parois de la cellule car l'échantillon y est plus poreux. De plus, nous ne pouvons conclure sur la répartition dans l'échantillon complet. C'est pourtant cette information qu'il faut connaître pour obtenir une bonne hydratation du liant lors de l'impression et optimiser la forme.

Il a donc été nécessaire d'effectuer les mêmes expériences d'imbibition par une autre méthode qui permet de mieux comprendre les mécanismes de circulation de l'eau dans l'échantillon. L'IRM s'impose donc comme une excellente candidate car si elle perd en résolution temporelle, chaque mesure étant assez longue à réaliser, elle permet de précisément identifier la localisation et la quantité d'eau présente partout dans l'échantillon.

1.1.3. Suivi par IRM

Un seul échantillon de calcite a été étudié par IRM pour l'imbibition par le bas et ses caractéristiques sont données par le *Tableau 2*.

Matériau	Masse (g)	Hauteur échantillon (cm)	Compacité ϕ (%)
Calcite $\phi 48$	18.86	39	48

Tableau 2 : Caractéristiques de l'échantillon suivi par IRM. Calcite, imbibée par le bas.

La *Figure 1-6* représente la densité d'eau présente dans l'échantillon de calcite au cours du temps. Cette densité est en effet directement proportionnelle à l'amplitude du signal. 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. Sur la cartographie, le signal obtenu pour les positions négatives correspond à l'eau en surface, et celle contenue dans l'échantillon pour les positions positives. L'interface entre l'eau et l'échantillon est supposée immobile et toujours placée à 0 mm.

L'allure des profils obtenus, sont donnés en *Figure 1-6* et renseignent sur l'évolution de l'imbibition. On y distingue l'eau du réservoir pour les positions négatives, et la progression de l'eau dans l'échantillon pour les positions croissantes. Le premier profil obtenu à 69 s, ce qui est un temps assez long en regard des précédentes expériences, est le temps nécessaire à la mise en place de l'échantillon dans l'IRM, à l'injection de l'eau et à l'acquisition.

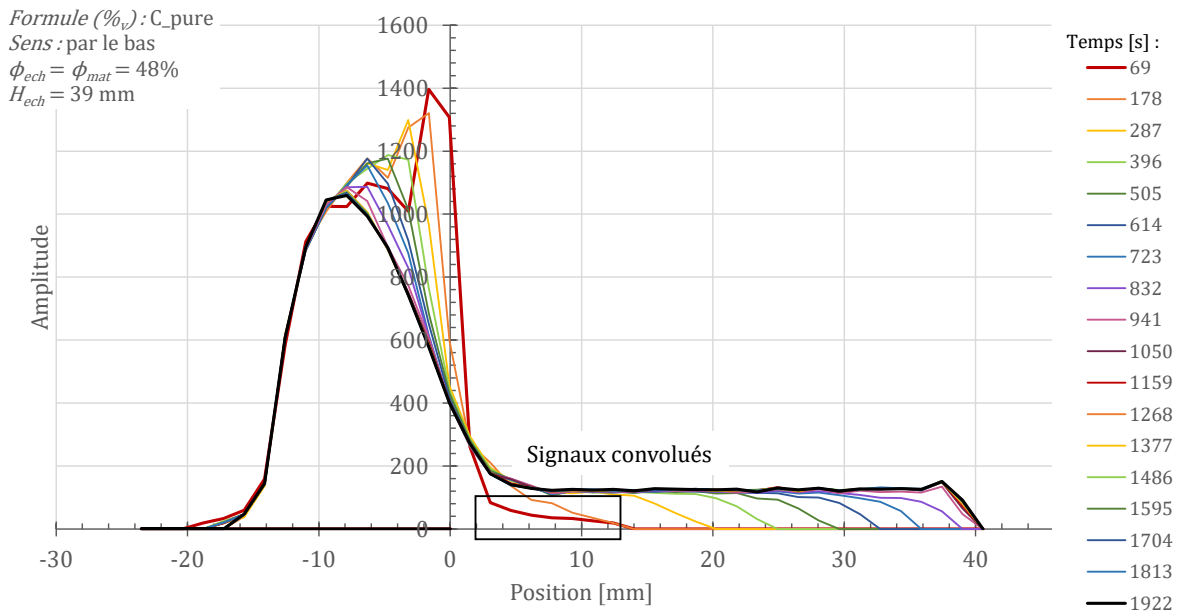


Figure 1-6 : Mapping en amplitude de la répartition de l'eau dans l'échantillon de calcite. Superposition de profils.

Le premier profil obtenu est représenté en rouge, tandis que le dernier, obtenu à 1922s, est en noir. Ce premier profil montre que le niveau d'eau dans le réservoir immerge les trois premiers millimètres de l'échantillon. En effet, l'amplitude dans cette n'atteint pas l'amplitude maximale

dans la calcite, car on ne distingue pas l'eau contenue dans le réservoir de celle dans la calcite pour cette couche. Nous remarquons aussi que depuis la mise en contact avec l'eau, du signal est mesuré de plus en plus profondément dans l'échantillon. A 941 s, et pour les prochaines acquisitions, les profils se superposent. Cela indique que le front d'imbibition a parcouru la totalité de l'échantillon (39mm) en 941s.

Le suivi de la hauteur du front est effectué par la méthode du dernier point d'amplitude non nulle et l'évolution de la propagation moyenne du front dans l'échantillon est donné par la *Figure 1-7*. Le front a effectivement atteint le fond du tube, représenté par le palier atteint par la hauteur du front au-dessus de 941s. La comparaison en échelle logarithmique avec une courbe de tendance de puissance 0.5 montre que le modèle de Washburn s'accorde aux mesures expérimentales.

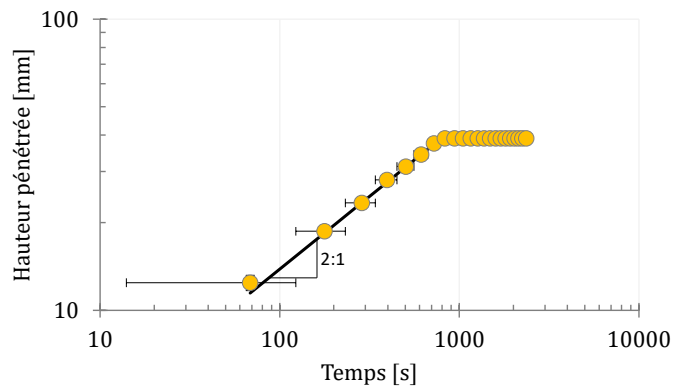


Figure 1-7 : Evolution de la hauteur du front d'imbibition au cours du temps. Calcite, imbibée par le bas, IRM

1.1.4. Discussion

Nous avons pu observer la progression du front dans des échantillons de calcite en l'imbibant par le bas en utilisant deux méthodes différentes. Les essais par analyse d'images comme par IRM montrent que le front progresse proportionnellement à une racine du temps et que les mesures sont répétables pour ces trois échantillons par analyse d'images. En comparant les mesures effectuées par les deux méthodes en *Figure 1-8*, nous pouvons constater que dans le cas de la calcite imbibée de bas en haut, les deux méthodes de suivi aboutissent à des résultats semblables.

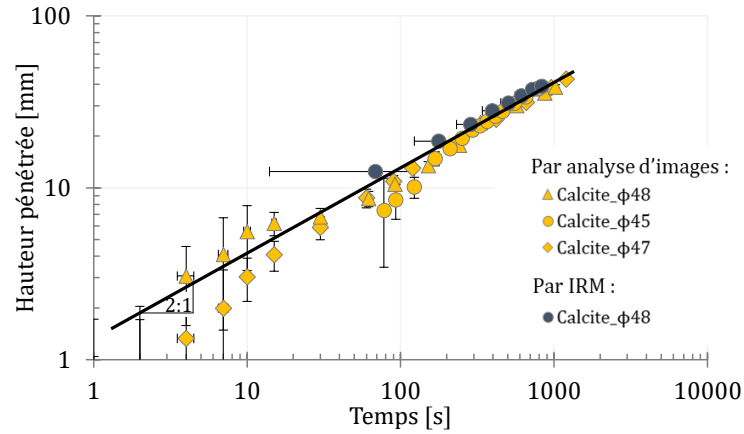


Figure 1-8 : Superposition des hauteurs mesurées par analyse d'images ou par Irm. Calcite, imbibée par le bas

La hauteur mesurée par Irm est pourtant légèrement au-dessus de celle mesurée par analyse d'images. Cet écart peut être attribué à la méthode choisie pour estimer la hauteur du front à partir des profils Irm par le dernier point d'amplitude non nul. On a effectivement vu en *Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes* que cette méthode surestime la hauteur mesurée par rapport à celle initialement proposée. L'observation en échelle logarithmique aligne également les tendances obtenues en racine du temps.

Dans les prochains résultats présentés, nous pourrons alors présenter simultanément les résultats obtenus par analyse d'image et par Irm pour les essais suivants.

1.2. IMBIBITION PAR LE BAS DES AUTRES MATERIAUX DE REFERENCE

Les propriétés des échantillons analysés sont données dans le *Tableau 3*. Les échantillons ont été compactés pour atteindre des valeurs assez élevées en regard de leur compacité maximum propres de sorte à éviter que la poudre s'affaisse lors de la mise en contact avec l'eau. Certains échantillons sont préparés en double de sorte à valider la répétabilité pour les essais par analyse d'images, qui sont plus faciles à réaliser que les essais à l'Irm. L'échantillon Métakaolin_φ19_B est surélevé d'une petite hauteur de sable pour surélever la zone où l'eau entre en contact avec l'échantillon et permet d'étudier également les premiers instants de l'imbibition.

Matériau	Suivi	Masse (g)	Hauteur échantillon (cm)	Compacité ϕ (%)
Sable_φ50	An. Images	26.17	52	50
Sable_φ49	An. Images	26.20	53	49
Sable_φ47	An. Images	21.88	47	47
Métakaolin_φ21	Irm	9.61	43	21
Métakaolin_φ 20	An. Images	10.99	56	20
Métakaolin_φ 19_A	An. Images	10.85	56	19
Métakaolin_φ 19_B	An. Images	9.10	47	19
Ciment_φ49	An. Images	24.88	51	49
Ciment_φ45	An. Images	24.89	55	45

Tableau 3 : Propriétés des échantillons étudiés par Analyse d'Images. Sable, métakaolin, ciment, imbibés par le bas.

1.2.1. Observation visuelle des échantillons

Une première observation visuelle des échantillons imbibés par le bas permet de s'assurer de l'allure du front d'imbibition et que le front progresse sans perturbation. Pour s'assurer de la cohérence de son comportement avec celui de la calcite, qui en représente le modèle simplifié, les essais sont d'abord menés sur deux échantillons de ciment. Les observations des échantillons ne présentent aucune hétérogénéité et la totalité de la poudre a été mouillée par le front d'imbibition, comme le montre la *Figure 1-9*, où chaque échantillon est présenté avant et après imbibition.

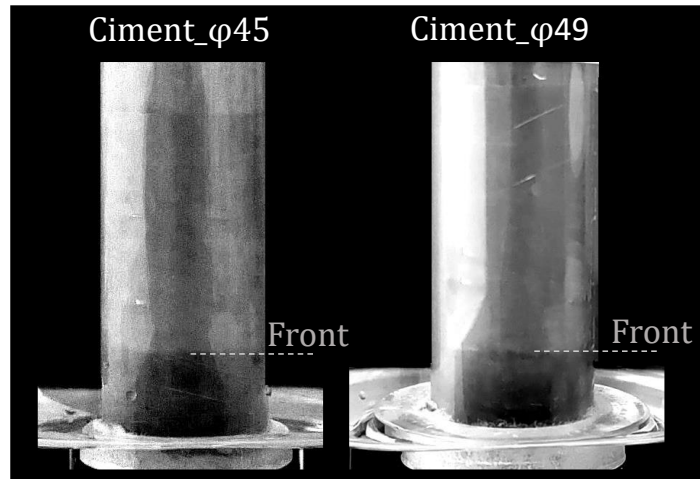


Figure 1-9 : Photos des échantillons avant-après imbibition. Ciment, imbibés par le bas.

En observant les échantillons de métakaolin après imbibition (voir *Figure 1-10*), nous pouvons constater que le comportement du métakaolin s'avère différent des matériaux précédents. Des fissures fines et multiples sont observées. Elles sont orientées perpendiculairement au sens de propagation du front d'imbibition. Les fissures apparaissent quand le front passe, de bas en haut de la colonne compactée de poudre.

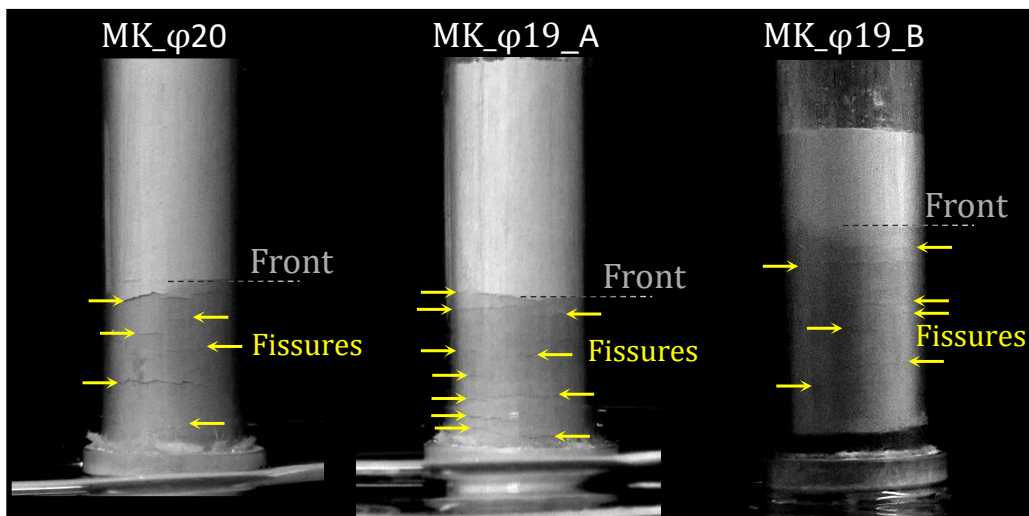


Figure 1-10 : Photo des échantillons avant et après imbibition. Métakaolin, Imbibition par le bas.

Dès la mise en place de l'échantillon par le protocole de compaction couche par couche, le métakaolin se compacte mal et forme des fissures même à l'état sec dans le même sens que celles observées à l'imbibition. Elles proviennent donc de la plus faible cohésion des grains de métakaolin, par ce qu'ils sont de forme plus allongée que le ciment ou la calcite et ils s'empilent mal lors de la compaction. Les fissures apparaissent néanmoins nombreuses et elles apparaissent également au sein des couches.

L'expérience d'imbibition est finalement réitérée avec des échantillons de sable qui représentent les matériaux témoins de l'étude car leur squelette granulaire est particulièrement rigide et dense. Les photos des échantillons (voir *Figure 1-11*) montrent qu'effectivement aucune fissure n'est venue perturber la propagation du front d'imbibition.

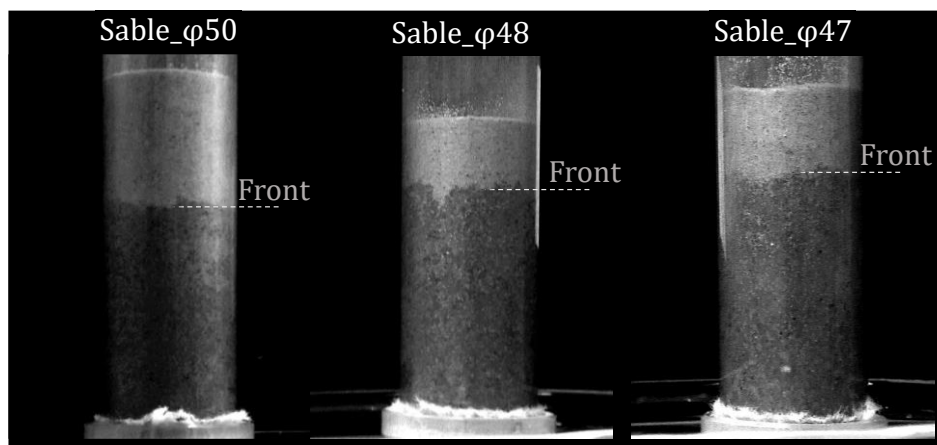


Figure 1-11 : Photo des échantillons avant et après imbibition. Sable, Imbibition par le bas.

1.2.2. Hauteur du front au cours du temps

L'imbibition est terminée quand le front atteint le haut de l'échantillon, soit en une quinzaine de minutes dans le cas du ciment. L'observation de la cinétique du front en échelle logarithmique (voir *Figure 1-12*) valide que la cinétique de progression du front dans la poudre de ciment peut être assimilée à une racine du temps tout comme dans la calcite, même s'il s'y propage plus vite.

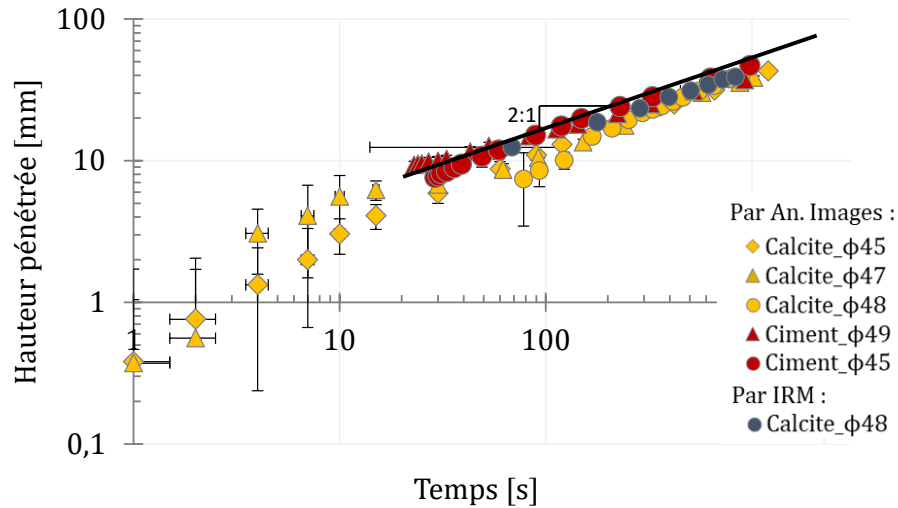


Figure 1-12 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite et ciment, imbibés par le bas. Comparaison avec l'essai de calcite par le bas observé à l'IRM

Un essai par IRM est également mené pour permettre de quantifier la répartition d'eau dans les pores de l'échantillon au cours de l'imbibition. La cartographie en amplitude obtenue est montrée en Figure 1-13. On y distingue que les deux profils obtenus à 120s et 229s correspondants aux six premiers millimètres de l'échantillon parcourus par le front n'atteignent pas l'amplitude maximum des prochains profils. Ainsi, ces deux profils sont convolués entre l'eau contenue dans le réservoir et celle présente dans l'échantillon et ne sont donc pas analysables.

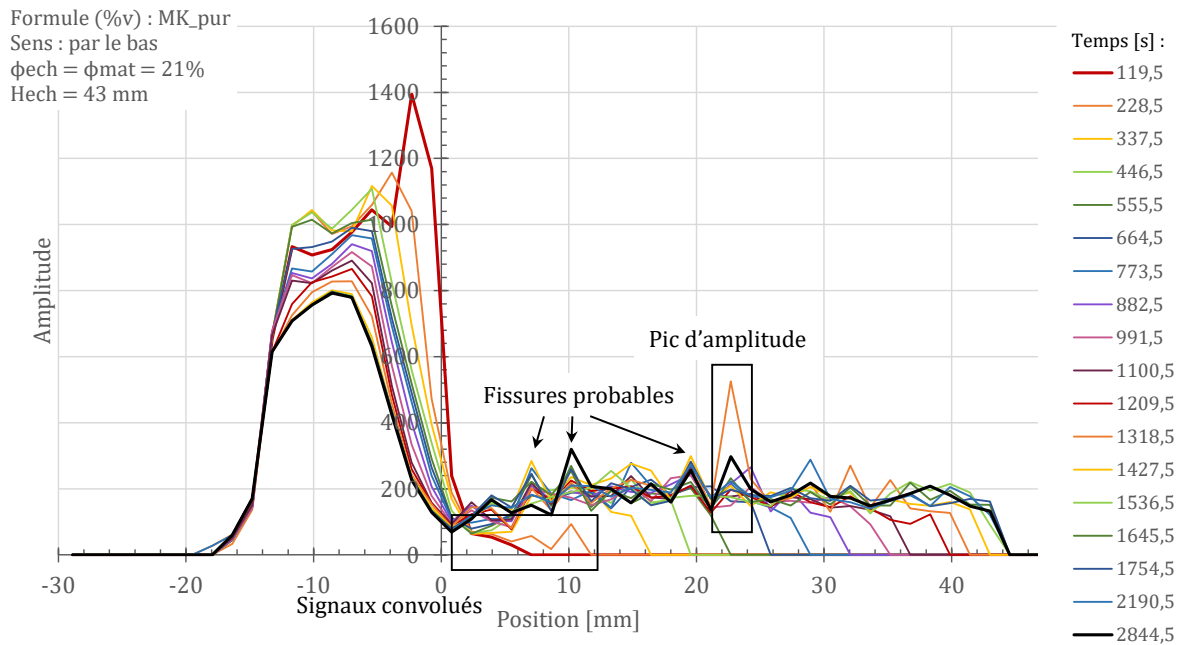


Figure 1-13 : Cartographie en amplitude de la répartition de l'eau dans la zone de l'échantillon de métakaolin. Superposition de profils, échelle de temps à droite (en secondes)

La cartographie en Figure 1-13 est visiblement plus bruitée concernant l'amplitude du signal, et un point obtenu pour le profil sortant à 1318 s s'écarte des autres à 23 mm de la base de

l'échantillon. Une irrégularité, comme par exemple celle à 19 mm de la base de l'échantillon, présente un pic d'amplitude à partir de 1427 s, avant de progressivement décroître jusqu'à la fin de l'acquisition. Ce signal peut être interprété comme la formation et le rapide remplissage d'une fissure. Cette hypothèse est notamment soutenue par le fait que nous retrouvons ce comportement à plusieurs reprises dans l'échantillon. Néanmoins, la succession de profils est bien visible à et indique que le front a atteint l'extrémité de l'échantillon en 1536 s. L'évolution de la hauteur du front mesurée par IRM est comparée aux mesures obtenues par analyse d'images en *Figure 1-14*.

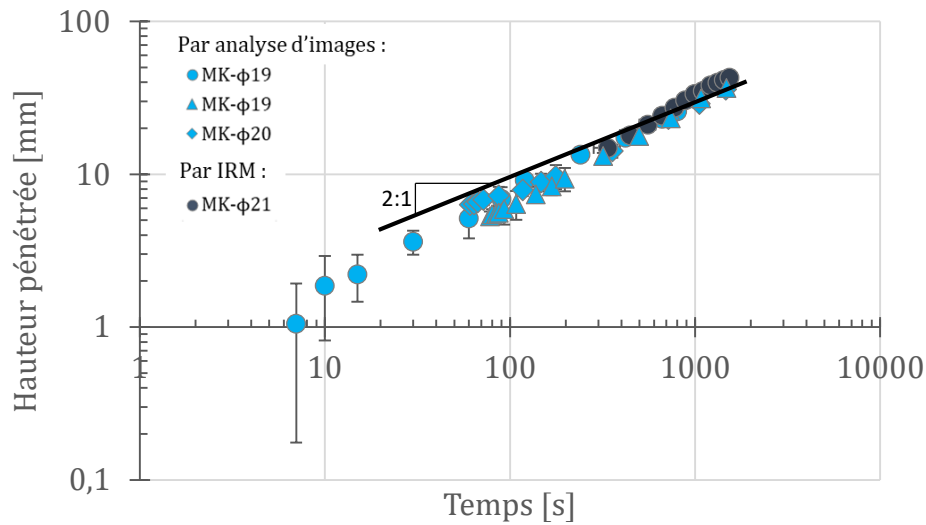


Figure 1-14 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Métakaolin, imbibés par le bas, échelle logarithmique.

Ainsi, les cinétiques obtenues par les deux méthodes décrivent des tendances d'évolution suivant une racine du temps. Nous en déduisons donc que les fissures observées par analyse d'images ne sont pas suffisamment importantes pour perturber la progression générale du front dans l'échantillon.

A présent, les cinétiques obtenues par imbibition de sable présentent l'avantage de garantir une certaine résistance aux fissures lors du passage du front. La *Figure 1-15*, illustre les cinétiques obtenues et attestent de la grande cinétique du front. De plus, les porosités sont plus larges dans le cas du sable que dans les autres matériaux, ce qui accélère la propagation de l'eau dans les pores de l'échantillon. Le front reste souvent assez irrégulier, ce qui s'explique par le fait que les grains de sables forme des pores de plus grande taille que les autres matériaux étudiés.

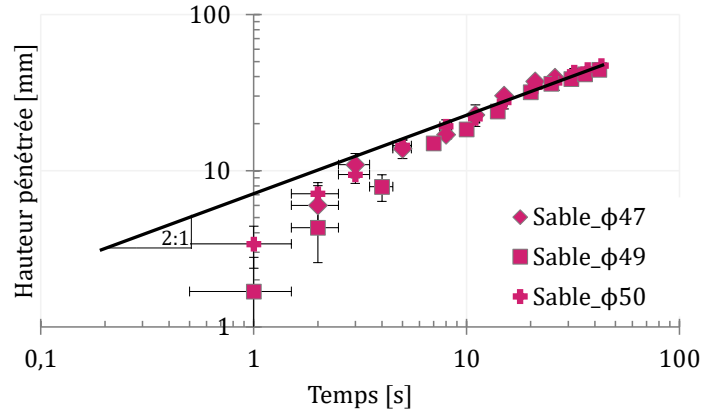


Figure 1-15 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Sable, imbibé par le bas.

Par conséquent, on constate que le haut de l'échantillon est atteint en moins d'une minute, ce qui caractérise le sable comme l'échantillon le plus perméable de la série des matériaux étudiés. La cinétique de l'imbibition tend à s'aligner selon une tendance en racine du temps à partir de 8s après la mise en contact avec l'eau. Il faut en effet attendre quelques secondes avant la bonne mise en place du front sur toute la surface de l'échantillon, notamment en regard de la vitesse de démarrage de l'imbibition pour ce matériau.

Finalement, nous avons montré que la nature du matériau, et notamment ses propriétés d'empilement, caractérisent en partie la résistance du squelette granulaire au passage du front. La Figure 1-16 permet de comparer les tendances obtenues pour tous les matériaux étudiés. De fait, la calcite et le ciment montrent des comportements similaires selon lesquels la hauteur du front dans l'échantillon de poudre évolue en racine du temps. Mais ces deux matériaux se distinguent du métakaolin et du sable qui constituent une seconde catégorie où deux régimes se succèdent.

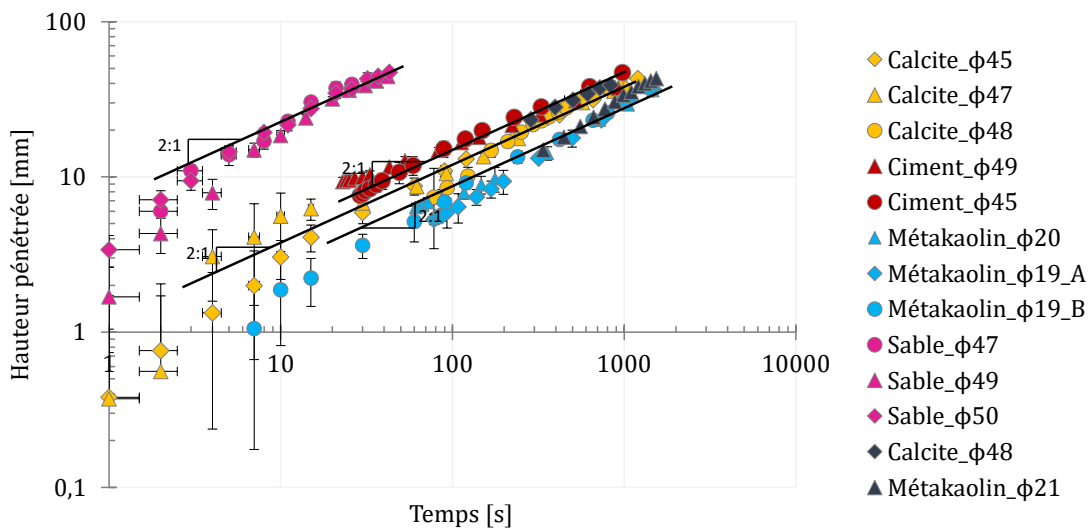


Figure 1-16 : Synthèse des hauteurs mesurées pour tous les matériaux, par analyse d'image et IRM. Imbibés par le bas.

Dans tous les matériaux testés en les imbibant de bas en haut, c'est-à-dire la calcite, le ciment, le métakaolin et le sable, le front progresse dans l'échantillon selon une racine du temps. Le cas particulier du métakaolin pour lequel une multitude de fissures a été observées indique que celles-ci n'ont pas eu d'influence sur la cinétique de propagation car la cinétique ne diverge pas de la racine du temps.

Enfin, les essais menés sur le sable permettent d'illustrer un cas extrême présentant une très grande perméabilité et un squelette granulaire très rigide. Le front se propage sans surprise très rapidement selon une racine du temps mais présente tout de même un front assez irrégulier en raison de la taille des porosités.

Nous pouvons en conclure que le modèle de Washburn est bien adapté pour la description de la cinétique de propagation d'eau dans un échantillon de poudre cimentaire lorsque celui-ci est imbibé en bas en haut. Il a également été possible de mettre en évidence le rôle de la nature du matériau, et notamment sa capacité à former un réseau de pores rigide pour conserver un matériau homogène lors du passage du front.

1.3. IMBIBITION DE HAUT EN BAS

Cette première étude, effectuée du bas vers le haut permet de valider l'application du modèle de Washburn aux matériaux choisis, mais rien encore ne permet d'extrapoler ces conclusions aux phénomènes qui ont lieu dans l'imprimante. En effet, sur le lit de poudre, l'eau est injectée en surface, ce qui implique que le sens de pénétration s'effectue de haut en bas. De plus, le modèle de Washburn ne prend pas en compte l'évolution du poids de la colonne d'eau déplacée et ne porte donc aucune importance au sens d'imbibition. Pourtant, le fait d'étudier des poudres, qui constituent donc un squelette granulaire déformable, rend sensible le système au sens de pénétration. En effet, les grains de poudre étant sensibles à leur poids, le sens de pénétration a une influence.

Cette nouvelle section reprend donc l'étude précédente, mais menée du haut vers le bas sur la calcite et le ciment. Le *Tableau 4* présente les caractéristiques des échantillons étudiés en imbibant de haut en bas.

Matériau	Suivi	Masse (g)	Hauteur échantillon (cm)	Compacité ϕ (%)	ϕ/ϕ_{max}
Calcite_φ46_A	IRM V4	24.74	53	46	0.81
Calcite_φ46_B	IRM V6	24.74	52	46	0.81
Calcite_φ48_A40	An. Images	24.88	52	48	0.84
Calcite_φ48_B41	An. Images	24.87	52	48	0.84
Calcite_φ48_C42	An. Images	24.88	52	48	0.84
Ciment_φ51_A32	An. Images	24.87	49	51	0.89
Ciment_φ51_B33	An. Images	24.84	49	51	0.89
Ciment_φ51_C34	An. Images	24.88	49	51	0.89
Ciment_φ51_D35	An. Images	24.87	49	51	0.89
Ciment_φ54_36	An. Images	24.84	46	54	0.95

Tableau 4 : Propriétés des échantillons imbibés par le haut.

1.3.1. Observation visuelle des échantillons avant et après imbibition

L'observation des échantillons après imbibition en *Figure 1-17* permet de révéler que des fissures sont récurrentes lorsqu'on imbibe de haut en bas. En effet, les essais Calcite_φ46_A, Calcite_φ46_B, Ciment_φ51_B et Ciment_φ51_D présentent une fissure proche de la surface de l'échantillon, par où l'eau accède à la poudre.

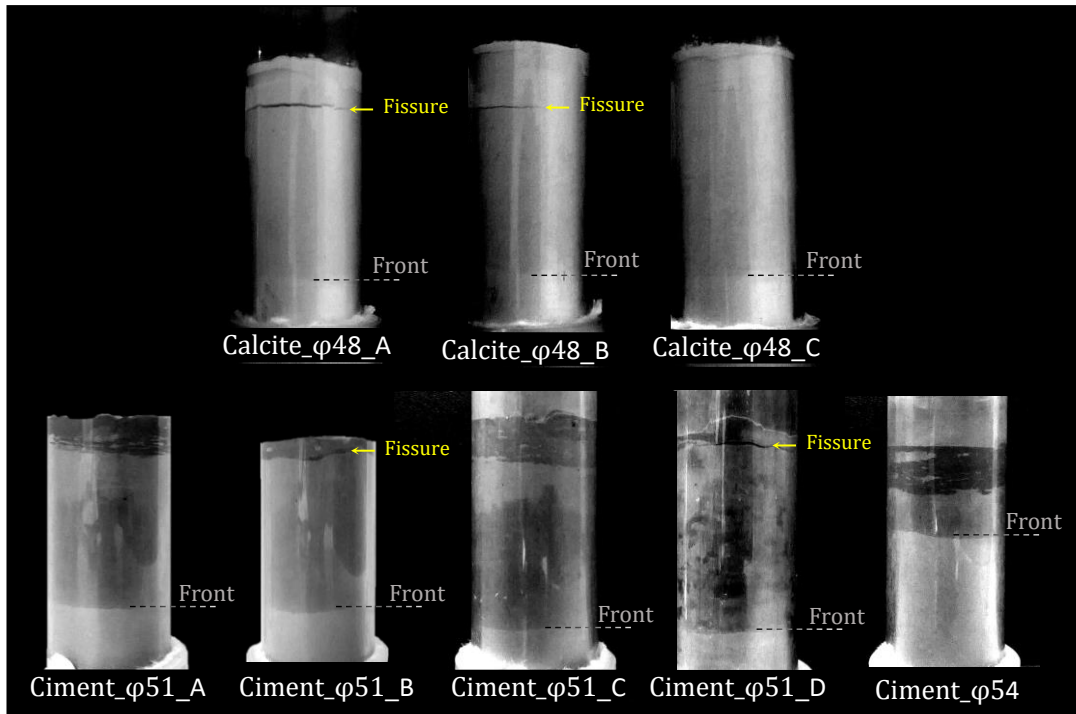


Figure 1-17 : Photo des échantillons avant et après imbibition. Calcite et Ciment, imbibés par le haut.

La fissure est toujours localisée en haut de l'échantillon, ce qui correspond au début de l'imbibition et semble provoquer la déformation de la section imbibée. Les deux fissures dans la calcite sont apparues à 7.92 mm et 8.64 mm de la surface (respectivement Calcite_φ46_A, Calcite_φ46_B) tandis que celles apparaissant dans le ciment se forment plus près de la surface, à 1.98 mm et 4.35 mm (respectivement Ciment_φ51_B, Ciment_φ51_D). Les fissures apparues dans le ciment atteignent des épaisseurs plus importantes, c'est-à-dire de 4.35 mm et 3.69 mm, tandis que dans la calcite les épaisseurs mesurées sont de 0.81 mm et 0.1 mm.

L'apparition de telles discontinuités dans le réseau poreux implique naturellement des perturbations de la pénétration du front lors de l'imbibition. Il est intéressant de noter que le front parvient à la traverser en passant d'un côté mais il apparaît incliné, avant de s'aplanir de nouveau ensuite (voir *Figure 1-18*, pour laquelle le front est bloqué par la fissure à partir de 46 s d'imbibition et en sort totalement à 175 s, incliné). Cette succession d'étapes est observée pour tous les échantillons qui ont fissuré, dont les images de l'imbibition sont données en *Annexe A*.

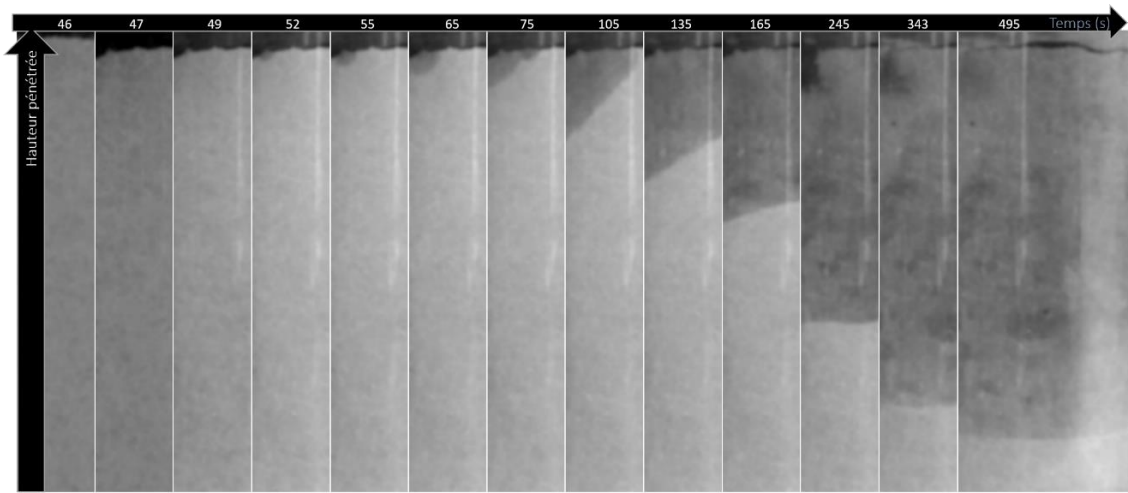


Figure 1-18 : Imbibition de l'échantillon Ciment_φ51_D

1.3.2. Suivi de la hauteur du front au cours du temps

Pour commencer, seuls les échantillons Ciment_φ51_A et Ciment_φ51_B présentent une progression de la hauteur imbibée identifiée comme une racine du temps, comme en atteste la Figure 1-19.

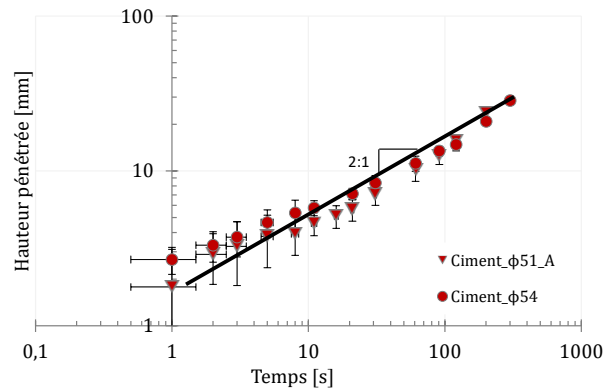


Figure 1-19 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Ciment, imbibés par le haut, (A) Echelle linéaire, (B) Echelle logarithmique

Tous les autres échantillons, comprenant calcite et ciment, montrent en fin d'expérience une cinétique plutôt linéaire (voir Figure 1-20). Dans le cas de la calcite, nous pouvons identifier une première partie d'imbibition, en dessous de 100 s, pour laquelle la cinétique de pénétration s'apparente à une racine du temps, puis une seconde, à partir de 100s, où le front progresse linéairement jusqu'au bout de l'échantillon.

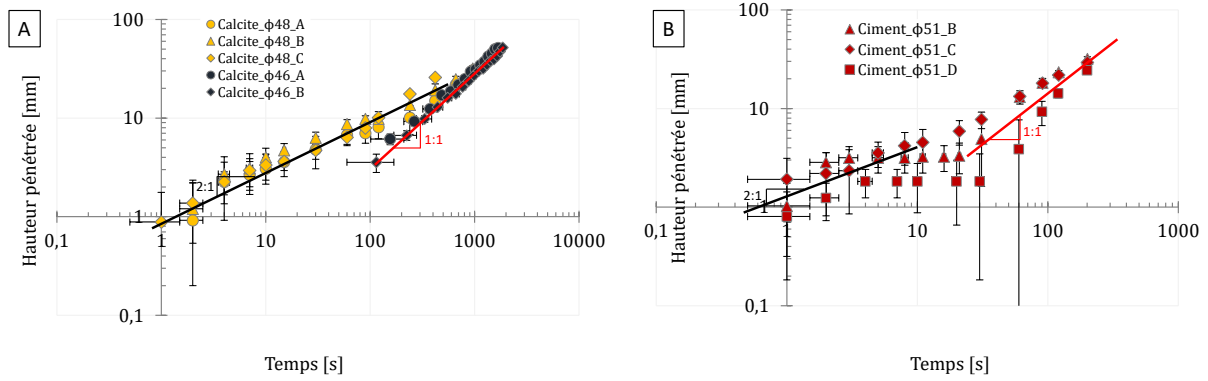


Figure 1-20 : Hauteur pénétrée par le front d'imbibition. Calcite (A) et ciment (B). Imbibés par le haut.

L'observation des cinétiques obtenues notamment dans le ciment met en évidence des paliers qui correspondent au passage d'une évolution de la hauteur du front d'une racine du temps vers une tendance linéaire globalement entre 7 s et 30 s d'imbibition, malgré l'essai Ciment_φ51_D qui s'éloigne légèrement de la tendance générale. Nous pouvons également remarquer que les incertitudes sur les mesures de la hauteur du front sont particulièrement accentuées suite au palier.

En comparant les apparitions des fissures d'après les images des essais avec les résultats donnés en Figure 1-20 nous nous assurons que les fissures sont effectivement à l'origine du palier observé en mesurant la hauteur du front. De plus, puisque le front sort incliné de la fissure, la mesure de sa position prend en compte sa forme étant donné qu'elle se traduit par un saut de niveau de gris plus ou moins large.

Les deux essais menés à l'IRM sur les deux échantillons de calcite permettent d'accéder aux cartographies des profils en amplitudes de la répartition de l'eau dans l'échantillon, l'eau en surface étant localisée à gauche (voir Figure 1-21). Elles permettent de constater que l'amplitude du signal mesuré dans la calcite saturée est globalement stable même s'il est possible de remarquer une variabilité de faible amplitude. De plus, ces cartographies montrent que le front progresse sur toute la hauteur de l'échantillon sans présenter d'irrégularité et les derniers profils se superposent correctement, indiquant que le front a bien atteint le fond de l'échantillon.

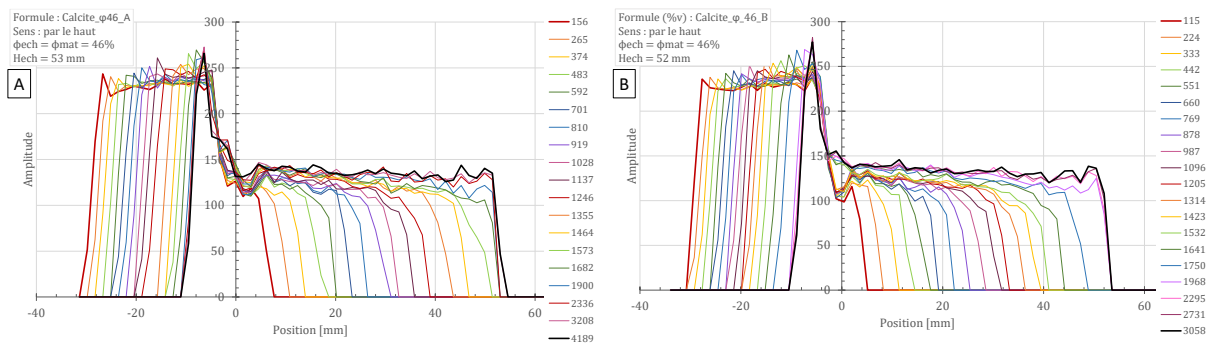


Figure 1-21 : Cartographie en amplitude de la répartition en eau obtenues par IRM. Calcite, imbibés par le haut.

L'évolution de la hauteur du front est obtenue par la méthode du dernier point d'amplitude non nul. Les mesures de la hauteur du front obtenues par IRM sur la calcite montrent des tendances tout à fait linéaires. La comparaison avec les résultats par analyse d'images en *Figure 2 6* permet de constater que le moment où les mesures IRM débutent est corrélé avec le moment où le front traverse des fissures par analyse d'images. Ceci considéré, les deux tendances linéaires en fin d'imbibition sont observées par analyse d'images et par IRM.

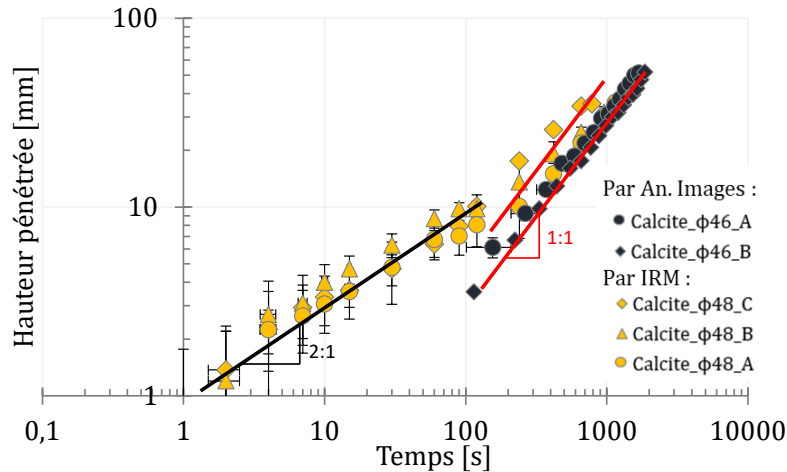


Figure 1-22 : Comparaison des hauteurs mesurées par analyse d'images et IRM. Calcite, imbibés par le haut.

1.3.3. Conclusions sur les essais d'imbibition par le haut :

Les essais menés en imbibant les échantillons par leur face supérieure montrent avant tout beaucoup moins de répétabilité que les essais menés de bas en haut. En effet, des discontinuités peuvent apparaître comme des fissures. Celles-ci ne semblent pas être de même nature que les nombreuses apparues dans le métakaolin : une seule apparaît au début de l'imbibition.

Avant apparition de la fissure, les essais dans la calcite prouvent que le front se propage dans un milieu homogène selon une racine du temps. Toutefois, les raisons pour lesquelles se forment les fissures ne sont pas identifiées, mais il semblerait que les gammes de compacités étudiées n'aient pas eu d'impact sur la résistance de l'échantillon. En fonction de l'épaisseur de la fissure, le front reste bloqué à la même hauteur le temps que suffisamment d'eau comble l'espace pour lui permettre de traverser l'obstacle.

Dans tous les cas observés, la fissure affecte le front en imposant une cinétique de propagation linéaire. Si les mécanismes sous-jacents moteurs du changement de dynamique ne sont toujours pas compris, il semble perceptible par les deux méthodes choisies pour étudier l'évolution de la hauteur du front.

2. IMPACT DE LA FORMATION DE FISSURES SUR LA CINETIQUE DE PROPAGATION DU FRONT

2.1. CINETIQUE DE PENETRATION DU FRONT D'IMBIBITION

La comparaison des hauteurs mesurées selon le sens d'imbibition permet de constater que le sens d'imbibition a une importance au regard de l'échantillon complet. En effet, la *Figure 2-1* montre bien que les cinétiques de progression du front mesurées par analyses d'images varient dans le cas du ciment et de la calcite. Pour ces deux matériaux, les essais menés en imbibant de bas en haut montrent que la cinétique du front ralentit comme attendu au fur et à mesure qu'il progresse dans l'échantillon. Au contraire, les imbibitions menées de haut en bas présentent des cinétiques qui s'écartent de la tendance modèle dès que la hauteur du front présente un palier.

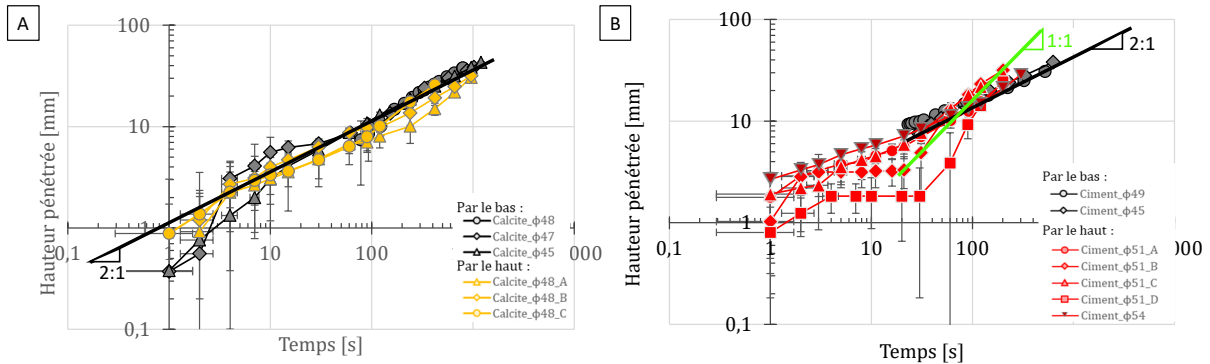


Figure 2-1 : Comparatif des cinétiques de progression du front par analyse d'images et IRM. Comparaison selon le sens de pénétration, (A) Calcite, (B) Ciment, échelle linéaire.

Ainsi, en regard des cinétiques obtenues dans la calcite seule, nous pouvons estimer pour les essais non fissurés (voir *Figure 2-1-(A)*), que 550 s suffisent pour atteindre, par exemple, une profondeur de 30 mm. Pour ceux ayant fissuré (voir *Figure 2-1-(B)*), il faut de l'ordre de 900 s pour atteindre la même hauteur. D'un point de vue de l'échantillon complet, le front se propage donc plus vite dans les échantillons n'ayant pas fissuré car le front est retardé dans la fissure tardivement. A l'inverse pour le ciment, les essais qui fissurent sont les plus rapides à atteindre 30 mm de profondeur. Par conséquent, la hauteur d'apparition de la fissure a un impact important lorsque nous considérons la durée totale d'imbibition, notamment en raison du fait que la hauteur de la fissure détermine le début de la cinétique linéaire.

La confrontation des essais dans les deux sens de pénétration en échelle logarithmique (voir *Figure 2-1*) permet de confirmer que les fissures sont à l'origine de la déviation de la cinétique de propagation du front d'une racine du temps vers une cinétique linéaire. Dans le cas de la calcite, les sections pourtant localement identifiées comme linéaires suite à la fissure semblent finalement

en retard sur les résultats obtenus en imbibant par le haut. Cette observation suggère que le front évoluerait temporairement de manière linéaire, mais que les défauts étant assez négligeables au regard de la section totale de l'échantillon, l'évolution globale peut être considérée comme évoluant comme une racine du temps. Le cas de ciment prouve qu'une fissure importante affecte fortement le front, tant sa cinétique que son allure (voir Figure 1-18).

2.2. CARACTERISATION DES FISSURES OBTENUES EN IMBIBANT DE HAUT EN BAS

La comparaison avec les images de l'expérience permet de corrélérer l'apparition d'une fissure comme le point de passage d'une cinétique à l'autre car on remarque que le front ne progresse pas tant qu'il est dans la fissure. Les fissures apparaissent alors comme un palier qui retarde le front avant de le laisser poursuivre sa progression.

L'analyse d'image permet de relier la hauteur d'apparition de la fissure et son épaisseur en *Figure 2-2*. La dernière image utilisée pour la mesure du front est choisie pour effectuer la mesure de la hauteur d'apparition et l'épaisseur de la fissure. Nous procédons en mesurant le nombre de pixels correspondants à la largeur maximale de la fissure.

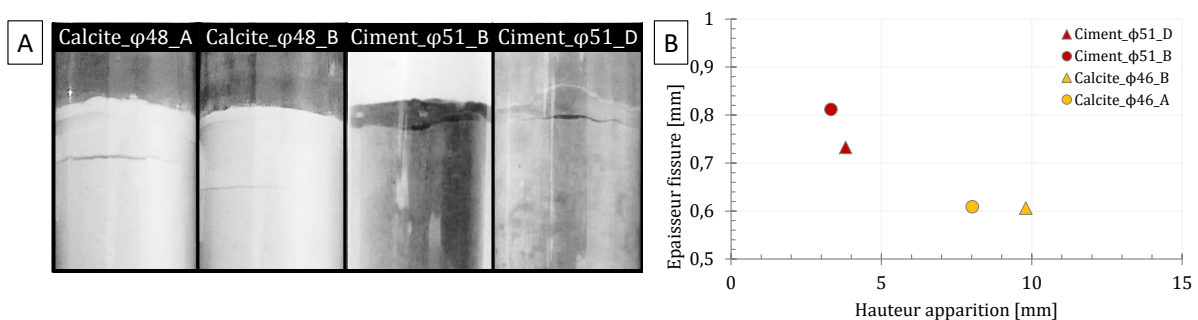


Figure 2-2 : Epaisseur de la fissure selon sa hauteur d'apparition. Calcite et ciment, imbibés par le haut.

Quatre essais présentent des fissures identifiables, deux de ciment, de compacité 51% et deux de calcite, de compacité 46%. Les fissures apparaissent plus tôt dans l'imbibition pour le ciment donc plus haut dans l'échantillon, que dans la calcite. De plus, les fissures dans le ciment sont plus épaisses que celles dans la calcite. Ainsi, ces résultats suggèrent que plus la fissure apparaît profondément, et plus elle sera fine. En comparaison avec les cinétiques obtenues (voir Figure 2-1), on remarque que le palier est plus court dans le cas de la calcite que dans le cas du ciment. Nous en concluons que le front sera de fait moins affecté par une fissure fine car les chances de pouvoir la contourner sont grandes. Également, une fissure apparaissant tardivement affecte moins le front d'imbibition car la vitesse de propagation y est moins grande qu'au début de l'imbibition.

Les observations menées à l'IRM amènent aux mêmes conclusions lorsque nous comparons les résultats obtenus dans les deux sens de pénétration dans la *Figure 2-3*. Ici cependant, la tendance est clairement identifiable comme linéaire. Néanmoins, la faible résolution temporelle des mesures à l'IRM n'ont permis de capturer la hauteur du front qu'au-dessus de 100 s, ce qui pourrait impliquer que seul le front après fissure est capturé.

La comparaison avec le métakaolin, seulement imbibé par le bas mais présentant un grand nombre de petites fissures, soutiennent également l'idée que les fissures soient à l'origine de la rupture de pente.

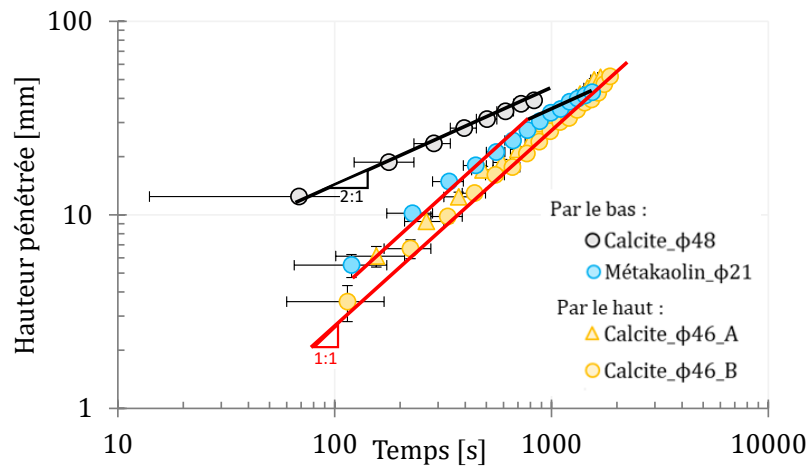


Figure 2-3 : Comparatif des hauteurs mesurées par IRM, par le haut et le bas

2.3. ADEQUATION DES CINETIQUES DE PENETRATION AU MODELE DE WASHBURN

Afin de vérifier l'adéquation des données expérimentales sur le modèle de Washburn, les hauteurs mesurées expérimentalement peuvent être comparées aux hauteurs attendues dans le modèle de Washburn ($h(t) = D\sqrt{t}$). Par la méthode des moindres carrés, le coefficient D est calculé tel que la somme de la différence carrée des deux soit minimale. La *Figure 2-4* met en évidence la très bonne adéquation des mesures expérimentales avec le Modèle de Washburn pour les essais dont la propagation est identifiée en racine du temps dans le cas de la calcite et du ciment. La *Figure 2-4* montre donc que l'adéquation avec le modèle de Washburn correspond aussi aux essais imbibés par le haut, y compris dans le cas des deux échantillons de calcite fissurée.

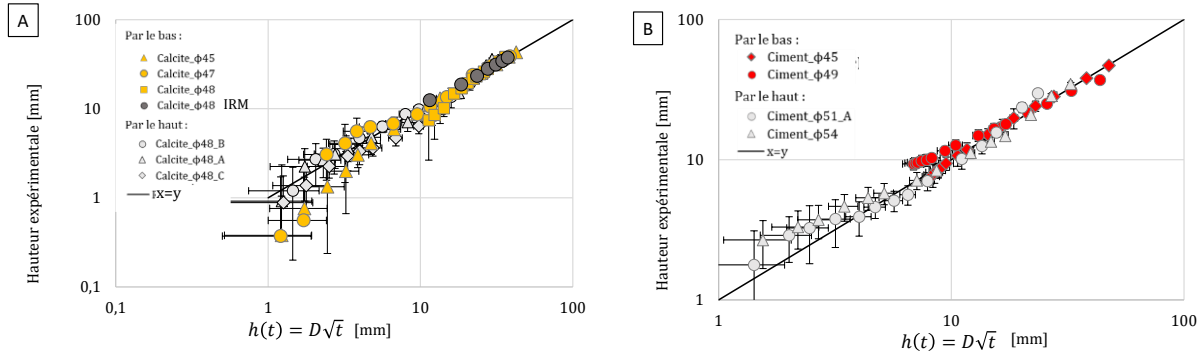


Figure 2-4 : Comparaison des hauteurs expérimentales aux hauteurs attendues par le modèle de Washburn. (A) Calcite, (B) ciment.

Il a donc été possible de déterminer le coefficient de diffusion de Washburn correspondant aux essais expérimentaux obtenus par la méthode des moindres carrés. Dans la gamme de compacités testées, les coefficients de diffusion D obtenus sont de l'ordre de 1 à 1.6 mm²/s dans la calcite et le ciment, tandis que sa valeur est plus faible dans le métakaolin (< 1mm²/s) et plus important dans le cas du sable (> 6 mm²/s). Toutes méthodes confondues, il semble que l'augmentation de la compacité des échantillons réduise le coefficient de diffusion en raison de la diminution de la taille des pores et donc de la perméabilité des échantillons. Les coefficients de diffusion obtenus pour la calcite par IRM et analyse d'images sont semblables pour une même compacité considérée.

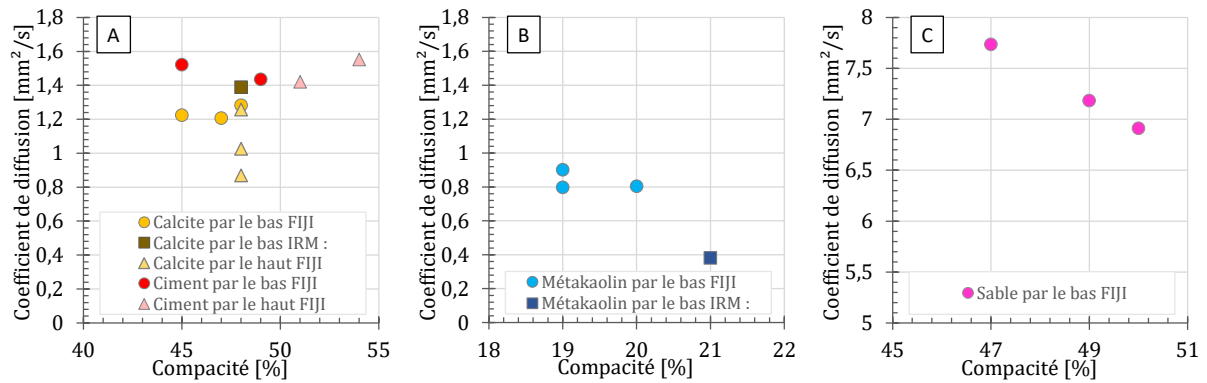


Figure 2-5 : Evolution du coefficient de diffusion selon la compacité des échantillons. (A) calcite et ciment, (B) métakaolin et (C) sable.

Enfin, les essais pour lesquels le front se propage de manière linéaire, c'est-à-dire les essais de calcite (par IRM) et ciment (par analyse d'image) imbibés par le haut sont comparés aux hauteurs attendues par un modèle linéaire en Figure 2-6 : Comparaison des hauteurs expérimentales aux hauteurs attendues par le modèle linéaire. (A) Calcite, (B) ciment. Les essais dans la calcite correspondent exactement aux hauteurs attendues par le modèle car nous pouvons observer une bonne corrélation selon la droite de proportionnalité. Le ciment (voir Figure 2-6-B) présente beaucoup plus d'écarts au modèle car les fissures ont longtemps piégé le front.

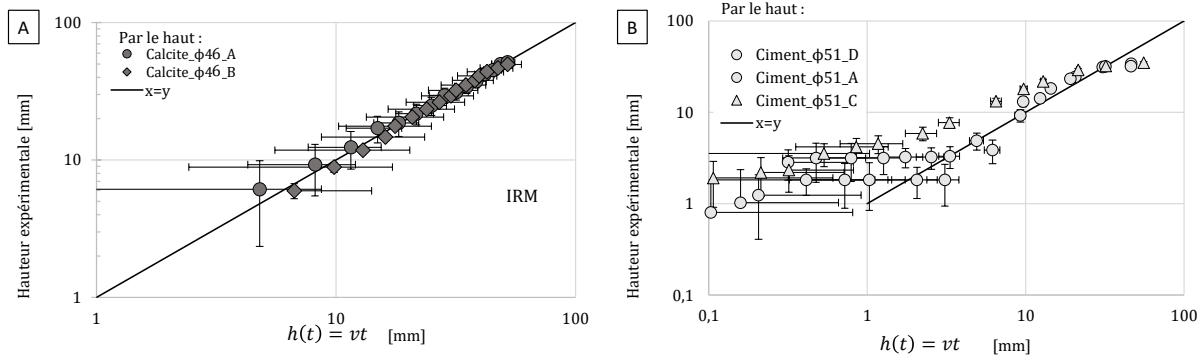


Figure 2-6 : Comparaison des hauteurs expérimentales aux hauteurs attendues par le modèle linéaire. (A) Calcite, (B) ciment.

Cette considération nous amène à nous questionner sur l'origine de cette différence de tendance obtenues selon le sens de pénétration. Si la présence d'une fissure semble être la source de l'apparition de la cinétique linéaire, d'autres pistes sont à aborder pour permettre de mieux appréhender la manière avec laquelle l'eau se répartie dans l'échantillon suite à l'apparition d'une telle discontinuité dans le réseau de pores.

3. POUVOIR SATURANT DU FRONT D'IMBIBITION

Jusqu'à présent, nous observons que le front d'imbibition est sensible au sens d'injection de l'eau. Si les fissures sont maintenant identifiées comme le point de départ d'un front progressant désormais de manière linéaire jusqu'au bout de l'échantillon, des informations manquent pour comprendre comment la porosité de l'échantillon se remplit lors du passage du front. Le pouvoir saturant du front caractérise la manière avec laquelle l'eau entre dans les porosités de l'échantillon et la corrélation avec la hauteur mesurée du front permettra de mieux définir les moteurs de la diffusion de l'eau dans les échantillons.

3.1. MASSE D'EAU ABSORBÉE PAR LES ECHANTILLONS :

L'accumulation du signal sur plusieurs échos permet de calculer la masse d'eau absorbée par l'échantillon comme l'intégrale du profil dans la zone correspondant à l'échantillon. Etant donné que le signal des premiers millimètres de l'échantillon est convolué avec celui de l'eau du réservoir, nous ne pouvons pas être directement quantitatifs, mais l'évolution de l'amplitude au cours du temps reste proportionnelle à la quantité d'eau absorbée par l'échantillon.

Deux échantillons, un de calcite et un de métakaolin, ont été imbibés de bas en haut et étudiés à l'IRM. Le suivi de la hauteur du front dans ces échantillons (voir *Figure 2-3*) à partir de leurs cartographies en amplitude a permis de constater que l'échantillon de calcite, non fissuré, présentait une cinétique de propagation du front évoluant selon une racine du temps tandis que dans l'échantillon de métakaolin, présentant une multitude de fines fissures, une cinétique à tendance linéaire se distingue clairement. Pour différencier l'origine de la cinétique de propagation du front, l'évolution de l'absorption d'eau par les échantillons complets au cours du temps est présentée en *Figure 3-1*.

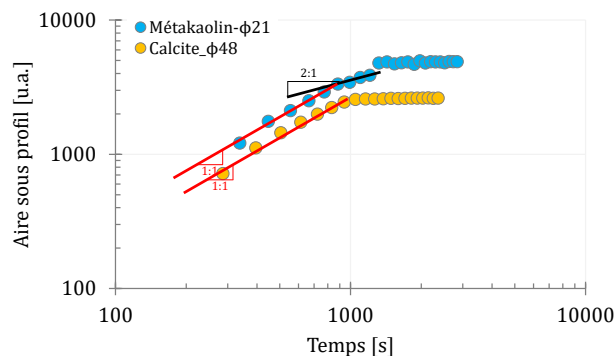


Figure 3-1 : Quantité d'eau imbibée au cours du temps. Calcite et métakaolin, imbibés par le bas,

Tout d'abord, un bond d'amplitude apparaît pour le métakaolin correspondant au point aberrant observé pour le profil sortant à 1318 s. On observe que la calcite a absorbé moins d'eau

que le métakaolin, ce qui est en adéquation avec les quantités de vides disponibles dans l'échantillon.

L'aire évolue donc selon une tendance linéaire lorsqu'on imbibe de bas en haut. On remarque, en comparant avec l'évolution de la hauteur du front (voir *Figure 2-3*) que les paliers indiquant que le front atteint le fond du tube et que l'échantillon n'absorbe plus coïncident vers 1000 s.

L'étude est également menée sur les deux échantillons de calcite imbibés de haut en bas. L'aire sous profils en *Figure 3-2* dans la zone correspondante à celle de l'échantillon nous renseigne sur la cinétique linéaire d'absorption d'eau par l'échantillon, en accord avec la cinétique linéaire également observée pour le front. L'étude des cinétiques par analyse d'images et par IRM présentent des ordres de grandeurs semblables selon les deux méthodes utilisées.

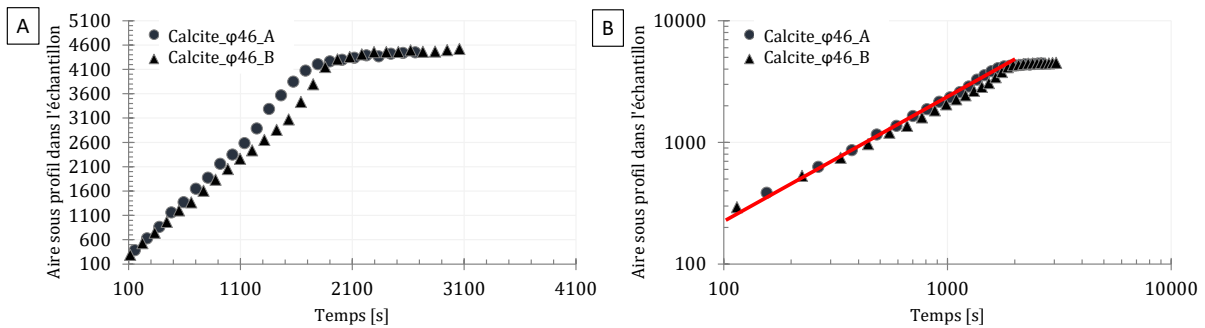


Figure 3-2 : Aires sous profils dans la zone de l'échantillon. Calcite, imbibée par le haut, échelle linéaire (A) et logarithmique (B).

De plus, ces résultats révèlent également que l'échantillon continue d'absorber, même une fois que le front a atteint le fond de l'échantillon. En effet, la rupture de pente induite par le fait que l'eau ait parcouru la totalité de l'échantillon impliquait dans tous les cas précédents l'apparition d'un plateau horizontal, indiquant que l'échantillon était totalement saturé. Pour les essais présents, ce n'est pas le cas, puisqu'une pente faiblement croissante est encore mesurée à partir de 1800 s.

La *Figure 3-3* atteste effectivement que pour tous les essais menés à l'IRM, les tendances d'évolution de l'aire sous profil, directement proportionnelle à la masse d'eau absorbée par les échantillons, évoluent de manière linéaire au cours de l'imbibition. Le sens de pénétration de l'eau ne semble pas affecter la vitesse d'absorption de l'échantillon, tant que le front est en progression. En effet, lorsqu'on imbibe de bas en haut, l'échantillon n'absorbe plus une fois que le front a atteint l'extrémité, mais ce n'est pas vrai lorsqu'on imbibe dans l'autre sens, car la quantité d'eau absorbée continue de croître après que le front ait parcouru la totalité de l'échantillon.

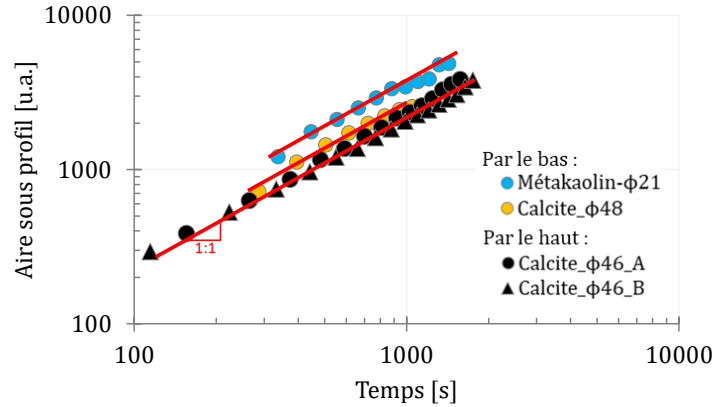


Figure 3-3 : Cinétiques d'évolution de l'aire sous profils. Calcite et Métakaolin, imbibés par le bas et le haut, IRM.

3.2. SATURATION DE L'ÉCHANTILLON DE POUDRE

La saturation se définit d'abord par rapport du volume d'eau dans la porosité par le volume des porosités, mais les essais menés à l'IRM permettent d'appréhender la saturation d'un échantillon en étudiant l'évolution de l'amplitude de son signal dans le temps, par rapport à l'amplitude maximale obtenue par l'amplitude du dernier profil mesuré.

Dès l'obtention des profils en amplitude, la saturation est appréhendable par le biais de l'inclinaison des fronts dans l'échantillon. En effet, pour un front saturant, c'est-à-dire que les pores sont saturés directement après le passage du front, on attend à ce que la masse d'eau absorbée par l'échantillon soit proportionnelle à la hauteur du front. La masse d'eau absorbée pouvant s'exprimer comme le volume d'eau occupé par l'eau par leur saturation, constante dans ce cas (voir *Equation 1*).

$$m(t) = s (1 - \varphi) h(t) \rho_{eau} \Leftrightarrow m(t) = \beta h(t) \quad (1)$$

Un tel front serait observé à l'IRM et la cartographie en amplitude attendue montrerait des profils très verticaux comme l'illustre la *Figure 3-4*.

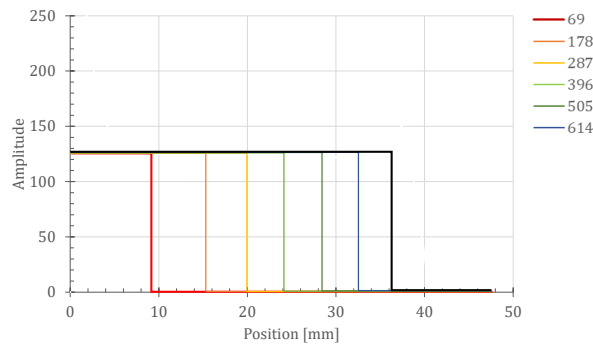


Figure 3-4 : Schéma d'une cartographie type illustrant le passage d'un front saturant

Pourtant les profils obtenus expérimentalement ne présentent pas une allure semblable, car comme il est possible de l'observer dans la *Figure 3-5*, les profils deviennent de plus en plus inclinés au fur et à mesure que le front progresse dans l'échantillon. On remarque en effet que la saturation est atteinte dans une couche une fois que, pour une position fixe, l'amplitude atteint l'amplitude de la calcite saturée à 120 u.a. En d'autres termes, cette observation signifie que le front progresse alors que la couche précédente n'a pas atteint l'amplitude maximale, c'est-à-dire sa saturation complète.

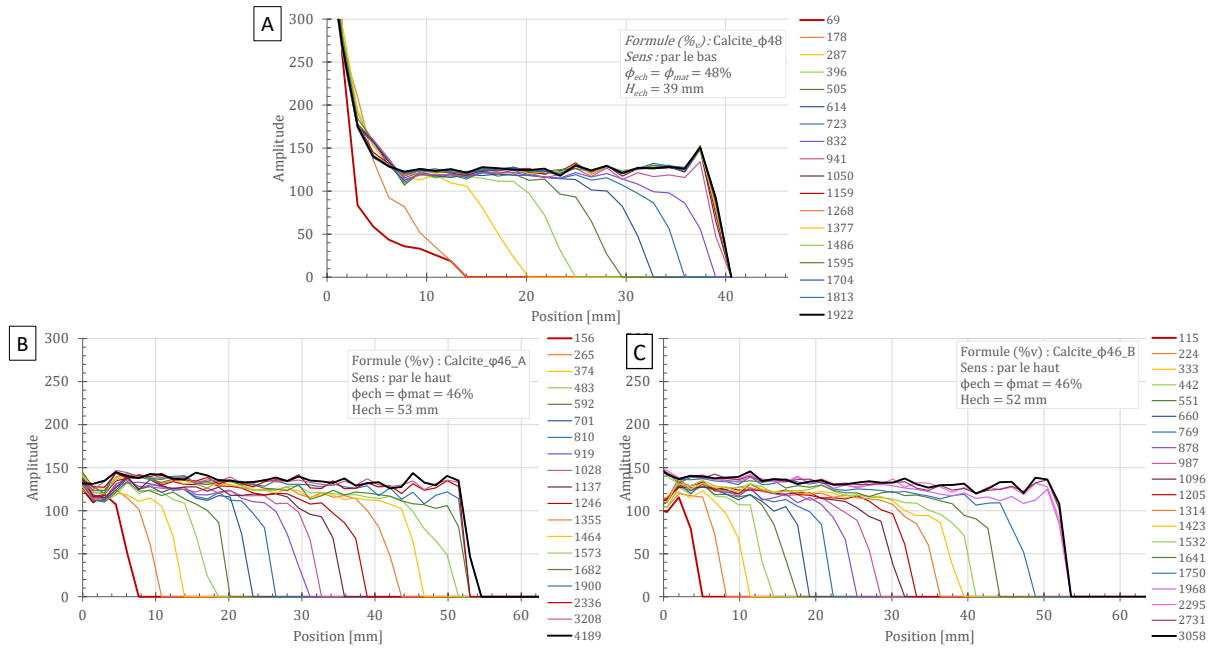


Figure 3-5 : Cartographie dans la zone de l'échantillon de calcite. Imbibés par le bas (A) et le haut (B,C), IRM.

Dans un sens de pénétration comme dans l'autre, les fronts semblent perdre en saturation en s'enfonçant dans l'échantillon. Mais il est possible de remarquer que les profils ne se superposent pas tout à fait lorsqu'on imbibe par le haut, même longtemps après que le front ait atteint le fond de l'échantillon. Ceci suggère que l'eau subit une réorganisation continue de sa répartition au sein de l'échantillon pour permettre de faire progresser le front, même si celui-ci n'est plus saturant.

Les nombreuses fissures probablement apparues dans le métakaolin se traduisent par des hauteurs caractéristiques où l'amplitude est particulièrement élevée, comme par exemple à 19 mm (voir *Figure 3-6*) où tous les profils sortants à partir de 1427 s montrent un maximum local d'amplitude. Les profils apparaissent donc plus bruités et la saturation semble évoluer de manière plus chaotique.

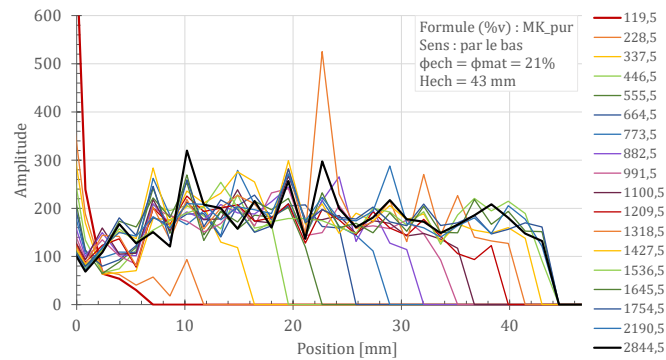


Figure 3-6 : Cartographie dans la zone de l'échantillon de métakaolin. Imbibé par le bas, IRM.

3.3. SATURATION D'UNE COUCHE SELON SA HAUTEUR DANS L'ÉCHANTILLON

L'observation des profils est complétée par une étude de la saturation d'une couche d'échantillon, correspondant à la résolution spatiale de l'IRM de 1.5 mm, selon sa localisation de l'échantillon. La saturation de la couche est calculée comme le rapport de l'amplitude de la couche à un instant par l'amplitude maximum mesurée dans la couche lors de l'essai.

Pour chaque hauteur de couche, la saturation est représentée en fonction du temps en *Figure 3-7*. Par conséquent, l'imbibition menée par le bas dans la calcite (voir *Figure 3-7-A*) présente l'augmentation de saturation la plus régulière au cours du temps. Ainsi, la couche à 16 mm du bas prend 218 s à se saturer, tandis que celle à 30 mm prend 1.5 fois plus de temps et la dernière, à 39 mm, 2.5 fois plus. Toutefois, la couche à 39 mm est particulière car c'est la dernière, le bout de l'échantillon et il n'y a plus de zone totalement sèche et la pression capillaire faible.

Cet essai illustre donc très bien le fait que plus la couche est située proche de la surface d'entrée de l'eau, plus elle sature rapidement au passage du front, alors que la dernière couche atteindra la saturation en retard sur le front.

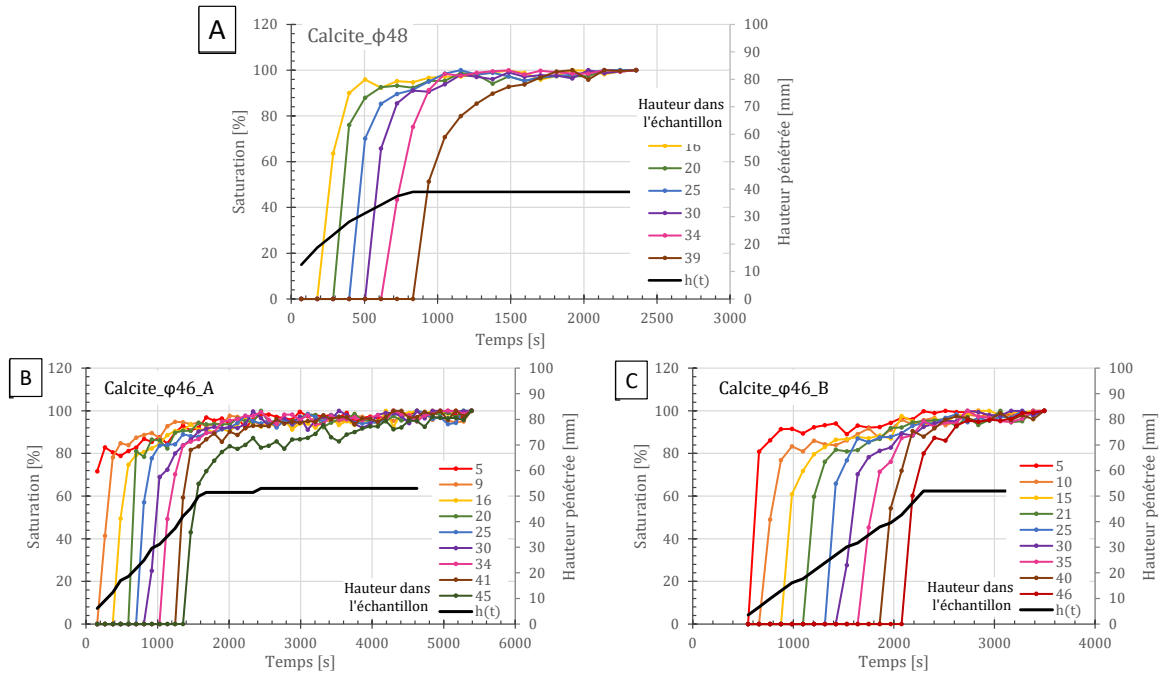
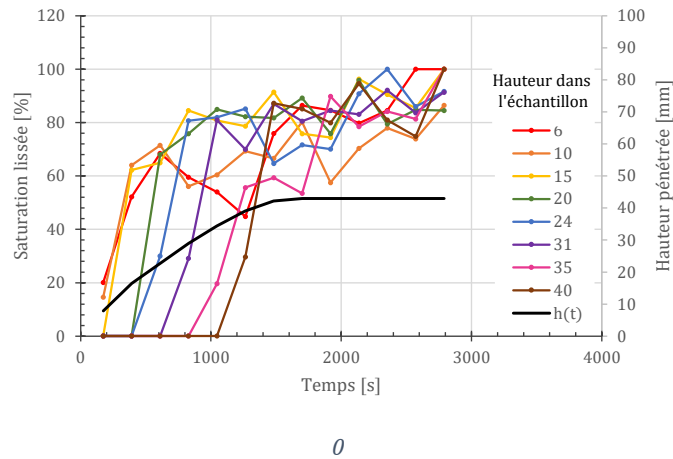


Figure 3-7 : Evolution de la cinétique de saturation d'une couche selon sa hauteur dans l'échantillon. Calcite, (A) imbibée par le bas, (B,C) imbibée par le haut, IRM.

En imbibant par le haut, la calcite imbibée présente une saturation moins régulière et plus bruitée qu'en imbibant par le bas. En effet, bien que la saturation soit toujours croissante, de courtes baisses de la saturation des couches au cours du temps sont possibles. Par conséquent, nous venons de mettre en lumière le fait que l'échantillon absorbe toujours une fois que le front a atteint le fond de l'échantillon, ce qui se traduit par un remplissage lacunaire des porosités lors du passage du front.

Les mesures effectuées pour le métakaolin (voir 0

.Figure 3-8) font preuve de plus de variabilité dans sa capacité à saturer. Il a donc été nécessaire de calculer une saturation moyenne par intervalle de deux points de sorte à pouvoir distinguer plus clairement la tendance. Les couches semblent continuellement osciller dans des gammes d'amplitudes assez larges, même s'il est possible de distinguer une lente augmentation moyenne de la saturation des couches au cours du temps.



.Figure 3-8 : Evolution de la cinétique de saturation d'une couche selon sa hauteur dans l'échantillon. Métakaolin, imbibé par le bas, IRM.

Un temps de saturation caractéristique peut être défini en mesurant le temps écoulé entre le dernier point² mesuré à zéro d'amplitude et le premier pour lequel la couche dépasse les 85% de saturation. La Figure 3-9 révèle effectivement que pour les essais menés sur la calcite, plus la couche est profonde, plus il faudra de temps pour qu'elle sature.

En d'autres termes, plus le front progresse dans l'échantillon moins il devient saturant. De plus, les essais imbibés par le haut montrent un temps toujours plus grand que l'essai imbibé par le bas. Par conséquent, ces observations suggèrent qu'imbiber de haut en bas provoque l'apparition d'une fissure qui semble être à l'origine d'une progression moyenne linéaire de la quantité d'eau dans l'échantillon et d'une perte du pouvoir saturant du front d'imbibition.

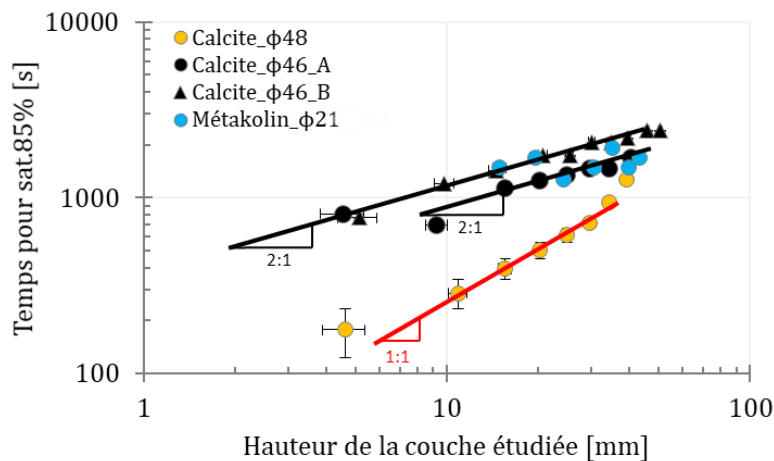


Figure 3-9 : Evolution du temps nécessaire pour saturer une couche à 85% selon sa hauteur dans l'échantillon

Le métakaolin ne présente pas d'influence de la localisation de la couche sur la saturation de ses couches. Elles prennent entre 1300 s et 2000 s pour saturer sur toute la hauteur de l'échantillon. L'échantillon de métakaolin a présenté de nombreuses fissures, ce qui suggère qu'elles sont à l'origine de la vitesse de remplissage des couches constante dans tout l'échantillon.

3.4. SCALING DE LA SATURATION POUR LA CARACTERISATION DES VITESSES DE DIFFUSIONS

Les études menées jusqu'à présent ont permis d'identifier les cinétiques de propagation du front dans les échantillons. Deux tendances principales ont pu être observées, selon la méthode de suivi utilisée, et selon le sens d'imbibition.

Par conséquent, nous avons établi que dans un cas de front saturant, que l'amplitude du signal pouvait s'exprimer comme une fonction de la hauteur du front d'imbibition selon l'équation :

$$m(t) = s (1 - \varphi) h(t) \rho_{eau} \Leftrightarrow m(t) = K h(t)$$

Avec m la masse d'eau absorbée par l'échantillon, s la saturation de la couche, φ la compacité de l'échantillon, et K une constante. Pour le cas modèle que constitue la calcite imbibée par le bas, le front progresse selon une racine du temps et l'évolution de sa hauteur peut donc s'écrire :

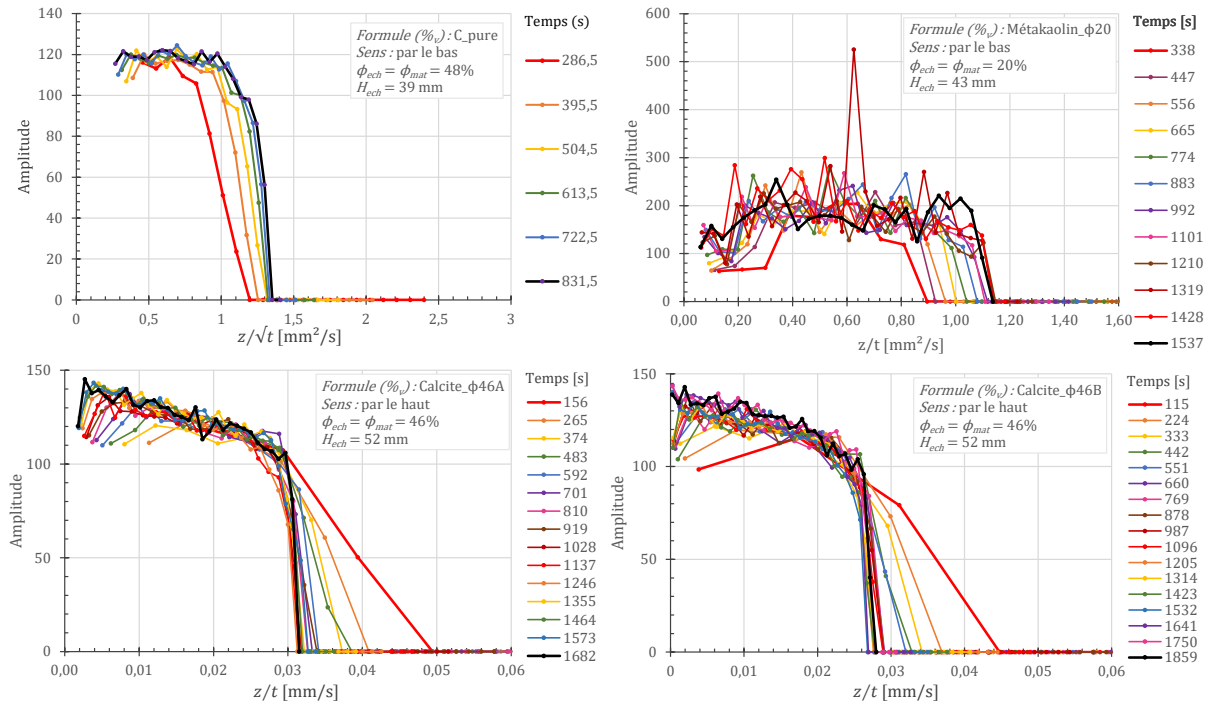
$$h(t) = D \sqrt{t}$$

avec h la hauteur du front, t le temps, et D un coefficient de diffusion, exprimé en mm^2/s . Pour les essais présentant une propagation linéaire, comme pour la calcite par le haut ou le métakaolin, le front évolue donc proportionnellement au temps selon un facteur v , exprimé comme la vitesse de propagation du front en mm/s .

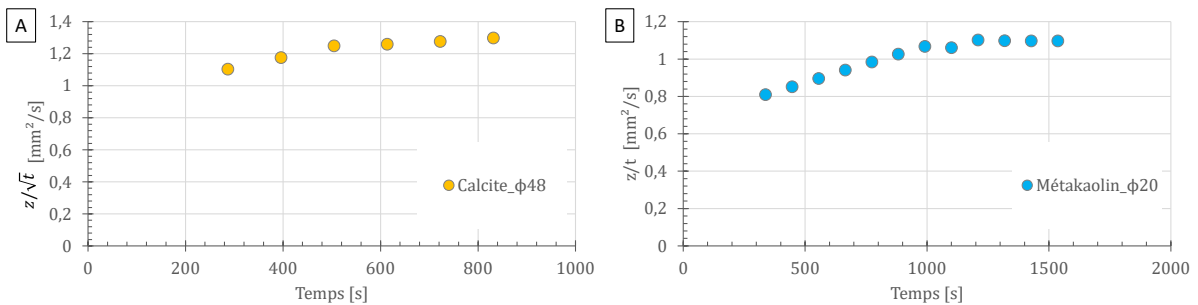
$$h(t) = vt$$

Ainsi, nous pouvons tracer, l'amplitude du signal en fonction du rapport ou $\frac{z}{\sqrt{t}}$ ou $\frac{z}{t}$ (avec z la position de la couche à laquelle est mesurée l'amplitude), selon le type de propagation identifiée, en racine du temps ou linéaire. La représentation de l'amplitude du signal selon ce rapport dans le cas d'un front saturant permettrait ainsi de superposer l'ensemble des courbes obtenues sur toute la durée de l'expérience et d'en déduire le coefficient de propagation.

La *Figure 3-10* présente donc l'évolution de l'amplitude selon le rapport $\frac{z}{\sqrt{t}}$ pour l'essai de calcite imbibée de bas en haut car la cinétique de propagation du front a été identifiée comme une racine du temps. Pour les autres essais, la cinétique de propagation du front a été identifiée comme linéaire, et la figure représente donc l'évolution de l'amplitude selon le rapport $\frac{z}{t}$.


 Figure 3-10 Evolution de l'amplitude du signal selon z/t ou $z/\sqrt{t}$ des essais menés à l'IRM

Tout d'abord, les profils ne se superposent pas, ce qui peut être interprété par le fait que le front connaît une variation de son pouvoir saturant. De plus, il est intéressant de noter que le sens d'imbibition a un impact non négligeable sur la cinétique de pénétration de l'eau : lorsque l'échantillon de calcite est imbibé par le bas, la valeur du coefficient de diffusion augmente légèrement au fur et à mesure que le front s'enfonce dans l'échantillon. A l'inverse, pour les essais imbibés par le bas, on constate une rapide diminution puis une stabilisation sur une valeur finale. La valeur du coefficient de diffusion D , pour la calcite imbibée par le bas, ou la vitesse v du front sont déduits de la figure de la même manière que la hauteur du front, par le dernier point d'amplitude non nulle (voir Figure 3-11).


 Figure 3-11 : Evolution (A) du rapport $z/\sqrt{t}$ dans la calcite, et (B) du rapport z/t dans le métakaolin. Echchantillons imbibés par le bas, IRM.

Nous pouvons observer une augmentation du rapport $z/\sqrt{t}$ pour la calcite imbibée de bas en haut qui permet d'atteindre une valeur de 1.3 mm²/s. La comparaison avec l'essai de métakaolin

imbibé par le bas met en évidence une rupture de pente. En revanche, les essais de calcite imbibés en sens inverse (voir *Figure 3-12*), de haut en bas, révèlent un ralentissement rapide de la vitesse de diffusion dans chaque couche avant de se stabiliser aux alentours de 0.03 mm/s.

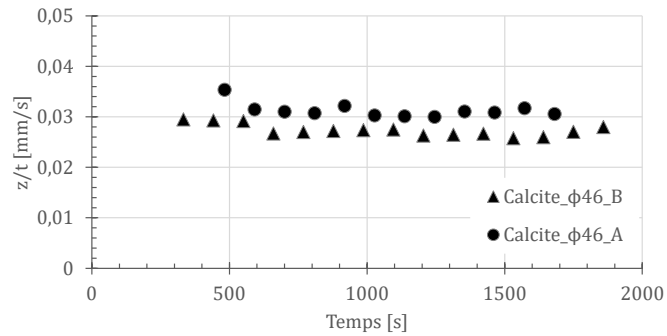


Figure 3-12 : Evolution du rapport z/t dans la calcite imbibée par le haut. IRM.

4. CONCLUSIONS SUR LA PENETRATION DE L'EAU DANS UNE POUDRE ET LEUR INFLUENCE SUR L'IMPRESSION 3D SUR LIT DE POUDRE

Les expériences menées dans ce chapitre avaient pour vocation de mieux comprendre les mécanismes de diffusion de l'eau dans un milieu poreux afin de pouvoir déterminer quels seront les meilleurs paramètres d'impression choisir. La méthode de liaison sélective repose effectivement sur un contrôle de la répartition de l'eau dans la poudre permettant de lier sélectivement une partie de la poudre seulement, tout en garantissant une quantité suffisante d'eau pour permettre l'hydratation la plus optimale possible du liant. Les expériences que nous mènerons à l'imprimante seront menées sur des formulations cimentaires, mais nous avons choisi de travailler avec une gamme de quatre matériaux dont les propriétés physico chimiques sont intéressantes pour simplifier le système.

Nous avons ainsi pu constater que le sens d'imbibition joue un rôle non négligeable dans le comportement du matériau. Tout d'abord, en termes de propagation du front, les essais imbibés par le bas sont en bonne adéquation avec le modèle largement utilisé aujourd'hui d'une propagation en racine du temps. Cependant, les essais menés par le haut ont révélé la formation d'une fissure en début d'imbibition pour un nombre non négligeable d'essais. La formation de la fissure est naturellement fortement impactée par la qualité du processus de compaction, car les poudres restent des matériaux déformables et les interactions entre les grains sont faibles.

De plus, le moment d'apparition de la fissure est fortement corrélé avec le moment où la cinétique de propagation du front bifurque vers une progression linéaire. Dès lors, le front perd progressivement son pouvoir saturant. La méthode de suivi par analyse atteint alors ses limites car elle ne renseigne en rien sur la quantité d'eau présente dans l'échantillon. De plus, particulièrement sensible aux effets de bord, il est nécessaire de souligner que des variations de saturations restent invisibles sans l'utilisation de l'IRM.

Effectivement, la faible résolution temporelle de cette technique ne permet d'obtenir des profils qu'à partir d'une centaine de secondes environs, et qui laissent donc penser que seule l'imbibition après fissure a pu être capturée dans la calcite. Pourtant la comparaison des essais dans la calcite imbibée dans les deux sens montre bien que la cinétique en racine du temps est bien capturée à l'IRM en imbibant par le bas, tandis qu'une cinétique linéaire est observée par le haut.

Lors de l'impression, nous souhaitons éviter la formation de fissure pour éviter de fragiliser l'impression, mais également pour favoriser la diffusion d'un front plus saturant. Cela aura ainsi pour effet de faciliter le démoulage des pièces et d'accroître la précision d'impression en

optimisant la quantité d'eau disponible pour l'hydratation du ciment dans la couche. Cependant, le processus d'impression nous impose d'adapter les paramètres pour éviter une propagation linéaire dont la cinétique ne ralentirait pas.

Les essais menés dans le sable attestent d'une grande rigidité du squelette granulaire et d'une grande cinétique de propagation du front, en raison principalement de la grande taille des grains qui le composent. Une première solution envisageable pour empêcher la formation de fissure est de rigidifier la poudre en y ajoutant du sable. La grande différence de granulométrie entre le sable et la calcite permettra ainsi un empilement granulaire indéformable et interdira la formation de fissures.

La seconde solution envisagée est de forcer un ralentissement de la cinétique de diffusion de l'eau dans la poudre à l'aide de granulats naturels biosourcés. Des additifs tels que les éthers de celluloses sont souvent utilisés pour réduire la propagation de l'eau en augmentant fortement la viscosité du fluide.

D'autre part, le chanvre est un granulat naturel de plus en plus valorisé pour ses propriétés isolantes, mais il représente en réalité un challenge dans un contexte d'impression 3D, notamment en raison de sa forte réactivité en présence d'eau. Néanmoins, il peut être intéressant de considérer ses propriétés absorbantes pour réduire la cinétique de diffusion dans la poudre.

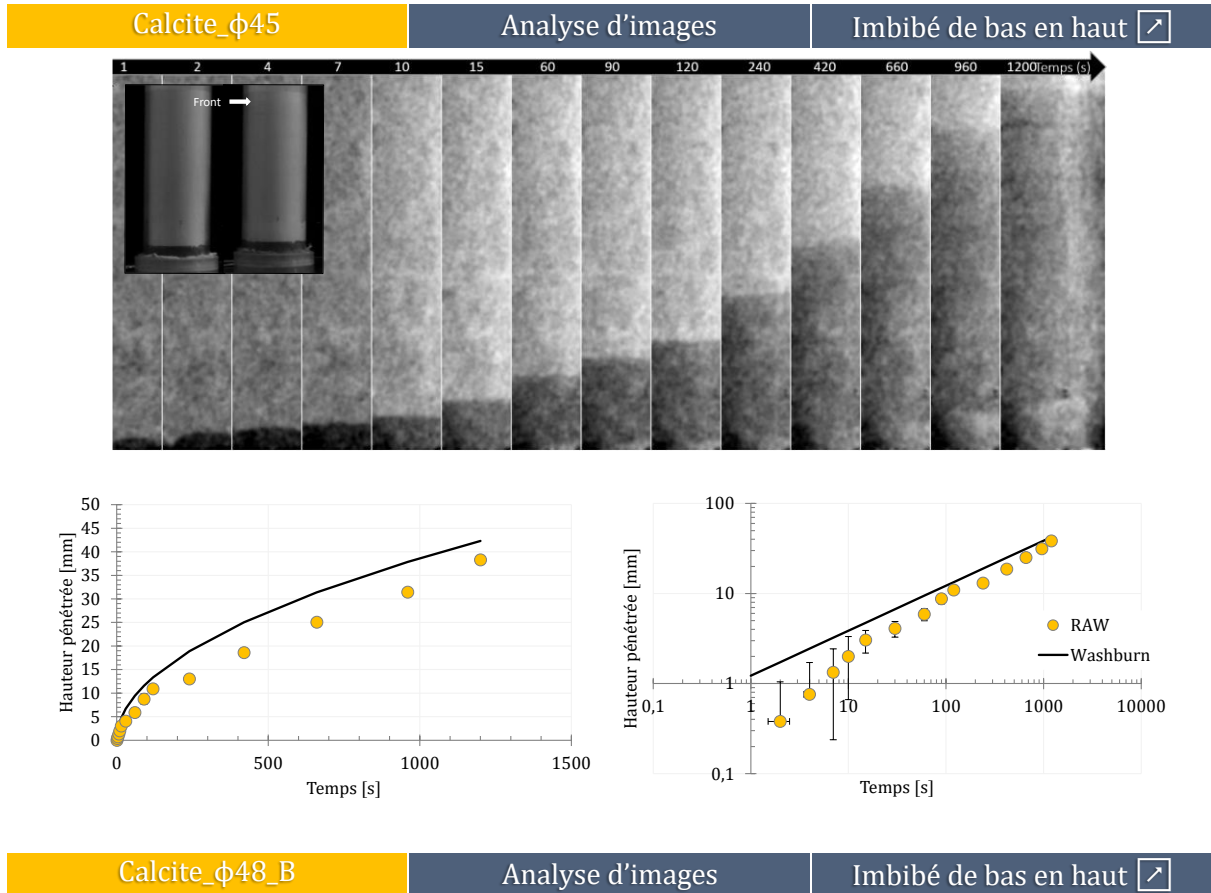
Ainsi, après avoir étudié comment s'étale une goutte à la surface de la poudre, nous verrons l'impact de granulats poreux dans la matrice sur la cinétique de diffusion.

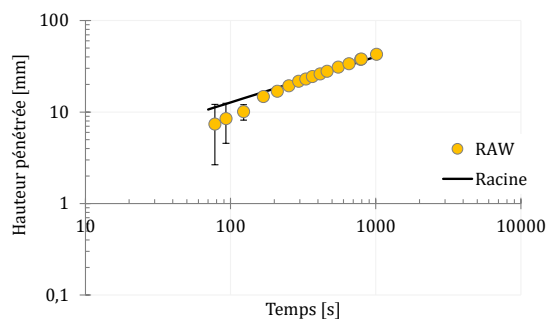
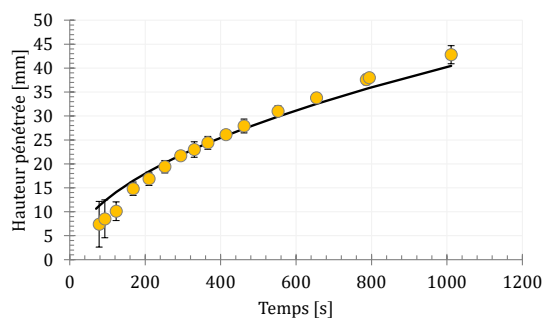
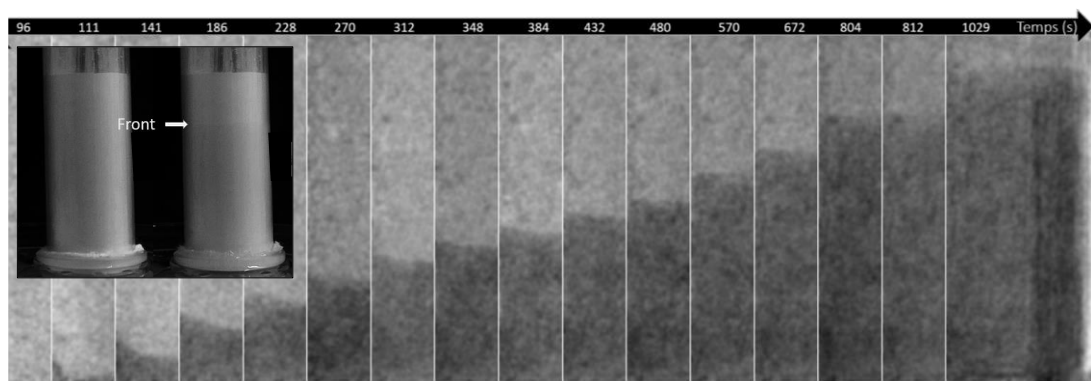
BIBLIOGRAPHIE

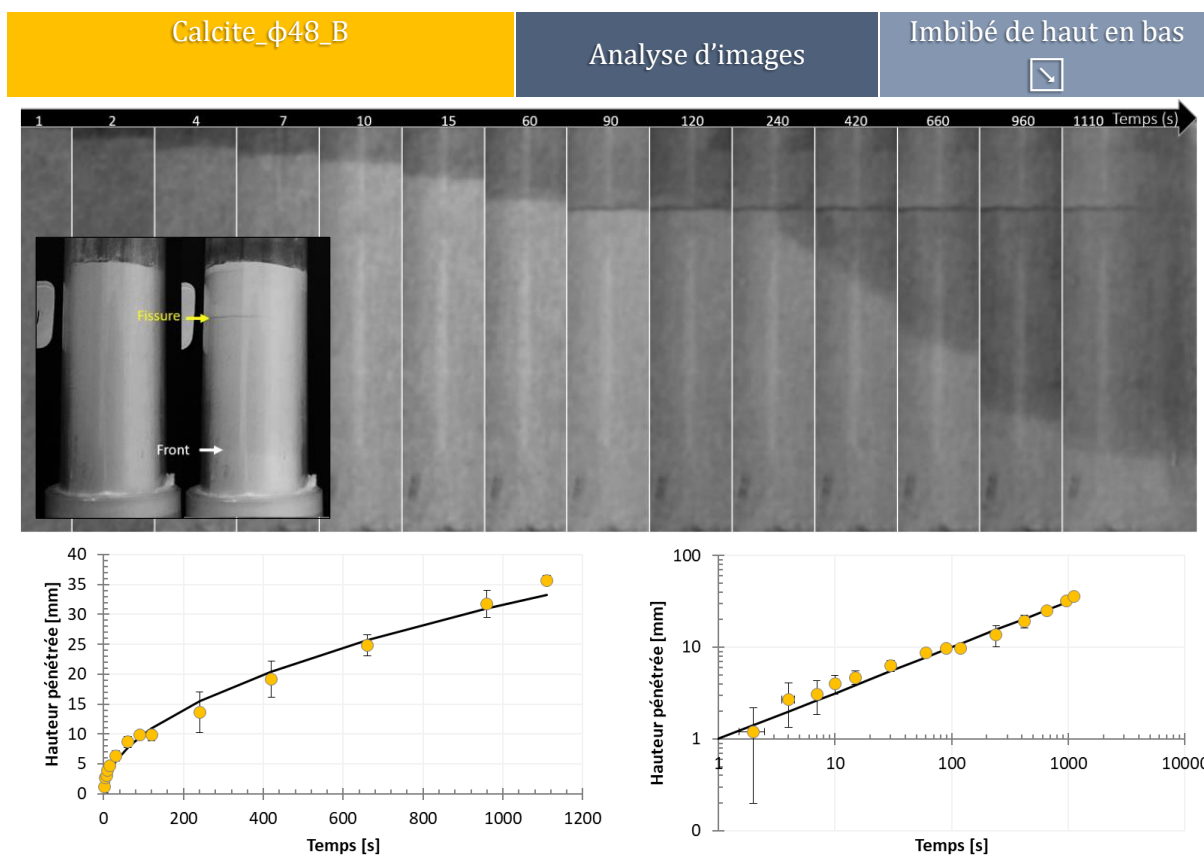
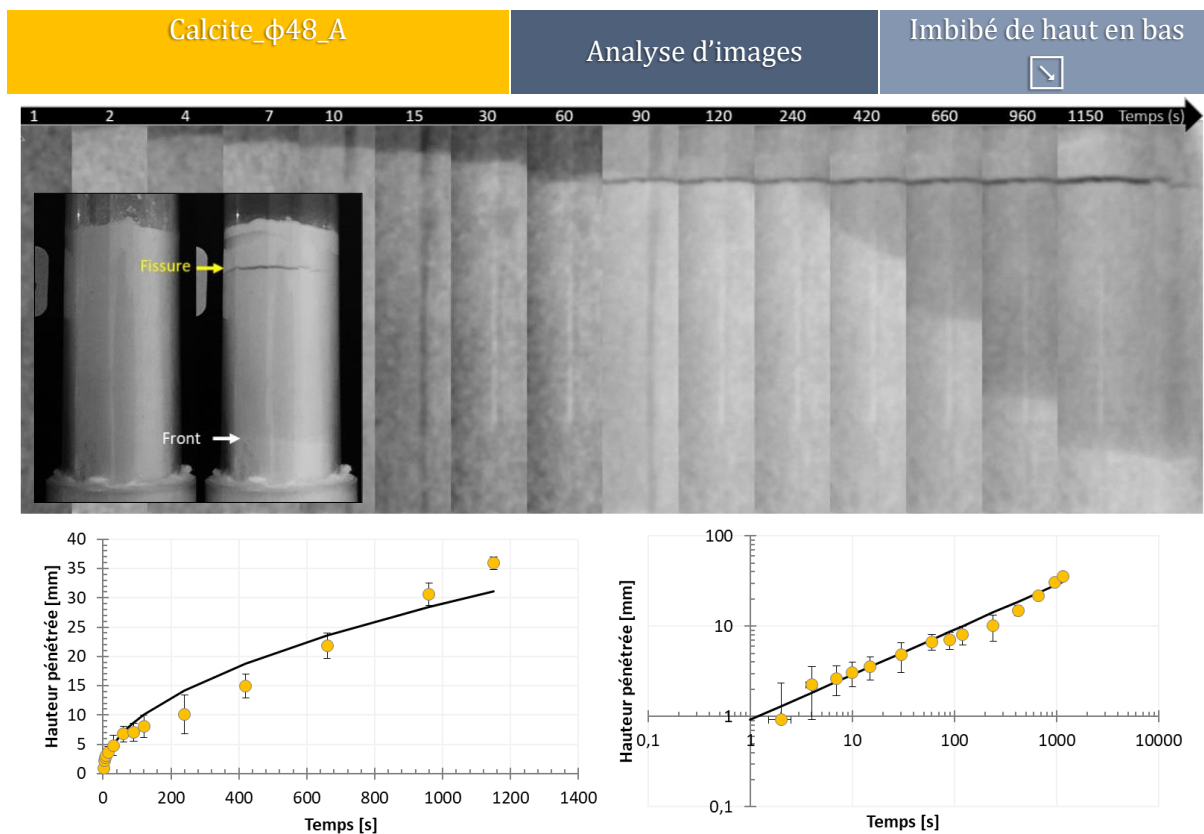
- [1] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », *Phys. Rev.*, vol. 17, n° 3, p. 273-283, mars 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.273.
- [2] I. Mai, D. Lowke, et A. Perrot, « Fluid intrusion in powder beds for selective cement activation – An experimental and analytical study », *Cement and Concrete Research*, vol. 156, p. 106771, juin 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106771.
- [3] M. Cocusse *et al.*, « Two-step diffusion in cellular hygroscopic (plant-like) materials », p. 20.
- [4] M. Fourmentin, « Impact de la répartition et des transferts d'eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées », p. 198.
- [5] A. Bismarck *et al.*, « Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior », *Polym. Compos.*, vol. 23, n° 5, p. 872-894, oct. 2002, doi: 10.1002/pc.10485.
- [6] S. Amziane, F. Collet, M. Lawrence, C. Magniont, V. Picandet, et M. Sonebi, « Recommendation of the RILEM TC 236-BBM: characterisation testing of hemp shiv to determine the initial water content, water absorption, dry density, particle size distribution and thermal conductivity », *Mater Struct*, vol. 50, n° 3, p. 167, juin 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1029-3.
- [7] « Afnor EDITIONS ». Consulté le: 30 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/Store/Preview/DisplayExtract?ProductID=18582&VersionID=6>
- [8] C. Djahedi, M. Bergensträhle-Wohlert, L. A. Berglund, et J. Wohlert, « Role of hydrogen bonding in cellulose deformation: the leverage effect analyzed by molecular modeling », *Cellulose*, vol. 23, n° 4, p. 2315-2323, août 2016, doi: 10.1007/s10570-016-0968-0.
- [9] Y. Jiang, M. Lawrence, A. Hussain, M. Ansell, et P. Walker, « Comparative moisture and heat sorption properties of fibre and shiv derived from hemp and flax », *Cellulose*, vol. 26, n° 2, p. 823-843, janv. 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2145-0.
- [10] « Thèse de T.Sedran (1999), Rhéologie et rhéométrie des bétons, application aux bétons autonivelants ».

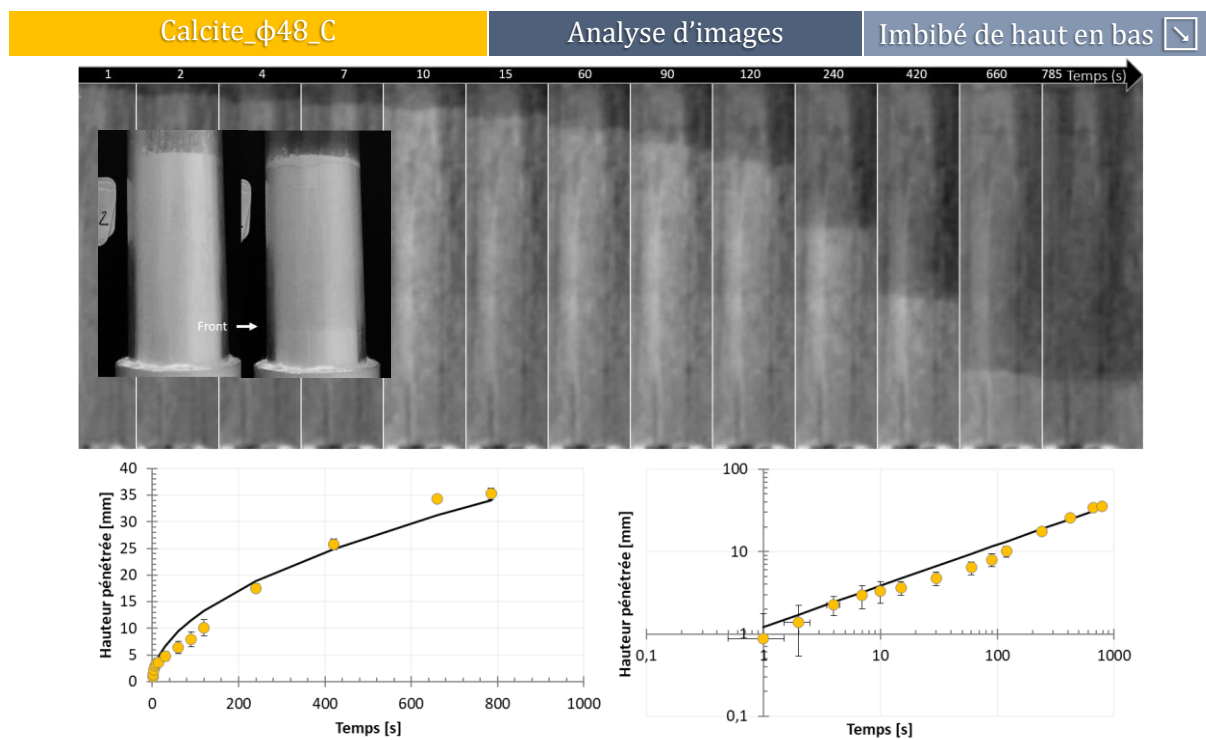
ANNEXE : Exposition de toutes les photos du front d'imbibition des expériences par analyse d'images

DANS LA CALCITE

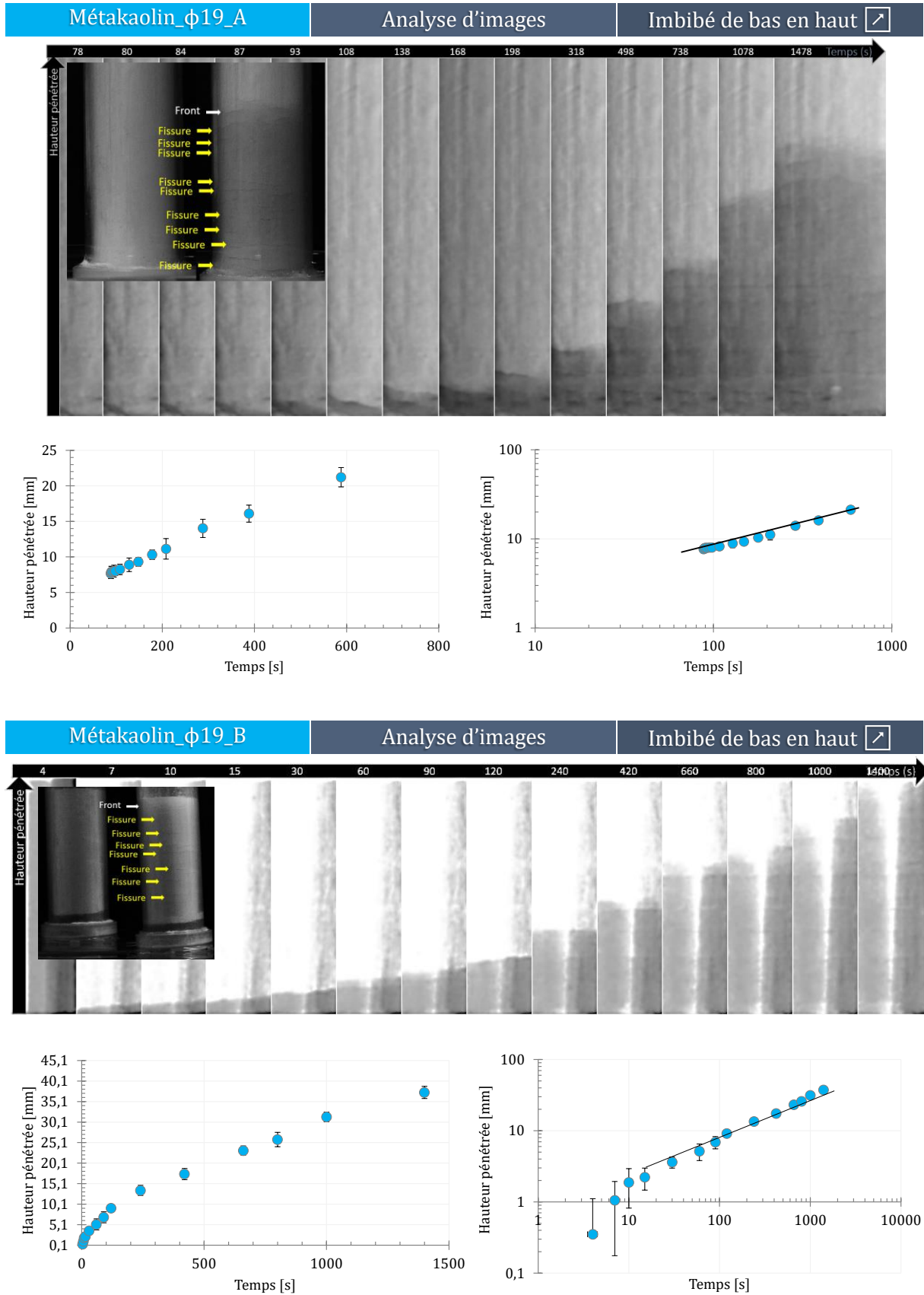


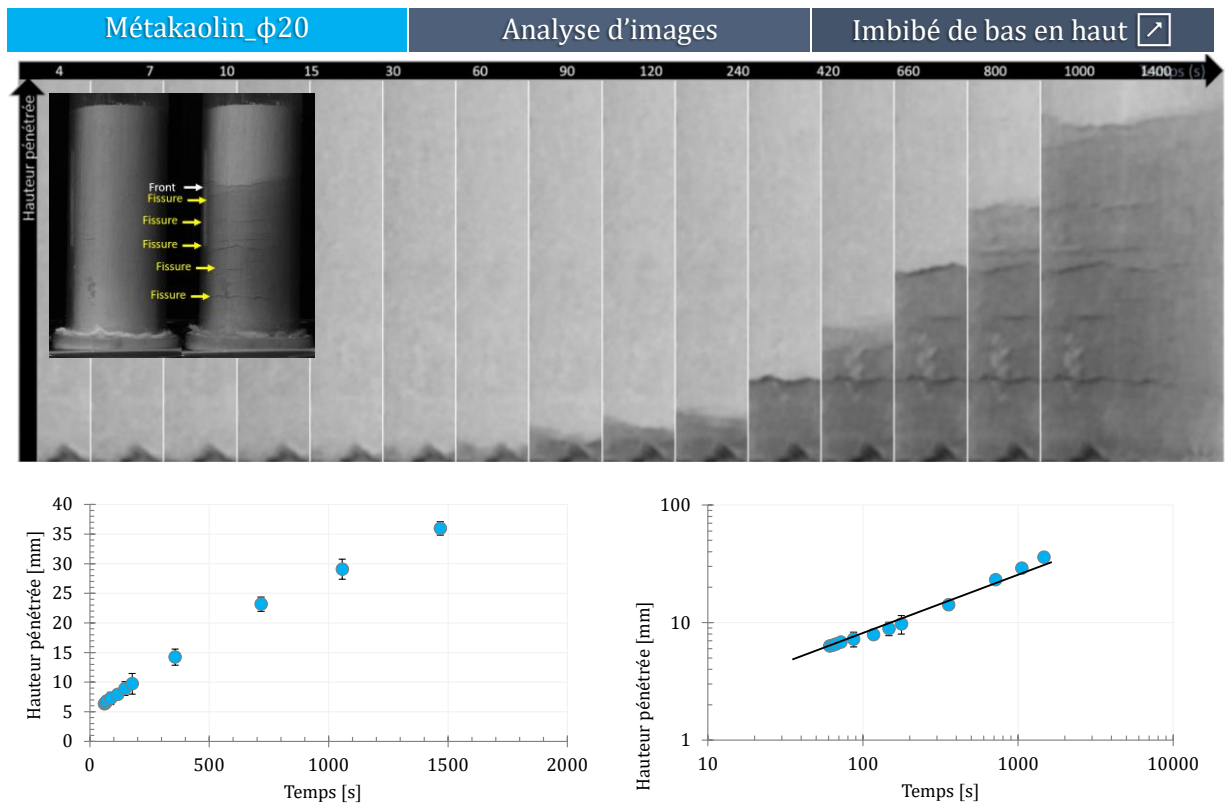




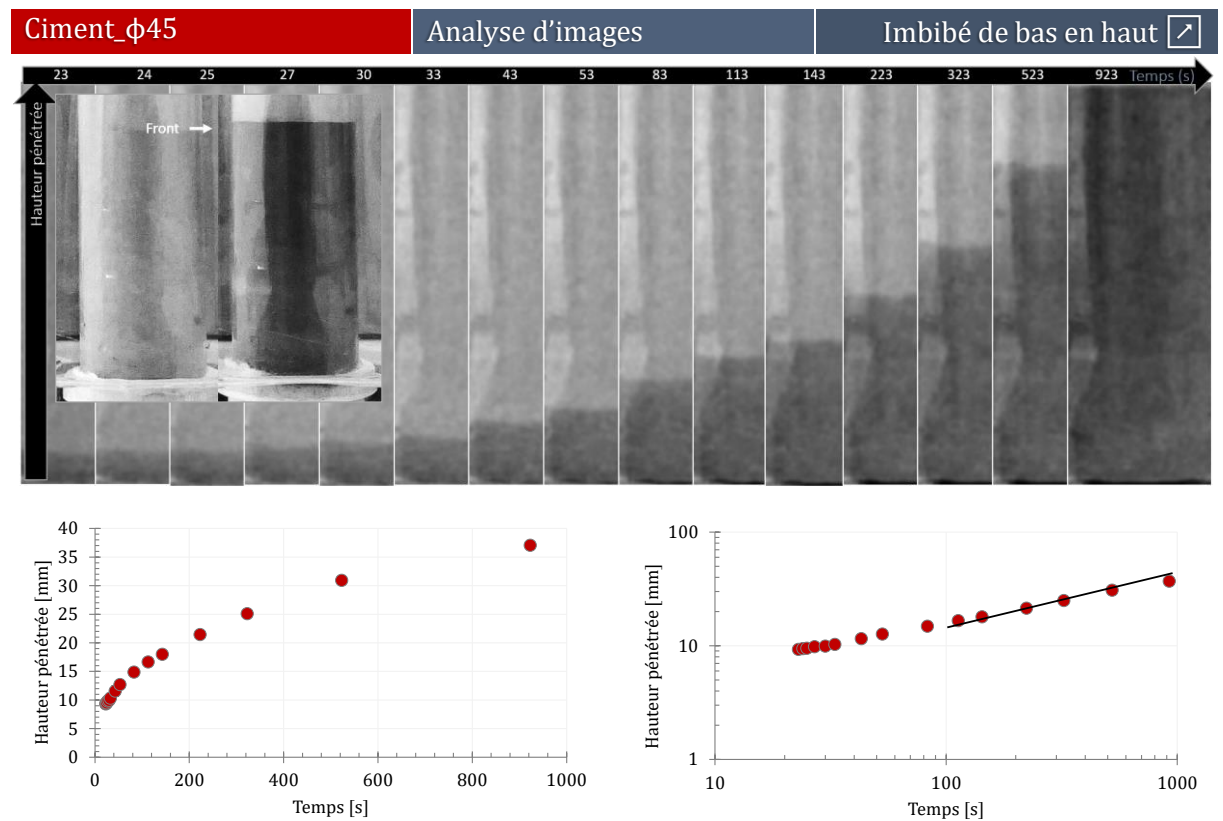
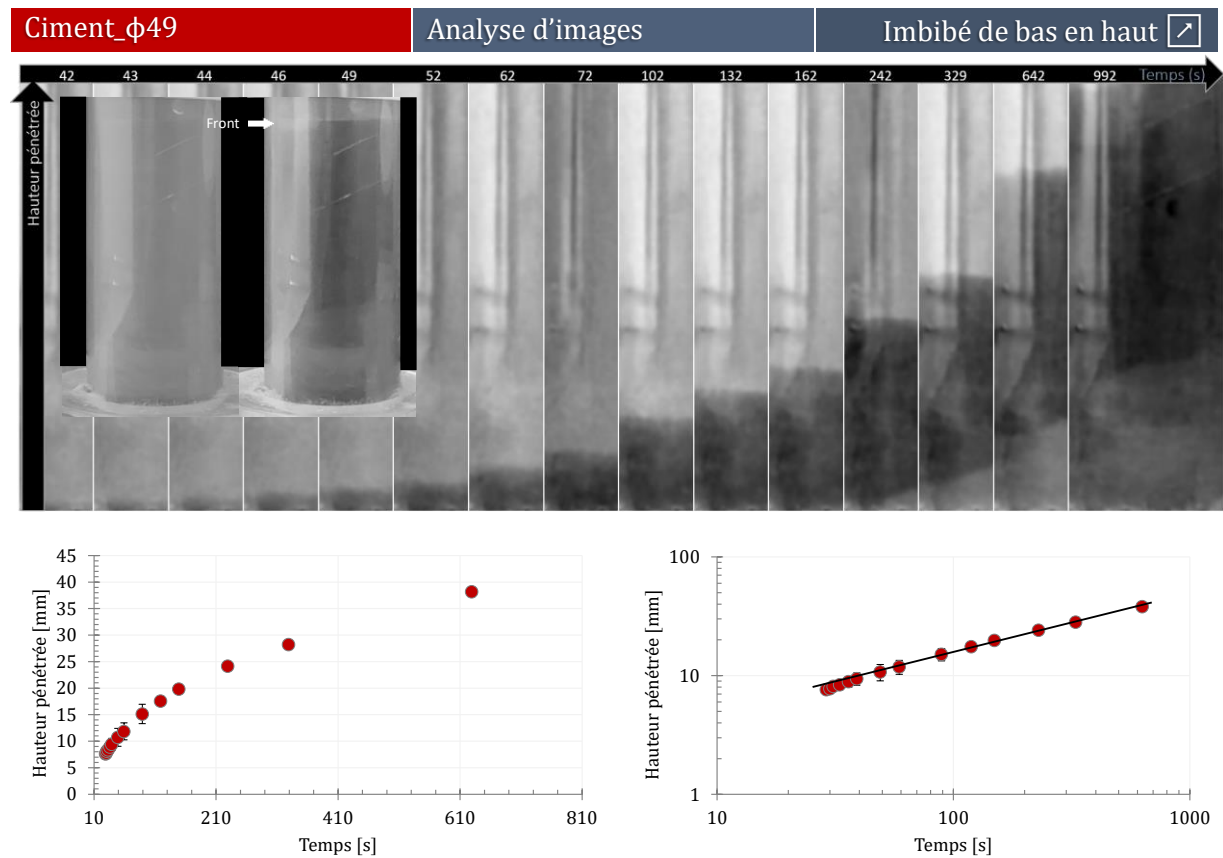


DANS LE METAKAOLIN





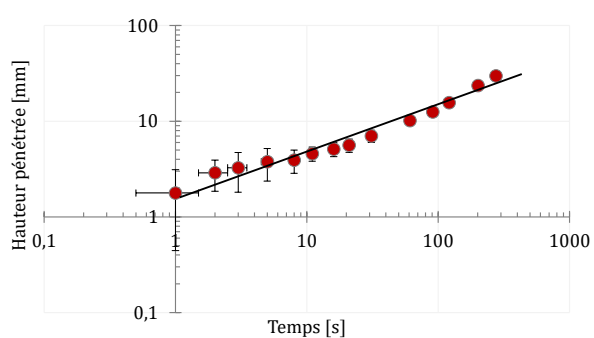
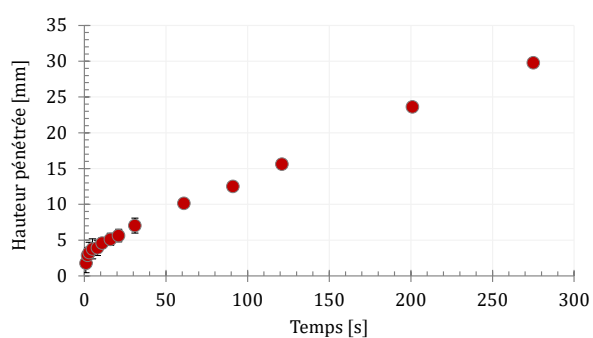
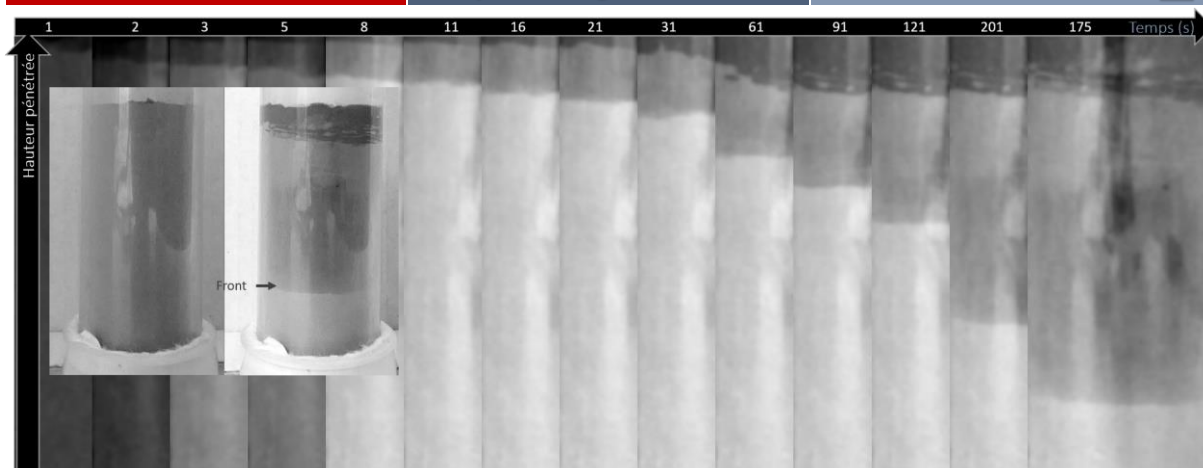
DANS LE CIMENT



Ciment_φ51_A

Analyse d'images

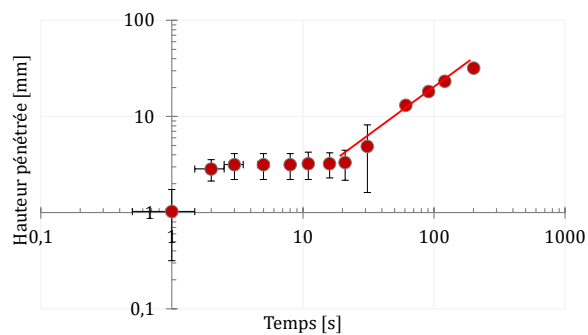
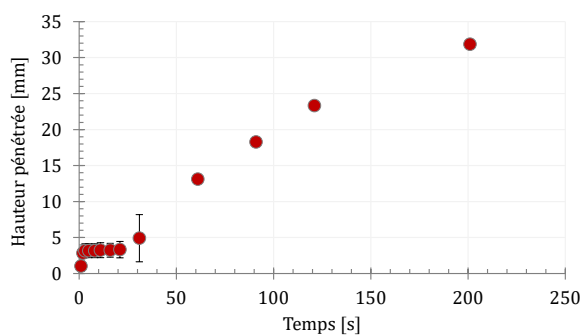
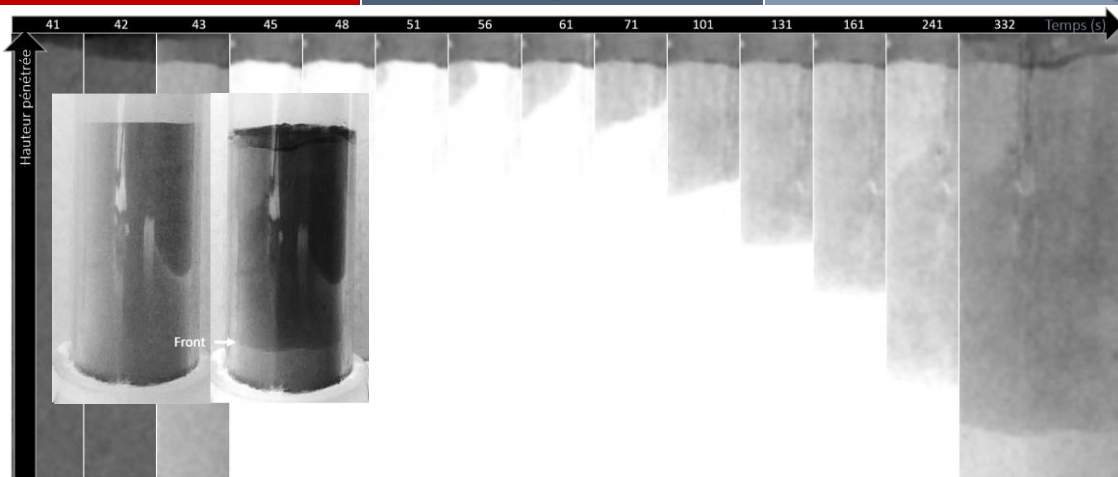
Imbibé de haut en bas 



Ciment_φ51_B

Analyse d'images

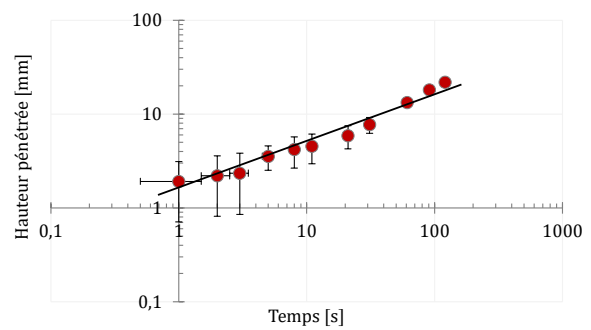
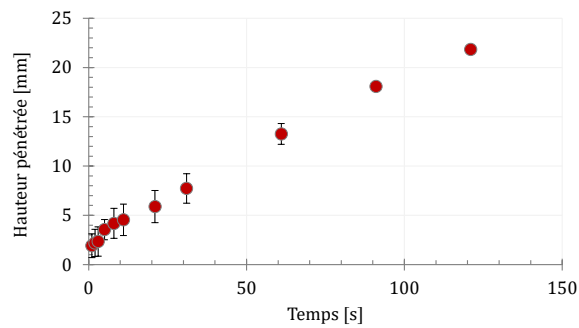
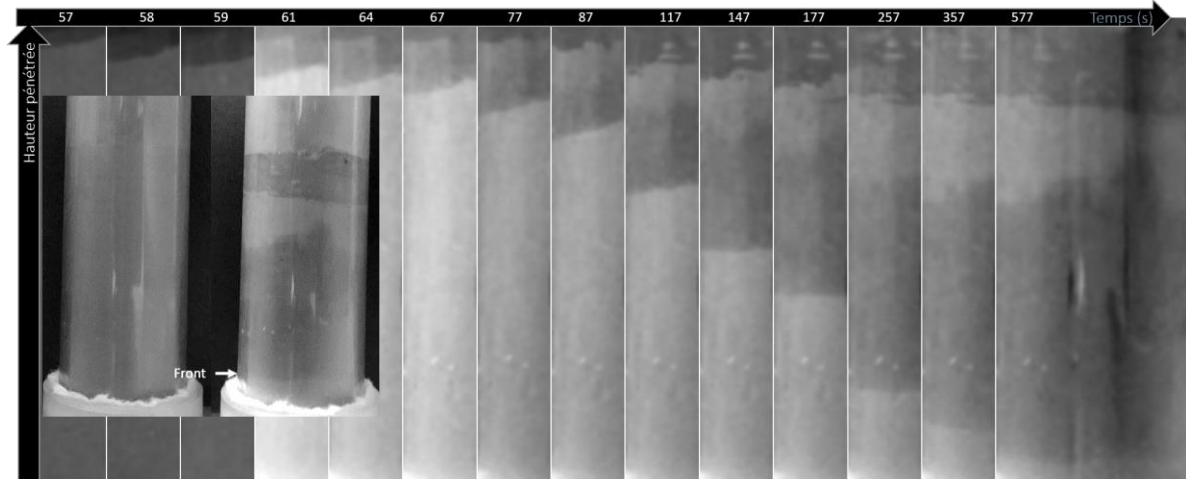
Imbibé de haut en bas 



Ciment_φ51_C

Analyse d'images

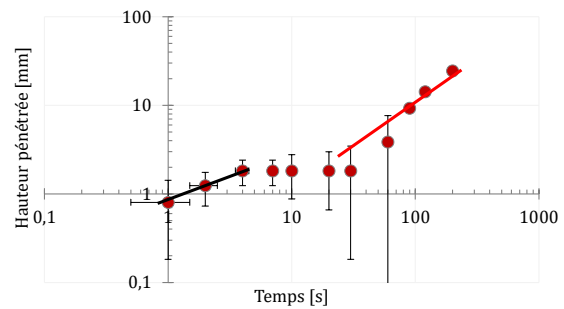
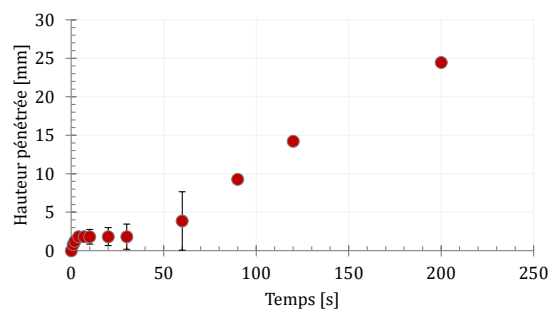
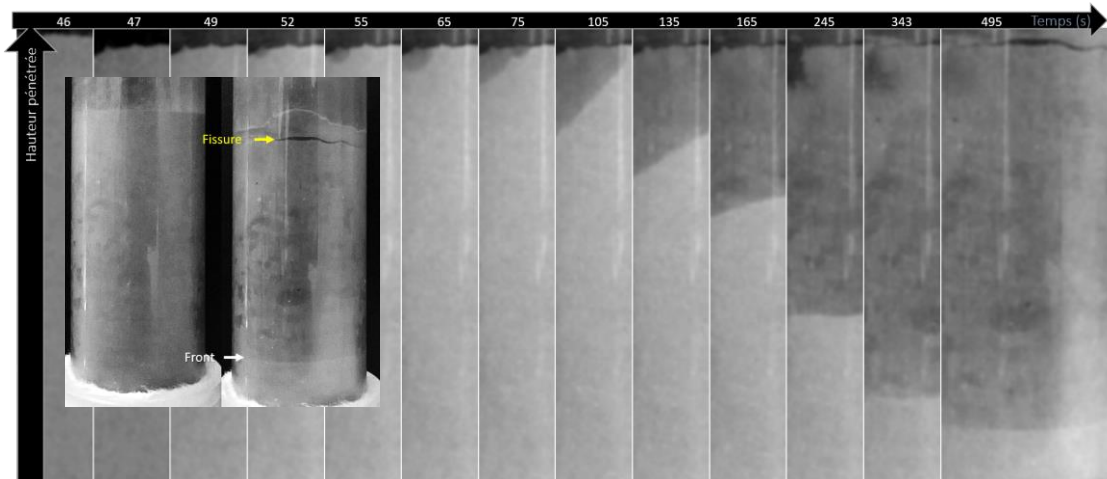
Imbibé de haut en bas 



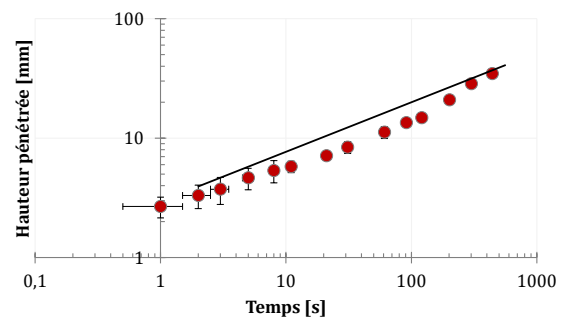
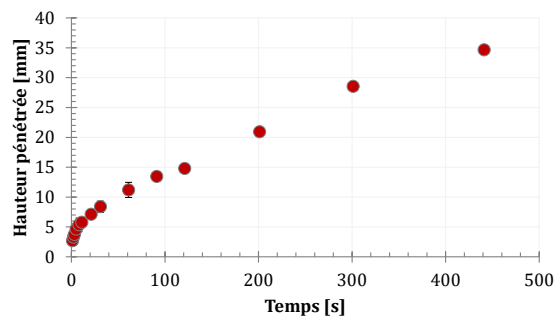
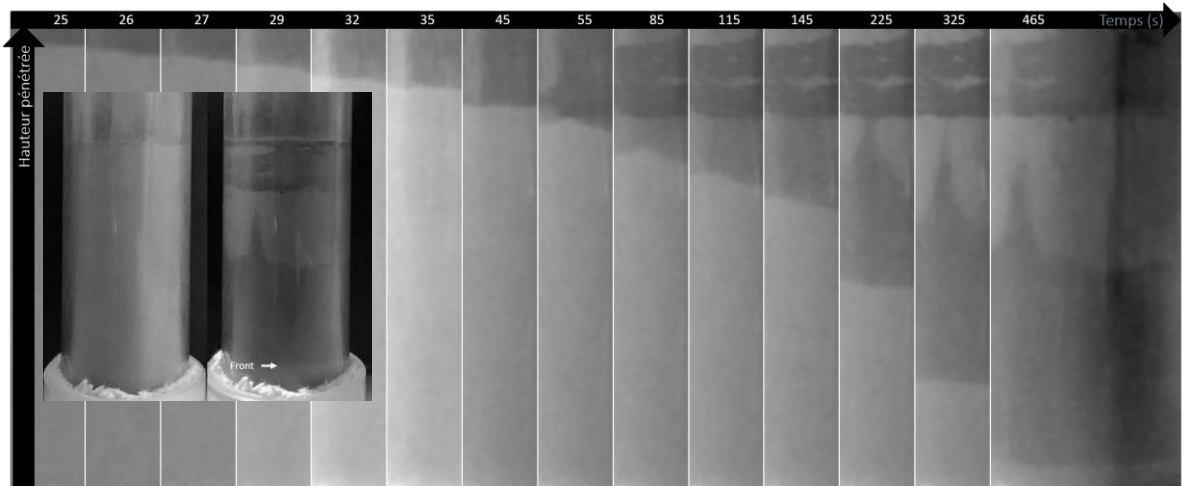
Ciment_φ51_D

Analyse d'images

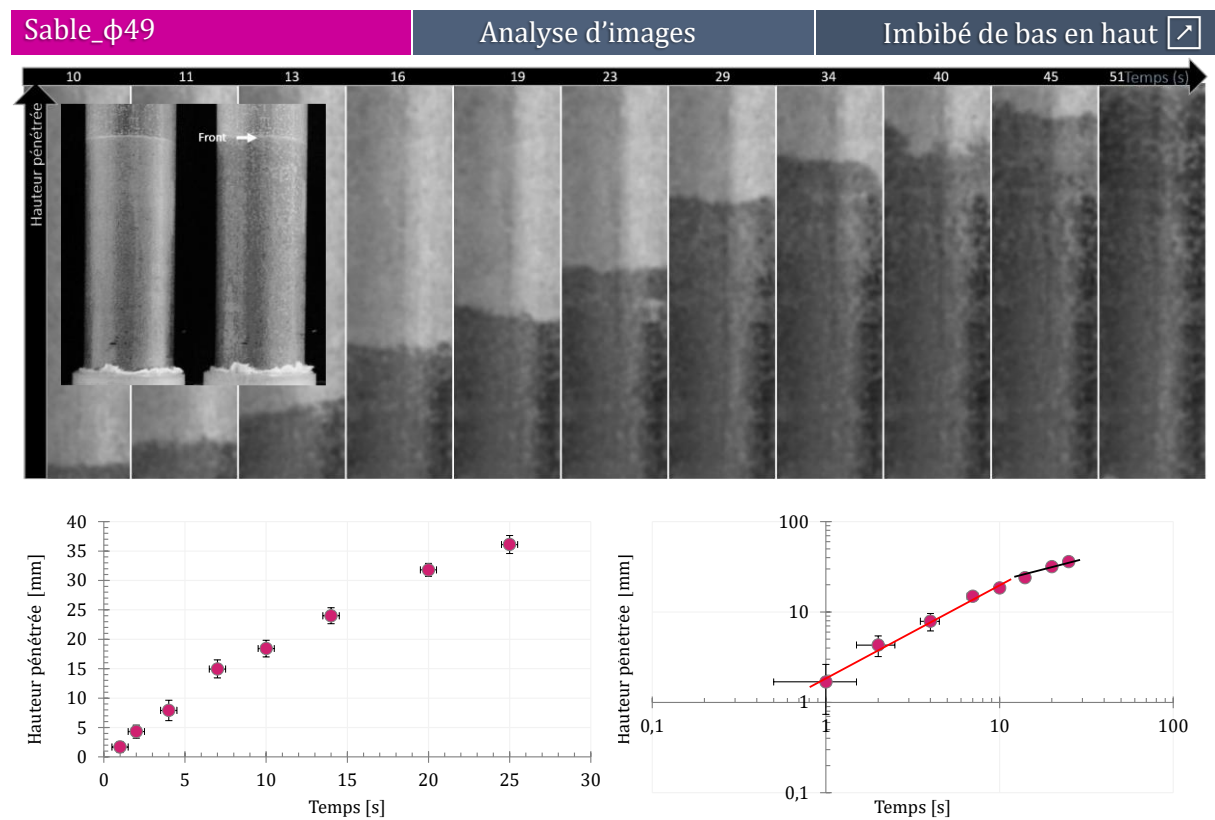
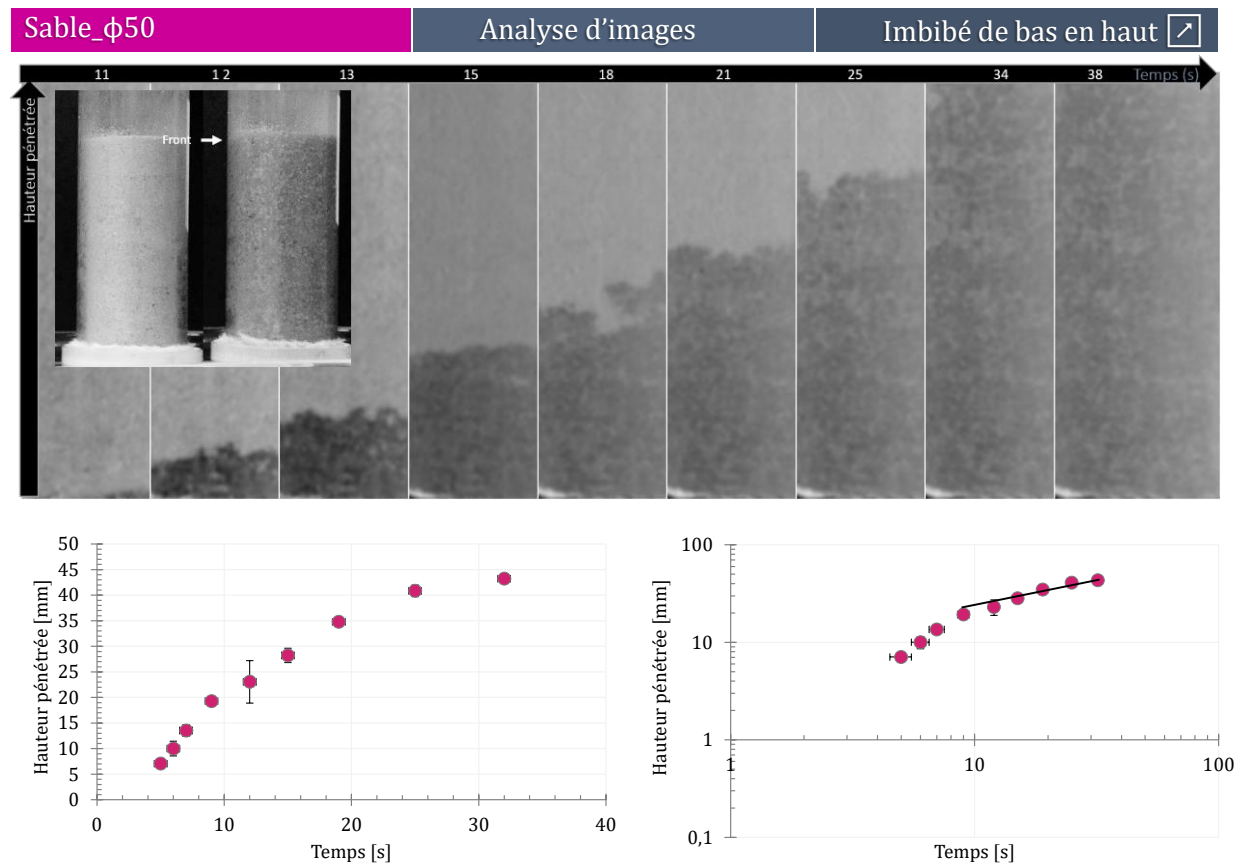
Imbibé de haut en bas 

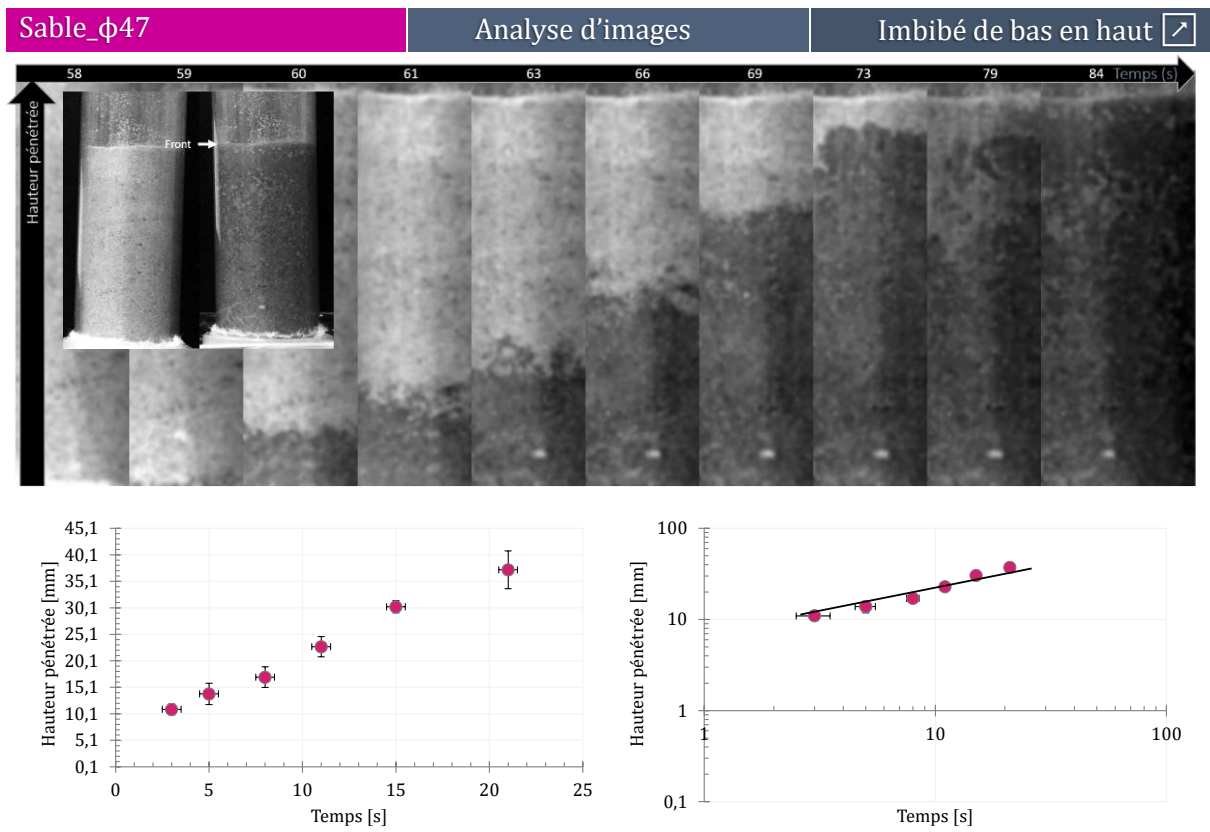


Ciment_φ54 Analyse d'images Imbibé de haut en bas 



DANS LE SABLE





Chapitre 5 : Etude de l'étalement d'une goutte à la surface d'une poudre

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	173
1.1. Etude expérimentale des paramètres d'influence sur l'étalement des gouttes..	174
1.2. Observation visuelle des échantillons	175
1.2.1. Forme des empreintes.....	175
1.2.2. Formation d'une auréole.....	177
1.2.3. Rugosité de surface de l'échantillon.....	177
1.3. Etude des facteurs influençant l'étalement d'une goutte à la surface du poudre cimentaire	178
1.3.1. Impact de la taille initiale de la goutte.....	178
1.3.2. Impact de la compacité sur la dimension de l'empreinte	179
1.3.3. Impact de la taille de la porosité sur l'étalement de la goutte	182
1.3.4. Impact de la tension de surface et de la viscosité.....	185
1.4. Conclusion sur l'étude des paramètres affectant l'étalement des gouttes	186
2. Compétition entre l'étalement et l'imbibition d'une goutte à la surface d'une poudre	187
2.1. Etalement d'une goutte sur une surface lisse non perméable	187
2.1.1. Définition d'un temps caractéristique de l'étalement.....	187
2.1.2. Application aux matériaux de l'étude	189
2.2. Imbibition d'une goutte dans un milieu poreux	189
2.2.1. Définition d'un temps caractéristique d'imbibition verticale.....	189
2.2.2. Temps caractéristique de l'imbibition dans les matériaux de l'étude.....	191
2.3. Prévision du diamètre étalé à partir de la compétition entre l'imbibition et l'étalement	193
2.4. Conclusions sur la compétition entre étalement et imbibition.....	195
3. Extrapolation au procédé d'impression 3D par liaison sélective	197
Conclusion.....	198
Bibliographie.....	199
Annexe A : Comparaison des échantillons – Calcite, Ciment, Métakaolin et sable Palvadeau	200
Annexe B : Comparaison des échantillons obtenus pour les trois sables	201
Annexe C : Comparaison des échantillons obtenus pour les autres essais.....	202

TABLE DES MATIERES

Figure 2-1 : Essai de dépôt de gouttes sur calcite où la poudre s'est affaissée au contact de la goutte	175
Figure 2-2 : Essais les plus extrêmes en termes de compaction testées pour le métakaolin (A) 20% et (B) 27%.	176
Figure 2-3 : Photo agrandie des échantillons n'ayant pas fissuré (A) dans le ciment et (B) la calcite.	176
Figure 2-4 : Photos des cas extrêmes des compactions les plus faibles obtenues pour les échantillons de sable	177
Figure 2-5 : Tâches de diffusion observées dans le ciment	177
Figure 2-6 : Echantillons de poudre de ciment accusant d'une moins bonne compaction sur le pourtour.....	178
Figure 2-7 : Evolution du diamètre de l'empreinte selon le diamètre initial de la goutte à compacité fixée	179
Figure 2-8 : Illustration des compacités critiques avec l'allure de l'impact (photos d'échantillons de calcite)	179
Figure 2-9 : Evolution de l'étalement de l'empreinte selon la compacité de la poudre et la taille de la goutte et la compacité de l'échantillon de poudre (A) la calcite, (B) le ciment, (C) le métakaolin et (D) le sable.	180
Figure 2-10 : Evolution de l'étalement en fonction du rapport $\phi\phi_{max}$. (A) Calcite, (B) ciment, (C) métakaolin, (D) Sable.....	181
Figure 2-11 : (A-B) Allure des empreintes dans les billes de verre et (C) empreintes de côté pour l'observation des cratères. Images agrandies.	183
Figure 2-12 : Diamètre de l'empreinte dans les billes des deux classes granulaire, goutte de 5.62 mm de diamètre initial.	183
Figure 2-13 : Allure des empreintes dans des échantillons de sable Palvadeau, compacté à 58%. Images agrandies.....	184
Figure 2-14 : Evolution du diamètre de l'empreinte selon le diamètre initial de la goutte pour les trois sables ($D_0 = 5.32\text{mm}$).	184
Figure 2-15 : Photos des échantillons de sables de granulométrie différentes. Images agrandies	185
Figure 2-16 : Evolution du diamètre de l'empreinte selon la tension de surface de la goutte déposée. Métakaolin et eau/Triton	185
Figure 2-17 : Evolution du diamètre de l'empreinte avec la viscosité de la goutte déposée. Ciment Eau/Tempo12.....	186

Figure 2-1 : Schéma d'une goutte déposée à la surface d'une surface lisse et non perméable.	187
Figure 2-2 : Evolution du temps caractéristique de l'étalement en fonction de la compacité des échantillons, (A) dans la calcite, (B) le ciment, (C) le métakaolin et (D) le sable	189
Figure 2-3 : Schéma de l'imbibition d'une goutte dans une poudre.	190
Figure 2-4 : Evolution du temps caractéristique d'imbibition en fonction de la compacité, (A) dans la calcite, (B) le ciment, (C) le métakaolin et (D) le sable	192
Figure 2-5 : Evolution des temps caractéristiques d'imbibition et d'étalement pour la définition du rayon critique.	193
Figure 2-6 : Evolution rayon final attendu R_f par le modèle en fonction du rayon initial de la goutte à la puissance 15/14 pour tous les matériaux de l'étude	194

INTRODUCTION

La méthode d'impression 3D sur lit de poudre fonctionne en injectant de l'eau à la surface de la poudre, où les gouttes s'évalent et pénètrent dans la couche de poudre pour hydrater le liant. Dans ce contexte, il est notamment question d'une part de limiter l'impact de la goutte à la surface de la poudre pour éviter d'initier des points de fragilité dans la pièce dès le processus d'impression. D'autre part, il est nécessaire de maîtriser la dimension de l'étalement des gouttes car cela permet d'éviter que des zones non hydratées persistent après le dépôt, et d'améliorer la forme de l'impression en contrôlant la diffusion de l'eau dans la poudre [1], [2], [3].

D'un point de vue processus, diverses possibilités peuvent être envisagées en modifiant les paramètres d'impression ou par exemple le type de buse pour garantir que l'eau est effectivement déposée à l'endroit souhaité. Physiquement, il est question d'impacter le moins possible la poudre lors du dépôt de l'eau à sa surface pour éviter d'initier des points de fragilité dès le processus d'impression. D'autre part, il est nécessaire de maîtriser quelle est la surface d'étalement d'une goutte à la surface de la poudre car cela permet d'optimiser la trajectoire en évitant de laisser des zones non mouillées. C'est donc une manière de prévoir et optimiser le procédé d'impression, tout en cherchant à augmenter la géométrie de la pièce imprimée et l'hydratation du liant.

Cependant, l'étude de l'étalement de goutte sur des matériaux composites, comportant un liant, mais également du sable ou du chanvre, affecte la manière avec laquelle l'eau se répartie et pénètre dans l'échantillon. D'autant plus que lors de l'injection dans l'imprimante, ce sont en réalité deux phénomènes qui interviennent et entrent en compétition : l'étalement de la goutte à la surface de la poudre, et sa pénétration dans le milieu poreux.

Ainsi, nous avons étudié dans le chapitre précédent l'évolution la profondeur de pénétration de l'eau dans la poudre et on en sait plus sur la cinétique de propagation tant que de l'eau est présente en surface. A présent concernant l'étalement, diverses études existent déjà, et notamment le modèle de Tanner[4], [5] qui décrit l'étalement d'une goutte sur une surface lisse et non perméable. Ce chapitre a donc pour objectif d'identifier les principaux paramètres d'influence qui affectent l'étalement de gouttes d'eau à la surface d'une poudre composée de matériaux utilisés dans le domaine de la construction et qu'il est tout à fait possible d'utiliser dans l'imprimante. Nous pourrons ensuite mettre en pratique ces enseignements dans le dernier chapitre où nous verrons l'adaptation des paramètres d'impression au regard de cette étude.

1. ETUDE EXPERIMENTALE DES PARAMETRES D'INFLUENCE SUR L'ETALEMENT DES GOUTTES

Les échantillons sont préparés selon le protocole donné en *Chapitre 2 : Matériaux et Méthode* et se présentent comme un volume de poudre compactée dans une boîte de pétri. Les gouttes d'eau distillée sont déposées à la surface de la poudre à l'aide d'une micropipette. Le volume de la goutte et le diamètre correspondant est estimé à partir de la masse de dix gouttes, ce qui suppose qu'elle arrive de forme sphérique au moment de l'impact avec la poudre. Trois dimensions de gouttes ont été déposées, respectivement de masses 4.3 mg, 9.30 mg, 19.30 mg et de diamètres initiaux 4.35 mm, 5.62 mm ou 7.17 mm, qui sont de l'ordre de ceux applicables avec la buse de l'imprimante.

Lorsque la goutte tombe à la surface de la poudre, elle arrive avec très peu de vitesse initiale. La micropipette est en effet très proche de la surface (1.5 cm) et la goutte tombe sans vitesse initiale depuis la micropipette, une fois que la masse de la goutte est supérieure à la tension de surface qui la retient à la micropipette. Une photo de l'échantillon est prise à la fin du dépôt de gouttes.

On définit l'empreinte de la goutte comme la surface mouillée laissée par la goutte sur la poudre lorsqu'elle s'est étalée à sa surface. La zone de l'empreinte est la plus saturée car elle correspond à la zone où la diffusion s'est effectuée en présence d'eau à la surface.

L'analyse d'image des empreintes des gouttes sur la poudre détaillée est également donnée dans le *Chapitre 2*, mais nous pouvons rappeler ici qu'elle consiste essentiellement à compter le nombre de pixels impliqués dans la zone mouillée et à en déduire une aire d'un cercle équivalent.

La campagne d'essais a été menée pour tester la même gamme de matériaux que dans le chapitre précédent sur l'imbibition, à savoir le ciment, la calcite, le métakaolin et le sable Palvadeau. Certains résultats ont nécessité l'utilisation de matériaux annexes, dont le *Tableau 1* résume les dimensions principales.

Matériau	Classe granulométrique [μm]	D_{50} [μm]
Ciment		10
Calcite		10
Métakaolin		5
Sable Palvadeau	[0-315]	160
Sable Palvadeau tamisé	[0-100]	50
Sable HN31		325
Billes de verre	[1-50]	25
Billes de verre	[50-100]	75

Tableau 1 : Propriétés des poudres utilisées pour l'étude de l'étalement des gouttes

Le protocole de compaction permet d'obtenir différents degrés de compaction. L'ensemble des photos des échantillons ayant servi à l'obtention des résultats présentés dans ce chapitre sont présentés en annexe.

1.1. OBSERVATION VISUELLE DES ECHANTILLONS

1.1.1. Forme des empreintes

A l'observation des empreintes, nous constatons que plusieurs formes ont été obtenues, d'une empreinte très circulaire, à des formes plus irrégulières. Les images des empreintes sont agrandies afin de distinguer les détails nécessaires à la compréhension.

Les empreintes restent de manière générale circulaires quand on augmente la compacité de la poudre. En effet des essais (montrés en *Figure 1-1*) montrent un autre cas, pour lequel on distingue un cercle. La poudre contenue en son centre s'est affaissée au contact de la goutte. Ce retrait est obtenu pour la calcite notamment, mais il peut être également observé dans le ciment (voir *Figure 1-1-B*), même si l'empreinte n'est pas circulaire. Un tel retrait n'est jamais observé lors du dépôt des gouttes de plus petit diamètre, notamment en raison du fait que les photos soient prises du dessus et que les retraits les plus importants produisent une ombre suffisante pour être observée.

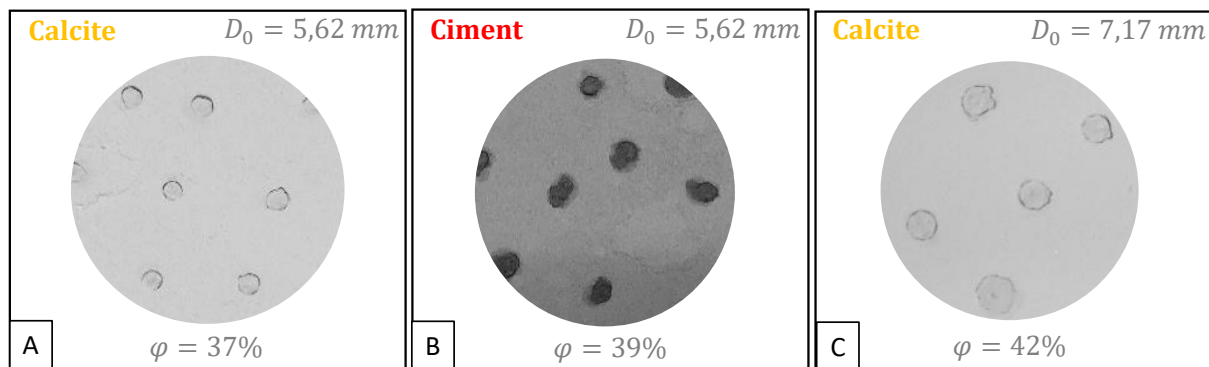


Figure 1-1 : Essai de dépôt de gouttes sur calcite où la poudre s'est affaissée au contact de la goutte

De plus, une grande partie des échantillons présentent une fine fissure entre l'empreinte et la poudre intacte. Elle apparaît pour les échantillons de ciment, calcite et métakaolin. Cependant, le métakaolin est le seul à en présenter quelques soient les compacités testées, de 20% à 27%, comme le montre les deux cas extrêmes donnés en *Figure 1-2*.

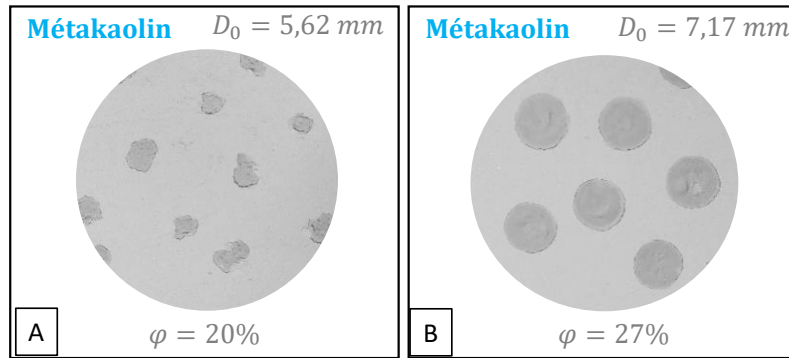


Figure 1-2 : Essais les plus extrêmes en termes de compaction testées pour le métakaolin (A) 20% et (B) 27%.

Nous remarquons qu'il est pourtant possible d'atteindre des échantillons de poudre suffisamment résistants pour la calcite et le ciment qui ne forment alors plus de fissure et ni de retrait (voir *Figure 1-3*). On observe donc que plus la goutte déposée est volumineuse, plus la poudre a besoin d'être fortement compactée pour résister à l'impact sans s'affaisser ni former de fissure.

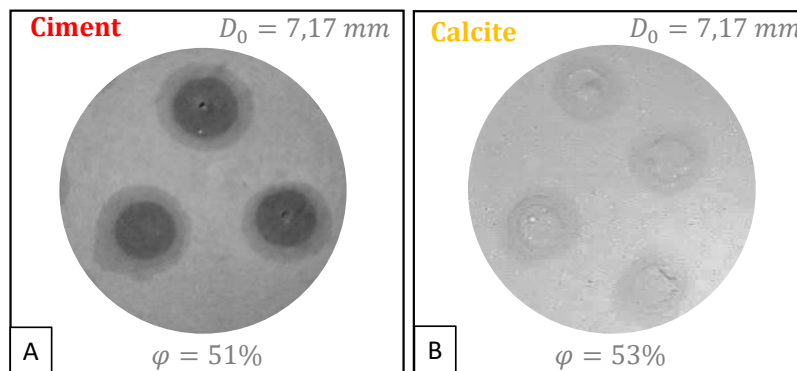


Figure 1-3 : Photo agrandie des échantillons n'ayant pas fissuré (A) dans le ciment et (B) la calcite.

A l'inverse, le sable présente des empreintes toujours circulaires, et ne forme jamais de fissures, quelle que soit la taille de la goutte et la compacité de l'échantillon. La *Figure 1-4* illustre les configurations extrêmes des compacités les plus faibles testées pour les deux tailles de gouttes. Le sable ne présente jamais de fissure ni de retrait, quelle que soit la taille de goutte et la compacité.

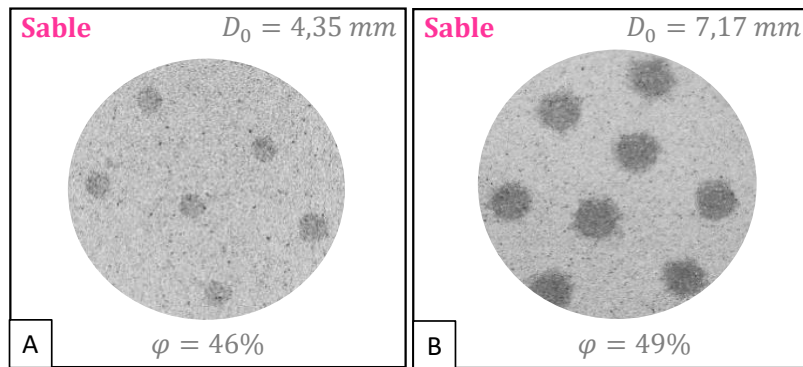


Figure 1-4 : Photos des cas extrêmes des compactions les plus faibles obtenues pour les échantillons de sable

1.1.2. Formation d'une auréole

Par ailleurs, certains échantillons présentent une auréole visiblement plus claire autour de l'empreinte laissée par la goutte. Cette zone imbibée est d'autant plus visible dans les échantillons les plus compactés, comme vu dans le ciment en *Figure 1-5*. Les vidéos effectuées lors du dépôt confirment qu'elle apparaît après la disparition de la goutte à la surface de la poudre.

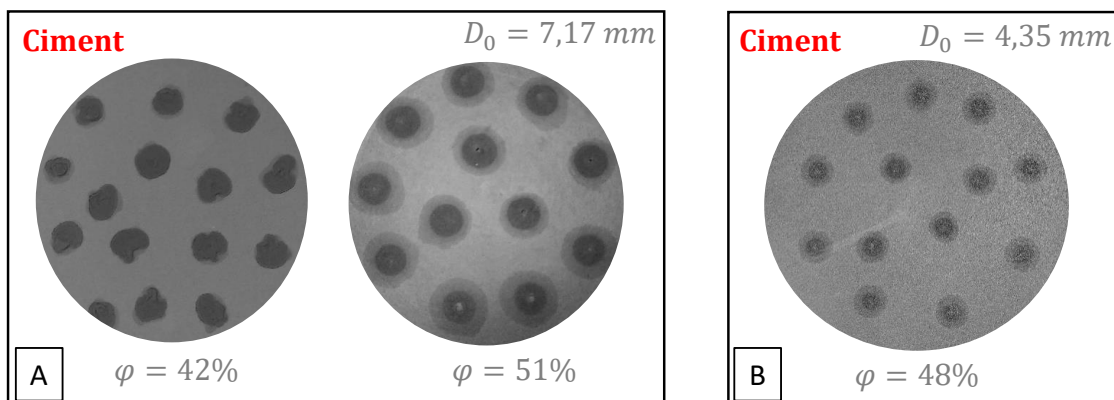


Figure 1-5 : Tâches de diffusion observées dans le ciment

Nous pouvons penser qu'il s'agit de la propagation de l'eau dans la poudre et non l'étalement de la goutte à la surface de la poudre. Le chapitre précédent a permis de déterminer que la présence d'une fissure perpendiculaire au sens de propagation provoque une discontinuité du milieu poreux et le front nécessite d'un certain temps pour traverser cet obstacle. En conséquence, le front est retardé et nous ne l'observons pas dans les essais les plus fissurés. En revanche une observation accrue des essais dans leur ensemble montre que cette imbibition a toujours eu lieu dans les autres cas.

1.1.3. Rugosité de surface de l'échantillon

Une première observation des échantillons (voir *Figure 1-6*) permet de constater que les échantillons de poudre les moins compactés présentent déjà des fissures sur le pourtour. Puisque le protocole de compaction n'est pas suffisant pour garantir l'homogénéité de la répartition des

porosités de l'échantillon et que la surface est moins lisse, les gouttes sont déposées en évitant le bord de l'échantillon. La rugosité de surface se caractérise par la hauteur moyenne des aspérités de surface, qui peuvent donc être plus ou moins importantes selon la dimension de la goutte déposé par exemple.

Lorsque la goutte s'étale à la surface de la poudre, les rugosités présentes peuvent représenter un frein à l'étalement de la goutte à la surface de la poudre[6], [7]. En effet, ces rugosités peuvent advenir suite au processus de lissage de la poudre, ou encore être liées à la forme ou la taille des grains composant la poudre.

A l'aspect de leur surface, deux échantillons de ciment (compacité 39% et 45% pour les gouttes de 5.62 mm de diamètre) présentent une surface particulièrement rugueuse. Nous pouvons observer que les empreintes localisées dans les zones où les reliefs apparaissent sont moins larges que celles au centre de l'échantillon, qui ne présente pas de rugosité. De plus, un retrait est perceptible pour les empreintes les plus affectées par la rugosité.

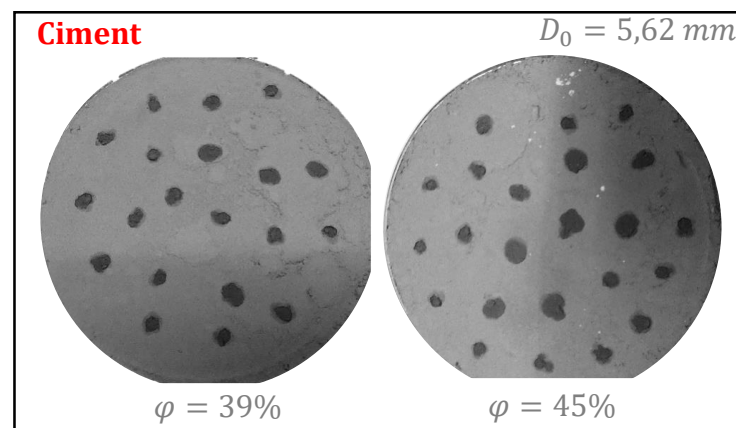


Figure 1-6 : Echantillons de poudre de ciment accusant d'une moins bonne compaction sur le pourtour.

Dans la suite du chapitre, les essais ayant fissuré ou montré un retrait seront identifiés sur les figures afin de pouvoir corrélérer l'impact de ces hétérogénéités sur l'étalement de la goutte et leur influence sur la diffusion de l'eau dans la poudre.

1.2. ETUDE DES FACTEURS INFLUENÇANT L'ETALEMENT D'UNE GOUTTE A LA SURFACE DU POUFRE CIMENTAIRE

1.2.1. Impact de la taille initiale de la goutte

Tout d'abord, nous étudions l'influence de la taille de la goutte initiale sur la dimension de l'empreinte. Ainsi, en étudiant chaque matériau à une même compacité, nous obtenons l'évolution du diamètre de l'empreinte en fonction de celui de la goutte initiale (voir Figure 1-7).

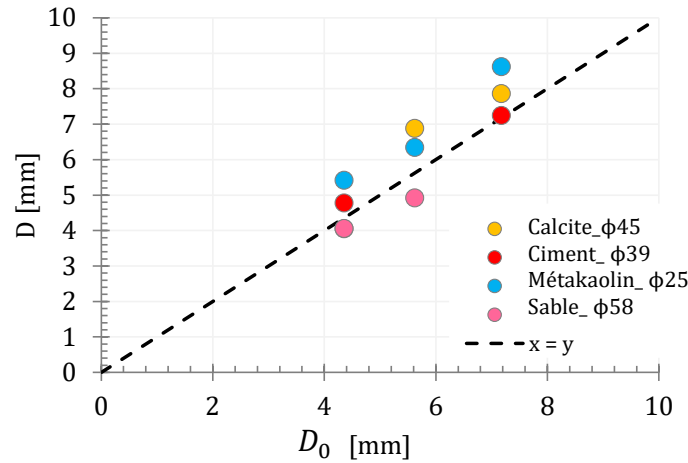


Figure 1-7 : Evolution du diamètre de l'empreinte selon le diamètre initial de la goutte à compacité fixée

Nous pouvons constater un bon alignement des mesures expérimentales avec la courbe maîtresse d'équation $x = y$, indiquant une relation d'égalité directe entre la taille de l'empreinte et la taille de la goutte déposée. Cependant, cette observation souffre du fait que peu d'essais sont comparables en termes de compacité.

1.2.2. Impact de la compacité sur la dimension de l'empreinte

L'étude de l'évolution de l'empreinte et de l'étalement à partir d'un simple dépôt de goutte permettrait de définir si la poudre est imprimable par liaison sélective. En effet, il serait possible de définir les deux compacités critiques φ_c et φ_D caractérisant respectivement les compacités à la frontière desquelles l'empreinte forme un cratère (φ_c) ou un disque (φ_D), selon la taille de la goutte initiale. La *Figure 1-8* illustre de plus la zone intermédiaire, comprise entre φ_c et φ_D dans laquelle il est possible de trouver des fissures et des formes non circulaires où il devient difficile de différencier l'impact des différents paramètres en jeu. L'intérêt d'une campagne d'expériences telle que celle-ci permettrait de prédire, connaissant la taille de la goutte, quelle compacité minimale φ_c il est nécessaire d'imposer à la poudre pour qu'une diffusion dans toutes les directions s'effectue, y compris dans le plan (xy).

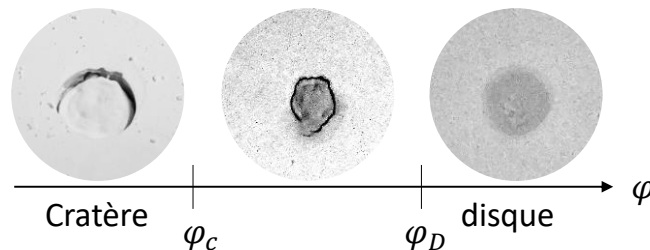


Figure 1-8 : Illustration des compacités critiques avec l'allure de l'impact (photos d'échantillons de calcite)

L'observation visuelle des échantillons a permis de distinguer trois types d'empreintes, dépendant notamment de la résistance de la surface de poudre à l'impact de la goutte. Le facteur

d'étalement de la goutte est estimé par le rapport du diamètre de l'empreinte par rapport au diamètre initial de la goutte. L'évolution du facteur d'étalement est donnée en *Figure 1-9*.

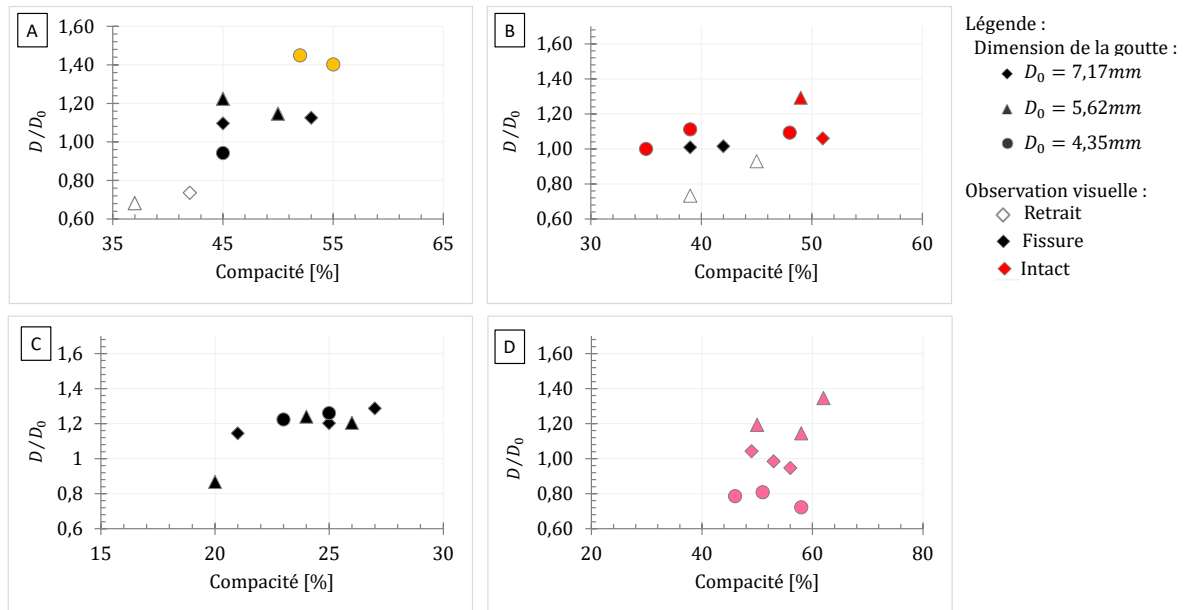


Figure 1-9 : Evolution de l'étalement de l'empreinte selon la compacité de la poudre et la taille de la goutte et la compacité de l'échantillon de poudre (A) la calcite, (B) le ciment, (C) le métakaolin et (D) le sable.

Tout d'abord, nous pouvons identifier dans le cas de la calcite et du ciment que le retrait de la surface de la poudre dans la zone de l'empreinte apparait toujours pour les basses compacités et se traduit par une empreinte de diamètre équivalent inférieur au diamètre de la goutte initiale. De plus, les empreintes séparées du reste de la poudre par une fissure montrent généralement peu ou pas d'étalement. Pour le métakaolin, nous observons très peu de variation de l'étalement de la goutte, quelle que soit la compacité de l'échantillon et la taille de la goutte déposée. Comme observé sur les échantillons, les fissures isolent totalement l'empreinte du reste de la poudre, ce qui implique que l'étalement n'est pas important dans le cas du métakaolin. L'empreinte a donc la même dimension que la goutte déposée. Seules les gouttes de 5.62 mm pour une compacité de 20 % présentent un étalement inférieur à la goutte initiale, ce qui est directement corrélé à l'allure très chaotique des empreintes à cette compacité et à la formation d'une fissure importante sur le pourtour qui isole efficacement la zone mouillée du reste de la poudre.

Dans le cas de la calcite comme du ciment, les empreintes intactes ne semblent pas affectées par la variation de compacité de l'échantillon, même si très peu d'échantillons sont concernés. Les gouttes déposées sur les échantillons de sable Palvadeau montrent également la non dépendance de l'étalement avec la compacité.

En revanche, les essais menés sur le sable sont l'emblème d'une modification de l'étalement selon le diamètre de la goutte initiale. Nous avons vu précédemment que plus la goutte déposée est grande, plus l'empreinte le sera également. Cependant, nous observons ici que l'étalement des

gouttes de 5.62 mm est plus important que dans le cas des gouttes de 7.17 mm dont l'étalement est très proche de 1.

Par conséquent, ces essais mettent en évidence la compétition entre l'étalement et la pénétration de la goutte dans la poudre. Ainsi, il semble qu'au-delà d'un diamètre critique, compris entre (5.62mm et 7.17 mm), la goutte ne s'étalera pas beaucoup plus que son diamètre initial car la cinétique de pénétration est rapidement prépondérante sur la cinétique d'étalement, d'autant plus pour le sable très perméable.

Dans le but de déterminer de quel ordre sont les compacités critiques, les étalements sont représentés en fonction du rapport φ/φ_{max} afin de corréliser les essais en *Figure 1-10*. Pour chaque matériau, il est possible de déterminer une plage de valeurs de compacités entre lesquelles la poudre résistera, ou non, à l'impact et l'imbibition de la goutte.

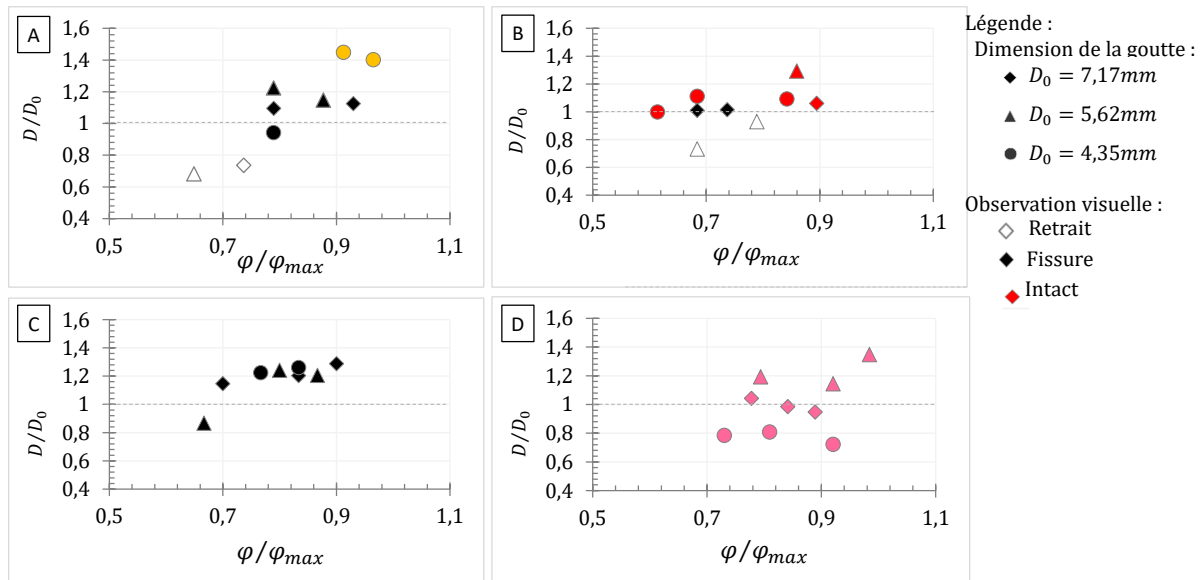


Figure 1-10 : Evolution de l'étalement en fonction du rapport φ/φ_{max} . (A) Calcite, (B) ciment, (C) métakaolin, (D) Sable

Par conséquent, dans le cas de la calcite, nous pouvons identifier que la configuration optimale, c'est-à-dire pour laquelle on observe un étalement de la goutte, est obtenue seulement dans le cas des gouttes de 4.35 mm de diamètre à une compacité proche de 90% de sa compacité maximale, tandis qu'abaisser le lit en dessous de 80% de sa compacité maximale favorisera l'apparition de fissures importantes qui bloqueront la diffusion de l'eau. De même pour le ciment, nous pouvons insister sur le fait que les plus petites gouttes permettent de baisser la valeur de la compacité minimale où apparait les fissures, tandis que 86% à 89% de la compacité maximale sont nécessaires pour observer un étalement pour les gouttes de 5.62 mm et 7.17 mm.

Le métakaolin démontre une fois de plus que les gouttes ne s'étalent pas plus loin que la fissure apparaissant à 1.2 fois le diamètre initial de la goutte, ce qui ne permet pas d'identifier de

compacité critique. A l'inverse le sable, ne présentant jamais de fissure, indique qu'on observera un étalement de goutte pour les gouttes de 7.17 mm de diamètre pour une compacité d'au moins 89% de sa compacité maximale. Cependant, le sable met en évidence une empreinte plus petite que la goutte initiale, ce qui peut être expliqué par la grande taille des pores de l'échantillon, qui absorbe la goutte avant que celle-ci n'ait eu le temps de totalement s'étendre.

De fait, augmenter la compacité de l'échantillon est une manière de rigidifier le squelette granulaire en limitant les degrés de libertés de mouvement de chaque grain. Par exemple pour la calcite, la compacité de 45% correspond pour toutes les tailles de gouttes à la compacité à partir de laquelle nous sommes assurés de voir la poudre résister à l'impact de la goutte. Au-dessus de 53%, il semble qu'aucune fissure n'apparaît plus pour toutes les tailles de gouttes. Cela laisse penser que le réseau de grains de calcite est tellement contraint qu'il n'a plus la possibilité de fissurer.

Enfin, le ciment, dont le comportement indique clairement que l'augmentation de la compacité participe à l'amélioration de l'étalement puisque nous observons que plus la goutte déposée est grande, plus la compacité devra être importante pour interdire tout retrait et limiter la formation de fissure. Nous remarquons ainsi que les empreintes de meilleure qualité ont été obtenues pour des gouttes de 4.35 mm compactés au moins à 90% de la compacité maximale expérimentalement mesurée.

1.2.3. Impact de la taille de la porosité sur l'étalement de la goutte

L'expérience a été répétée avec des billes de verre de deux granulométries différentes, l'une de classe [1-50 μ m] et la seconde de classe [50-100 μ m], afin de faire l'expérience de la répartition de la porosité sur l'étalement des gouttes. Ces billes de verre constituent un réseau de pores très homogène. Les compacités des échantillons pour les deux classes sont très proches, de 58 à 61% (voir *Annexe A*). Par conséquent, seule la dimension des billes, et donc la taille de la porosité, varie d'un échantillon à l'autre.

Tout d'abord lors de l'expérience et comme en atteste la *Figure 1-11*, nous avons pu remarquer que les billes de verre adhèrent à la surface de la goutte juste déposée. Elles peuvent recouvrir totalement ou partiellement la surface de la goutte. Les billes de verre ne sont soumises à aucune force qui les retient les unes contre les autres, tandis que la tension de surface de la goutte s'exerce.

Également en raison de la faible cohésion entre les billes, la surface de l'échantillon est très fragile et forme un cratère lors de l'impact de la goutte. A la manière d'une fissure, le cratère bloque la diffusion de l'eau dans le reste de l'échantillon selon le plan (xy) et impose une faible zone de contact entre la goutte et la poudre.

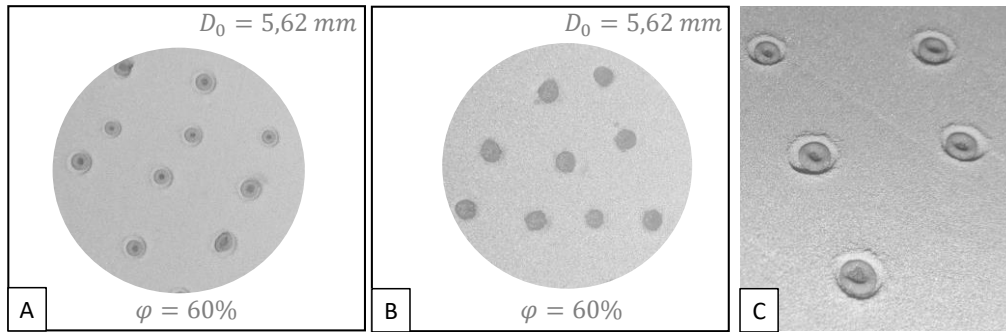


Figure 1-11 : (A-B) Allure des empreintes dans les billes de verre et (C) empreintes de côté pour l'observation des cratères. Images agrandies.

Puisque la goutte continue à être absorbée malgré les billes à sa surface, une galette de billes se forme et persiste, tant qu'un film d'eau les maintient entre elles, même après disparition de la goutte. L'empreinte mesure en moyenne 3.41 mm dans la classe [50-100 μm] contre 2.95 mm dans la classe [1-50 μm] dans les deux échantillons présentés en Figure 1-12. Cependant, la présence des billes réduit visiblement l'étalement de la goutte dans le cas des billes de classe [1-50 μm], ce qui explique en partie que l'empreinte mesurée dans les billes de classe [50-100 μm] est en moyenne faiblement plus grande.

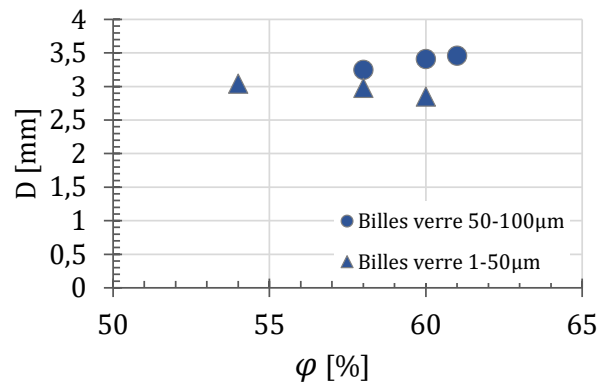


Figure 1-12 : Diamètre de l'empreinte dans les billes des deux classes granulaire, goutte de 5.62 mm de diamètre initial.

Ces expériences menées dans les billes nous avertissent sur la nécessité d'imprimer des poudres faisant preuve d'une certaine densité, ou à défaut d'une bonne cohésion granulaire pour éviter que les particules les plus fines adhèrent à sa surface et réduisent ainsi son étalement à la surface de la poudre.

Le sable représente jusqu'alors le matériau avec le plus de résistance à l'impact de la goutte, car jamais aucune fissure n'a été observée. De plus, il peut être le matériau qui présente le plus d'obstacle à l'étalement correct de la goutte, d'un point de vue topographique. Une première observation de l'aspect des empreintes obtenues pour le sable Palvadeau (voir Figure 1-13 Annexe A : Comparaison des échantillons – Calcite, Ciment, Métakaolin et sable Palvadeau) montre que

l'augmentation de la taille de la goutte de 4.35 mm à 7.17 mm de diamètre n'affecte pas la forme de l'empreinte qui présente constamment une allure régulière.

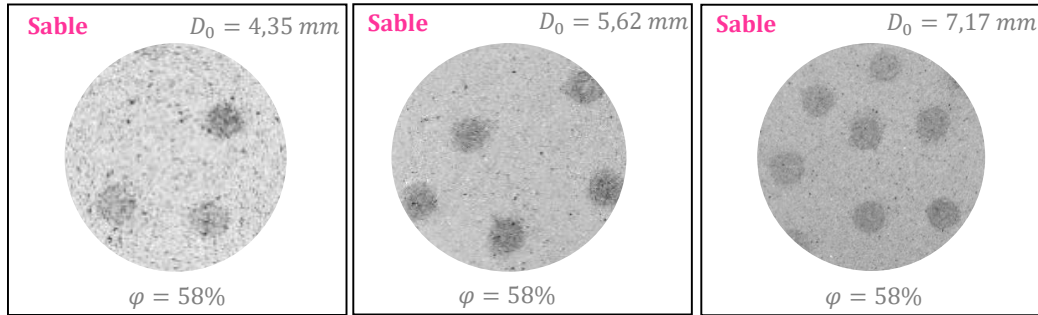


Figure 1-13 : Allure des empreintes dans des échantillons de sable Palvadeau, compacté à 58%. Images agrandies.

Par conséquent, des gouttes de 5.62 mm sont déposées sur des échantillons constitués de trois sables de granulométrie différentes. Nous étudierons ainsi le sable Palvadeau (diamètre moyen : 160 μm), le sable Palvadeau tamisé inférieur à 100 μm et le sable HN31 (diamètre moyen 325 μm). La rugosité de surface est croissante avec le diamètre moyen du sable étudié. Cependant, en augmentant la taille des grains, la taille des porosités augmente également.

La Figure 1-14 représente donc l'évolution du diamètre de l'empreinte pour les trois sables en fonction de leur compacité. La méthode d'obtention des échantillons rend difficile l'obtention les mêmes compacités et il est nécessaire de considérer les échantillons en fonction de leur quantité et taille de pores, qui influent sur la vitesse d'absorption de la goutte et limite l'étalement.

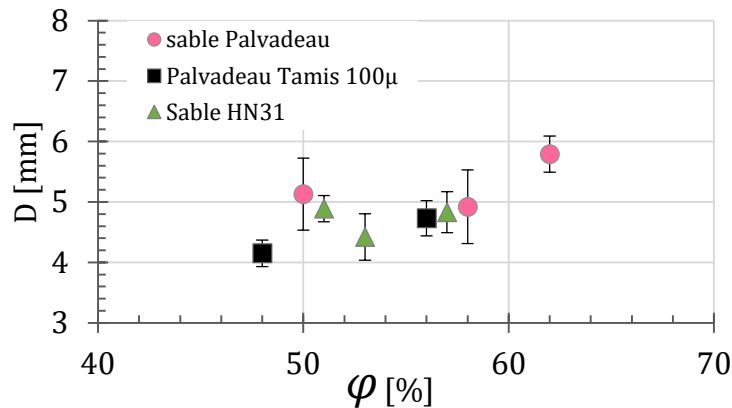


Figure 1-14 : Evolution du diamètre de l'empreinte selon le diamètre initial de la goutte pour les trois sables ($D_0 = 5.32\text{mm}$).

Les résultats montrent difficilement une évolution du diamètre d'étalement corrélée avec la taille moyenne des grains composant le sable des échantillons. Nous pouvons cependant noter que les étalements mesurés pour les compacités inférieures à 55% présentent plus d'écart. De plus, l'observation visuelle des empreintes obtenues dans les trois sables (voir Figure 1-15) à des compacités proches ne montre pas non plus de modification de la forme de l'empreinte qui reste très circulaire.

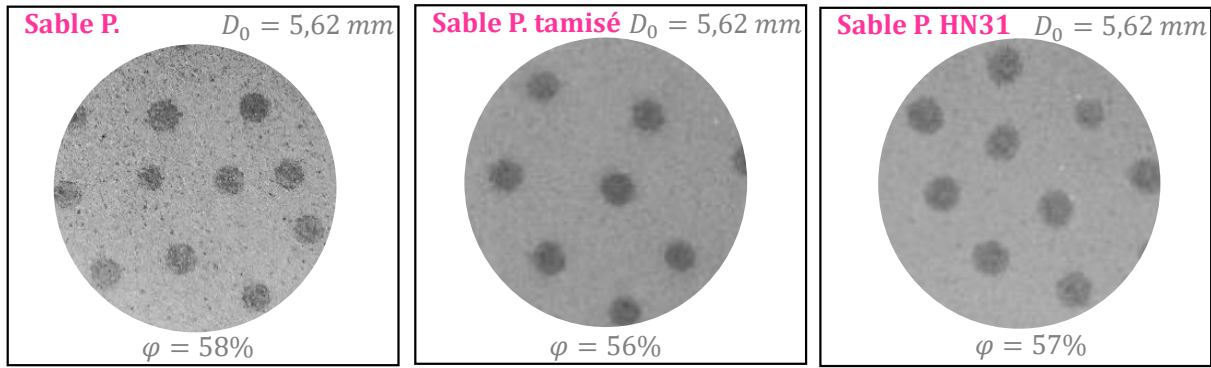


Figure 1-15 : Photos des échantillons de sables de granulométrie différentes. Images agrandies

Par conséquent, ces résultats indiquent de nous n'observons aucun impact d'une modification de la rugosité de surface sur l'étalement des gouttes dans le cas du sable, d'autant plus que puisque les diamètres des empreintes sont inférieurs au diamètre initial, il est difficile de parler d'étalement de la goutte.

1.2.4. Impact de la tension de surface et de la viscosité

La tension de surface et la viscosité de la goutte sont des paramètres qui affectent la vitesse d'étalement de la goutte et par conséquent son rayon final. Les surfactants modifient la valeur de la tension de surface du liquide qui les contient. Nous utilisons le Triton x100 dans l'eau distillée, qui est un surfactant non ionique de viscosité 0.27 Pa.s. La solution est préparée pour atteindre une concentration critique en micelles de 0.24 mM qui est nécessaire pour modifier significativement la tension de surface de l'eau[8]. La moitié des gouttes déposées ne seront constituées que d'eau, tandis que l'autre moitié contiendra du triton et aura une tension de surfaxe réduite.

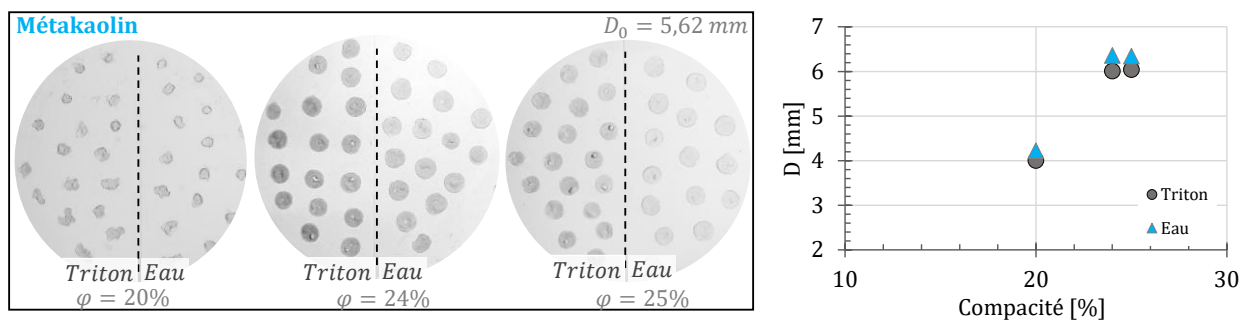


Figure 1-16 : Evolution du diamètre de l'empreinte selon la tension de surface de la goutte déposée. Métakaolin et eau/Triton

La variation de la tension de surface de la goutte n'a aucun impact sur la forme de l'empreinte, ni sur le diamètre d'étalement de la goutte. Les propriétés de surface du ciment ont également été investiguée en déposant des gouttes contenant un superplastifiant : le Tempo12. Deux solutions

ont été utilisées, une solution diluée à 28% et une seconde à 2,8%. La *Figure 1-17* atteste que la viscosité n'affecte pas non plus la forme ni la taille du diamètre des empreintes.

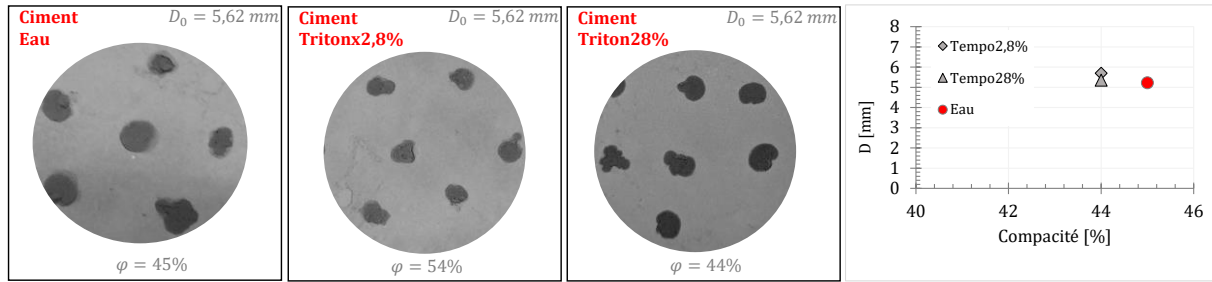


Figure 1-17 : Evolution du diamètre de l'empreinte avec la viscosité de la goutte déposée. Ciment Eau/Tempo12

1.3. CONCLUSION SUR L'ETUDE DES PARAMETRES AFFECTANT L'ETALEMENT DES GOUTTES

Grâce à l'analyse des images des échantillons, nous avons pu déterminer que l'étalement des gouttes à la surface des poudres est directement corrélé à la compacité de la poudre et à la taille initiale de la goutte. En effet, plus la goutte sera grande et la poudre compactée, plus la goutte aura la possibilité de s'étaler. Néanmoins, nous avons pu remarquer l'apparition récurrente d'une fissure entre l'empreinte et la poudre sèche dans tous les matériaux (hormis le sable) pourrait affecter l'étalement de la goutte. Nous avons également pu définir qu'il est nécessaire de dépasser une compacité minimum qui optimise l'étalement de la goutte en évitant un affaissement trop important de la poudre. De plus, les dépôts effectués sur les billes de verre les plus petites mettent en évidence la nécessité d'utiliser une poudre assez cohésive et dense pour éviter que les particules adhèrent à la surface des gouttes et permettre un bon étalement.

Pourtant, les essais menés pour investiguer sur l'implication de la viscosité, la tension de surface et la rugosité n'ont pas permis de mettre en évidence un rôle de ces paramètres sur le diamètre moyen d'étalement ou sur la forme des grains. L'analyse d'image effectuée avec un appareil photo classique trouve ici ses limites, notamment en termes de résolution spatiale et temporelle. En effet, il est possible de pousser plus loin l'analyse des gouttes pour en déterminer avec plus de précision les cinétiques d'étalement.

On pourrait aussi travailler avec la forme de la goutte et l'angle de mouillage, ce sont des paramètres qui entrent sans hésiter dans le phénomène d'étalement de la goutte à la surface d'une poudre, d'autant plus réactive. En effet, l'eau entre dans la poudre sous l'influence de pressions capillaires fortes qui ne laissent que peu de temps pour l'observation de la goutte avant que celle-ci soit absorbée par la poudre.

Par conséquent, il devient nécessaire d'identifier les temps caractéristiques de pénétration et d'étalement de la goutte, permettant de définir si celle-ci atteindra ou non un diamètre d'étalement supérieur à la goutte initiale.

2. COMPETITION ENTRE L'ÉTALEMENT ET L'IMBIBITION D'UNE GOUTTE A LA SURFACE D'UNE POUDRE

L'étalement de la goutte à la surface de l'échantillon poreux et la pénétration de l'eau dans la poudre sont deux phénomènes distincts qui peuvent advenir simultanément [7], [9], [10]. Le comportement de la goutte résulte donc de la compétition entre les forces capillaires, gravitaires et visqueuses. L'étalement de la goutte est ainsi piloté par les forces gravitaires, motrices de l'étalement, et la pénétration dans la poudre par les forces capillaires importantes dans un échantillon de poudre[11], [12].

Les deux phénomènes sont étudiés séparément afin d'identifier les temps caractéristiques de chacun avant de les confronter pour envisager l'estimation du diamètre de l'empreinte selon les propriétés physiques du milieu poreux et de la goutte. L'évaporation n'est pas prise en compte dans le modèle développé étant donné la courte existence de la goutte.

2.1. ÉTALEMENT D'UNE GOUTTE SUR UNE SURFACE LISSE NON PERMEABLE

2.1.1. Définition d'un temps caractéristique de l'étalement

Pour décomposer les phénomènes advenant à la surface de la poudre quand la goutte s'étale à sa surface, nous commençons par étudier l'étalement d'une goutte sur une surface lisse et non perméable, à l'instar d'une plaque de verre.

La goutte étalée est alors caractérisée par son rayon d'étalement, ainsi que sa hauteur, comme illustré en *Figure 2-1*.

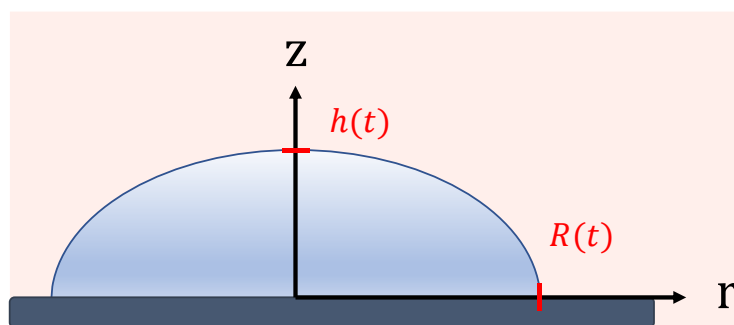


Figure 2-1 : Schéma d'une goutte déposée à la surface d'une surface lisse et non perméable.

Nous faisons l'hypothèse que l'étalement d'une goutte sur une surface lisse et non poreuse est d'abord piloté par les forces visqueuses qui s'opposent à la déformation de la goutte initiée par les forces gravitaires. Ainsi, l'étalement peut être assimilé à un phénomène de cisaillement pouvant affecter la vitesse radiale d'étalement de la goutte. Il est donc nécessaire de considérer la vitesse radiale et le rayon de la goutte comme des variables dans le temps.

Le taux de déformation $\dot{\gamma}$ et la contrainte de cisaillement τ peuvent respectivement s'écrire selon les *Equations (1) et (2)*.

$$\dot{\gamma} = \frac{V_r}{h_g} \quad \tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)(2)$$

Par conséquent, le diamètre maximum de la goutte étalée sera atteint lorsque l'équilibre est atteint entre la vitesse induite par la pression hydrostatique ($P = \rho gh$) et le cisaillement selon l'*Equation (2)*.

$$\frac{d\tau}{dz} = \frac{dP}{dr} \quad (3)$$

Etant donnée la faible variation de hauteur de la goutte, nous pouvons supposer que ce cisaillement et la pression hydrostatiques restent constants selon l'axe z , normal à la surface. En développant l'*Equation (3)*, puis intégrant l'expression obtenue, nous pouvons exprimer la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du rayon d'étalement R telle que :

$$\mu \frac{d\dot{\gamma}}{dr} = \frac{d(\rho gh)}{dr} \Leftrightarrow \dot{\gamma} = \frac{1}{\mu} \frac{\rho gh}{R} \quad (4)$$

La hauteur de la goutte étalée peut être obtenue grâce à l'équivalence entre le volume de la goutte ($\Omega = \frac{4}{3}\pi R_0^3$) avant impact et la goutte étalée ($\Omega = \frac{4}{3}\pi R^2 h$) pour calculer à nouveau l'expression de la vitesse de cisaillement donnée par l'*Equation (7)* :

$$h = \frac{3\Omega}{4\pi R^2} \quad (6)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\rho g}{\mu R} \left(\frac{3\Omega}{4\pi R^2} \right) \quad (7)$$

De plus, puisque la vitesse d'étalement radiale s'exprime comme le produit de la vitesse de cisaillement par la hauteur de la goutte, on en déduit que la vitesse radiale vaut :

$$v_r = \frac{9}{16\pi^2} \frac{\rho g \Omega^2}{\mu R^3} \quad (8)$$

Finalement, la vitesse d'étalement pouvant également s'exprimer dimensionnellement comme le rapport d'une distance par un temps, nous en déduisons un temps caractéristique de l'étalement T_E qui correspond au rapport de la vitesse d'étalement radiale par le rayon d'étalement. Ainsi, le temps caractéristique de l'étalement de la goutte sur une surface lisse et plane est exprimé par l'*Equation (9)*.

$$T_E = A \frac{R^2}{\Omega} \quad \text{avec } A = \frac{16\pi^2}{9} \frac{\mu}{\rho g} \quad (9)$$

2.1.2. Application aux matériaux de l'étude

Le temps caractéristique de l'étalement des gouttes déposées dans le cadre de cette étude a été calculé à partir de la mesure du diamètre de l'empreinte, qui correspond au diamètre d'étalement de la goutte. Les essais où la poudre n'a pas résisté à l'impact ne sont pas considérés.

La Figure 2-2 atteste que le temps caractéristique de l'étalement T_E est décroissant avec le diamètre de la goutte initiale. Plus la goutte est petite, plus elle prendra de temps à s'étaler à la surface de la poudre. De plus, la compacité de l'échantillon n'a pas d'impact significatif dans les gammes de valeurs testées. Cette observation est en accord avec les observations par analyse d'images.

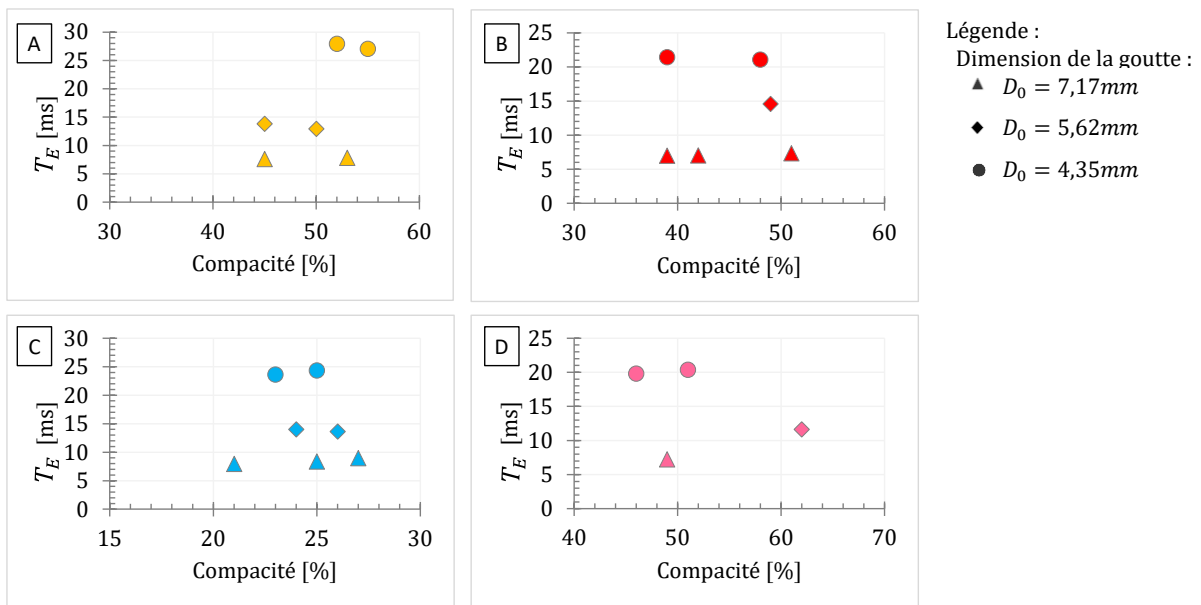


Figure 2-2 : Evolution du temps caractéristique de l'étalement en fonction de la compacité des échantillons, (A) dans la calcite, (B) le ciment, (C) le métakaolin et (D) le sable

Finalement la durée d'étalement de la goutte est de l'ordre de la milliseconde pour tous les essais considérés, ce qui est en accord avec les observations faites lors du dépôt car la goutte disparaît de la surface très rapidement.

2.2. IMBIBITION D'UNE GOUTTE DANS UN MILIEU POREUX

2.2.1. Définition d'un temps caractéristique d'imbibition verticale

Nous souhaitons à présent calculer le temps caractéristique de l'imbibition qui se définit comme le temps nécessaire pour totalement imbiber la goutte. Nous supposons que seule l'imbibition selon l'axe z a lieu, tandis que la diffusion horizontale n'est pas prise en compte. Pour définir un temps caractéristique de l'imbibition T_I^* , nous supposons que la goutte s'est totalement étalée avant qu'elle ne pénètre la poudre. En supposant que le temps d'étalement est négligeable

devant le de temps d'imbibition, pour pouvons poser le rayon de la colonne imbibée comme constant. La *Figure 2-3* met en avant l'évolution conjointe des volumes de la goutte en surface et imbibé.

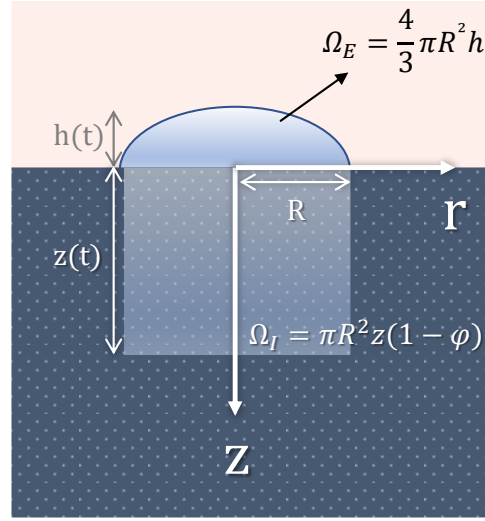


Figure 2-3 : Schéma de l'imbibition d'une goutte dans une poudre

L'eau étant un fluide incompressible et en supposant que le régime stationnaire d'écoulement est atteint, nous pouvons calculer la vitesse de propagation dans le milieu poreux à partir de l'équation de Darcy, exprimée en fonction des propriétés physico-chimique du milieu poreux et du liquide utilisé :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\kappa P_{cap}}{\mu z} \quad (10)$$

La primitive de l'Equation (10) permet d'obtenir le temps caractéristique de l'imbibition T_I^* , donné par l'Equation (11) :

$$T_I = \frac{z^2 \mu}{2 \kappa P_{cap}} \quad (11)$$

Nous pouvons enfin exprimer le temps caractéristique de l'imbibition selon les propriétés physique du milieu poreux et de la goutte. A l'instant où le volume d'eau imbibée atteint le volume de la goutte, nous pouvons écrire l'équivalence entre les volumes d'eau dans la poudre et le volume de la goutte étalée. Enfin, puisque le volume d'eau imbibé dans la poudre est équivalent au produit de la hauteur de la colonne mouillée h' par la porosité de l'échantillon, nous en déduisons que la hauteur atteinte par le front dans la poudre peut s'écrire :

$$z(T_I^*) = \frac{4}{3} \frac{h'}{(1 - \phi)} = \frac{\Omega^2}{R_f^2} \quad (12)$$

Le temps caractéristique de l'imbibition obtenu à cet instant précis où la goutte finit de totalement pénétrer dans le milieu poreux, appelé T_I^* est obtenu en développant l'expression de z dans l'Equation (11) :

$$T_I^* = \frac{h^2 \mu}{2\kappa (1 - \varphi)^2 P_{cap}} \quad (13)$$

Le développement de l'expression de h en Equation (13) permet finalement d'obtenir le temps caractéristique de l'imbibition T_I^* correspondant au temps nécessaire pour absorber la goutte s'écrit :

$$T_I^* = \frac{\Omega^2}{R_f^4} \mu \mathbf{B} \text{ avec } \mathbf{B} = \frac{1}{2\kappa \pi (1 - \varphi)^2 P_{cap}} \quad (14)$$

2.2.2. Temps caractéristique de l'imbibition dans les matériaux de l'étude

Les temps caractéristiques de l'imbibition dans les matériaux de l'étude ont été calculés d'après l'expression de T_I^* donnée par l'Equation (14). La perméabilité du milieu poreux, apparaissant dans l'expression du coefficient A joue un rôle important et peut être déterminée en utilisant les résultats d'imbibition obtenus au chapitre précédent. En effet, nous avons montré dans le cas de poudres non fissurées et des gouttes de vitesse initiale nulle, que la cinétique de propagation du front évolue selon une racine du temps. Leur bonne adéquation au modèle de Washburn permet de définir le coefficient de diffusion D dans ces essais selon la perméabilité κ :

$$D^2 = \frac{2\kappa P_{cap}}{\mu} \quad (15)$$

Par conséquent, l'expression de T_I^* peut alors s'écrire selon le coefficient de diffusion de Washburn telle que :

$$T_I^* = \frac{1}{D^2 (1 - \varphi)^2} \frac{\Omega^2}{R_f^4} \quad (16)$$

Cependant, les essais des échantillons étudiés par imbibition au chapitre précédent n'ont que rarement la même compacité que les essais menés pour l'étude des gouttes. Or la perméabilité d'un milieu poreux est fortement corrélée à sa compacité. Afin de compléter et comparer les valeurs obtenues dans le cadre de cette thèse, le temps caractéristique d'imbibition a également été calculé en utilisant l'expression de la perméabilité par Kozeny-Carman[13] donnée par l'Equation (17). Cette expression de la perméabilité rend compte de la nécessité de considérer compacité φ et diamètre moyen des particules D_{50} .

$$\kappa = \frac{(1 - \varphi)^3 D_{50}^2}{180 \varphi^2} \quad (17)$$

La Figure 2-4 représente l'évolution du temps caractéristique d'imbibition T_I^* obtenus pour les quatre matériaux de l'étude en fonction de la compacité des échantillons. Les résultats obtenus à partir du coefficient de diffusion expérimentalement mesurés par essais d'imbibition sont également représentés avec les résultats obtenus en utilisant la perméabilité selon Kozeny-Carman.

En utilisant la perméabilité de Kozeny-Carman, nous observons une réduction du temps caractéristique d'imbibition avec la compacité de l'échantillon. Nous pouvons également remarquer que plus la goutte déposée est grande, plus le temps d'imbibition associé est grand. A l'inverse, les T_I^* obtenus à partir de la perméabilité tirée des essais d'imbibition ne sont pas assez nombreux pour percevoir une variation du temps caractéristique d'imbibition selon la compacité. En revanche, les essais sur la calcite à la compacité de 45% ne semblent pas varier selon la dimension des gouttes déposées.

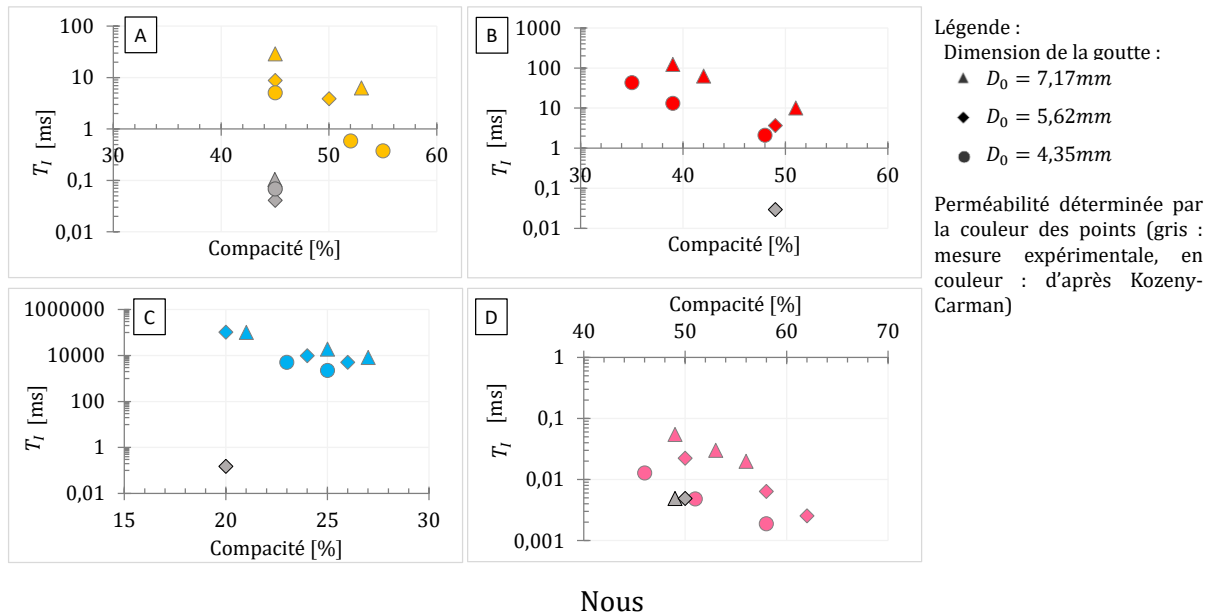


Figure 2-4 : Evolution du temps caractéristique d'imbibition en fonction de la compacité, (A) dans la calcite, (B) le ciment, (C) le métakaolin et (D) le sable

Il est intéressant de noter que dans l'unique cas du sable, les résultats correspondent pour les deux manières de calculer la perméabilité. Ce modèle suppose en effet un empilement granulaire de particules sphériques, ce qui n'est nécessairement judicieux dans le cas des autres matériaux de cette étude. Comme nous l'avons montré, leurs particules peuvent être de forme allongée (métakaolin), ce qui peut être à l'origine d'un écart important de la perméabilité par rapport à celle calculée via l'équation de Kozeny Carman.

De plus, les rayons de l'empreinte utilisés pour R_f dans le calcul de T_I^* ont été mesurés sur des échantillons ayant présenté une fissure, qui réduit nécessairement le rayon final mesuré par

analyse d'images. La forte contribution de R_f participe donc à la surestimation du temps d'imbibition caractéristique des échantillons fissurés.

2.3. PREVISION DU DIAMETRE ETALE A PARTIR DE LA COMPETITION ENTRE L'IMBIBITION ET L'ETALEMENT

Un rayon critique peut être obtenu en comparant les temps caractéristiques d'étalement (*Equation (9)*) et d'imbibition (*Equation (14)*) tels que :

$$T_E = T_I \Leftrightarrow A \frac{R_c^2}{\Omega} = B \frac{\Omega^2}{R_c^4} \quad (18)$$

Nous obtenons donc l'expression du rayon critique selon la taille de la goutte initiale Ω et des propriétés physiques du milieu contenues dans la constante B :

$$R_c = \left(\frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{6}} \Omega^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Une application avec des valeurs type obtenues dans le ciment permettent de donner un ordre de grandeur de l'ordre de la vingtaine de millimètres. Par conséquent, puisque nous obtenons au maximum des rayons de 9 mm, nous en déduisons que l'imbibition est prépondérante dans nos expériences (voir *Figure 2-5*).

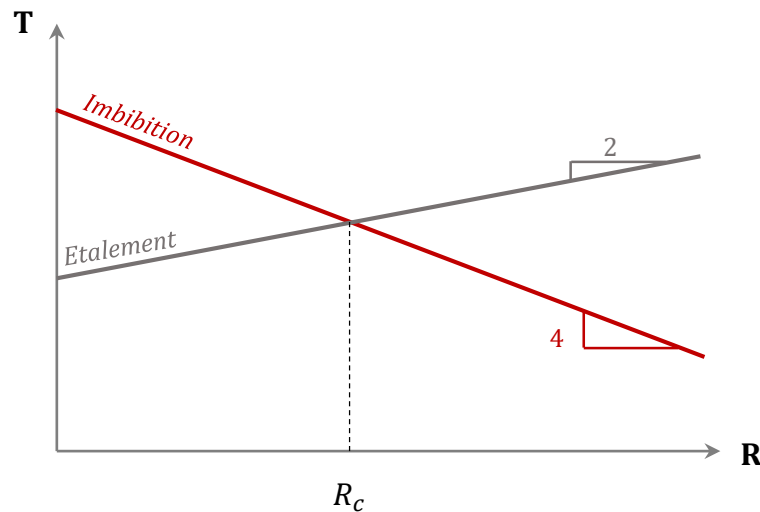


Figure 2-5 : Evolution des temps caractéristiques d'imbibition et d'étalement pour la définition du rayon critique

De fait, l'expression du temps caractéristique d'étalement que nous avons obtenu en supposant que la goutte s'étaie sous l'influence des forces gravitaires n'est plus adéquat étant donné la nécessité de prendre en compte les forces capillaires.

Pour finir, comme la viscosité et la tension de surface sont des propriétés intrinsèques et stationnaires, nous pouvons considérer, l'étalement de la goutte sur la surface lisse est à

considérer selon l'équation de Tanner[4] qui décrit l'évolution du rayon d'étalement selon une puissance $1/10$ du temps.

$$R = R_0 \left(\frac{\gamma t}{\mu R_0} \right)^{\frac{1}{10}} \quad (20)$$

Tant qu'il y a de l'eau à la surface, c'est-à-dire tant que le temps caractéristique de l'imbibition n'est pas dépassé, la goutte poursuit son étalement à la surface de la poudre. On estime donc le rayon final d'étalement de la goutte d'après l'expression de Tanner, appliquée au temps T_l^* . Nous obtenons donc l'expression du rayon final de l'étalement en fonction du rayon de la goutte initialement déposée :

$$R_f = R_0^{\frac{15}{14}} (\gamma A)^{\frac{1}{14}} \quad (21)$$

avec $A = \left(\frac{16\pi^2}{9} \right)^{\frac{1}{10}} \frac{1}{2\pi(1-\varphi)^2 \kappa P_{cap}} \approx \frac{0.21}{(1-\varphi)^2 \kappa P_{cap}}$

Les rayons finaux estimés sont donc calculés en utilisant la perméabilité de Kozeny Carman pour valider le modèle développé par confrontation aux mesures expérimentales. La *Figure 2-6* permet de représenter le rayon mesuré de l'empreinte selon le rayon initial de la goutte déposée à la puissance $15/14$ afin d'identifier indirectement des propriétés physiques des matériaux étudiés.

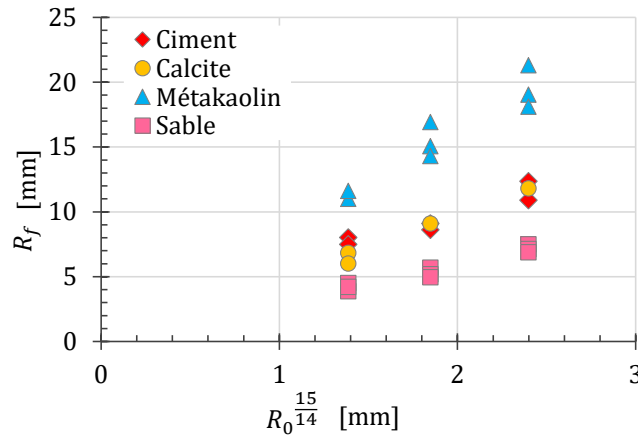


Figure 2-6 : Evolution rayon final attendu R_f par le modèle en fonction du rayon initial de la goutte à la puissance $15/14$ pour tous les matériaux de l'étude

Pour les quatre matériaux de l'étude, nous constatons que la pente des droites formées par les points expérimentaux varie d'un matériau à l'autre. D'après l'Equation (16), la pente des droites obtenues contient des informations inhérentes au matériau telles que la perméabilité, la compacité et la pression capillaire. Les régressions linéaires des points obtenus permettent d'obtenir la pente dont le *Tableau 2* : Evolution de selon le matériau testé regroupe les valeurs obtenues pour le facteur $(\gamma A)^{\frac{1}{14}}$.

	Calcite	Ciment	Métakaolin	Sable
$(\gamma A)^{\frac{1}{14}}$	4.84	4.96	8.21	2.96

Tableau 2 : Evolution de selon le matériau testé

Il serait alors intéressant de retrouver la perméabilité de l'échantillon simplement à l'aide d'un dépôt de gouttes d'eau à sa surface, car il s'agit d'une information utile à considérer dans le contexte d'impression 3D sur lit de poudre. La perméabilité peut donc être définie comme suit :

$$\kappa = \frac{R_0^{15}}{R_f^{14}} \frac{0.21\gamma}{(1-\phi)^2 P_{cap}} \quad (17)$$

Cependant la très forte dépendance de la perméabilité à la mesure du rayon initial de la goutte et celui de l'empreinte rendent difficile l'application de l'Equation (17) aux mesures expérimentales. Par exemple, pour l'essai non fissuré de ciment à la compacité 51% nous avons déposé des gouttes d'un rayon de 3.85 mm et mesuré des empreintes de 3.80 mm. Par conséquent, la perméabilité estimée pour est de l'ordre de 10^{-8} m^2 , mais une erreur d'un millimètre sur le rayon initial et final peut conduire à faire varier la perméabilité estimée de plusieurs ordres de grandeur. L'obtention de la perméabilité reste délicate avec la méthode utilisée pour la mesure des rayons des empreintes, qui n'est pas suffisamment précise.

Enfin, l'expression du rayon final (voir Equation (17)) a été obtenue en posant l'hypothèse que la goutte a totalement le temps de s'étaler avant que l'imbibition ne débute, ce qui devrait faire l'objet d'études complémentaires afin d'en vérifier la validité.

2.4. CONCLUSIONS SUR LA COMPETITION ENTRE ETALEMENT ET IMBIBITION

Pour conclure, ce modèle, qui considère la compétition entre étalement et imbibition dans le milieu poreux, est particulièrement sensible aux variations sur la mesure de l'étalement et de la taille de la goutte initiale. Cependant ce modèle permet de correctement décrire les phénomènes advenant dans l'imprimante dans le cas de matériaux poreux qui restent homogènes dans le temps.

En utilisant l'expression de Tanner pour développer l'expression du rayon final, nous supposons également que la goutte a la capacité de s'étaler librement à la surface de la poudre, mais l'expérience montre dans de nombreux cas la présence de fissures à la frontière entre l'empreinte et le reste de la poudre sèche. Ces discontinuités sont un frein important à l'étalement qui n'a pas été pris en compte dans l'établissement du temps caractéristique d'étalement.

De plus, le rayon de la colonne mouillée est amené à varier car plusieurs régimes existent lorsque la goutte pénètre dans la poudre, pouvant engager une variation de sa hauteur ainsi que de son rayon d'étalement. Également, l'imbibition est supposée uniquement verticale tandis que

l'eau se propage également horizontalement, selon le plan de la couche et le front n'est pas forcément saturant, notamment en présence de fissure, comme vu au chapitre précédent.

3. EXTRAPOLATION AU PROCEDE D'IMPRESSION 3D PAR LIAISON SELECTIVE

L'étude expérimentale de l'étalement de gouttes à la surface d'une poudre a permis de mettre en évidence des propriétés physiques de la poudre et du liquide injecté qui peuvent affecter la qualité de l'impression. Il sera donc toujours de mise d'augmenter la compacité d'une poudre de sorte à observer un étalement correct de la goutte à sa surface. En effet, un squelette granulaire faible (résultat d'une faible cohésion, d'une faible compacité, de défauts de compaction...) aura tendance à s'affaisser et formera très probablement une fissure qui isolera plus ou moins la goutte du reste de la poudre. L'étalement sera donc réduit et l'empreinte sera de forme irrégulière[6].

La connaissance du rayon final d'étalement d'une goutte sur une poudre connue permet de définir la dimension et l'espacement à respecter dans les trajectoires de la buse[14], [15]. Des études complémentaires pourraient permettre de développer une série de tests simples qui pourraient prédire l'imprimabilité d'une poudre par liaison sélective. En effet, par un dépôt de gouttes sur un échantillon de poudre compactée, il serait tout d'abord possible de définir si la poudre est suffisamment rigide pour résister à l'impact des gouttes, sans présenter de fissures, et observer l'étalement des gouttes par des méthodes plus précises (caméra à haute fréquence de balayage, microtomographie...) est essentiel pour réduire l'incertitude sur les mesures. Cela permettrait ainsi d'estimer le rayon final des gouttes injectées pendant l'impression et d'adapter en conséquence leur nombre pour optimiser la surface couverte en limitant la profondeur de pénétration. Cependant certains échantillons ont permis de mettre en évidence une auréole de diffusion plus claire et sans doute moins saturée qui semble apparaître après que la goutte soit absorbée.

La campagne expérimentale n'a en effet jamais pris en compte l'évolution au cours du temps de l'imbibition. L'injection de gouttes sous-entend de déposer un volume d'eau fini sur une surface de poudre considérée comme infini en regard des phénomènes étudiés. Ainsi, la diffusion d'un front saturant en présence de la goutte en surface ne dure que quelques millisecondes et une diffusion non saturée, plus lente, se poursuit une fois que la goutte a totalement pénétré la poudre.

Les essais menés dans cette étude n'ont pas pour objectif de caractériser la propagation horizontale de l'eau dans la couche de poudre. Pourtant les vidéos effectuées montrent que des mesures complémentaires d'importance dans le cadre de l'impression par liaison sélective pourraient être envisagées à l'avenir à partir du même protocole. En effet, la maîtrise de la taille de l'empreinte et de la cinétique de propagation de l'eau dans la poudre permet de mieux contrôler les paramètres d'impression. L'étude pourrait donc être complétée à l'avenir par une étude du rayon de diffusion car une sous-estimation de sa cinétique de propagation pourrait nous engager à rapprocher les rangs de gouttes, ce qui aurait au contraire pour effet de lessiver les couches.

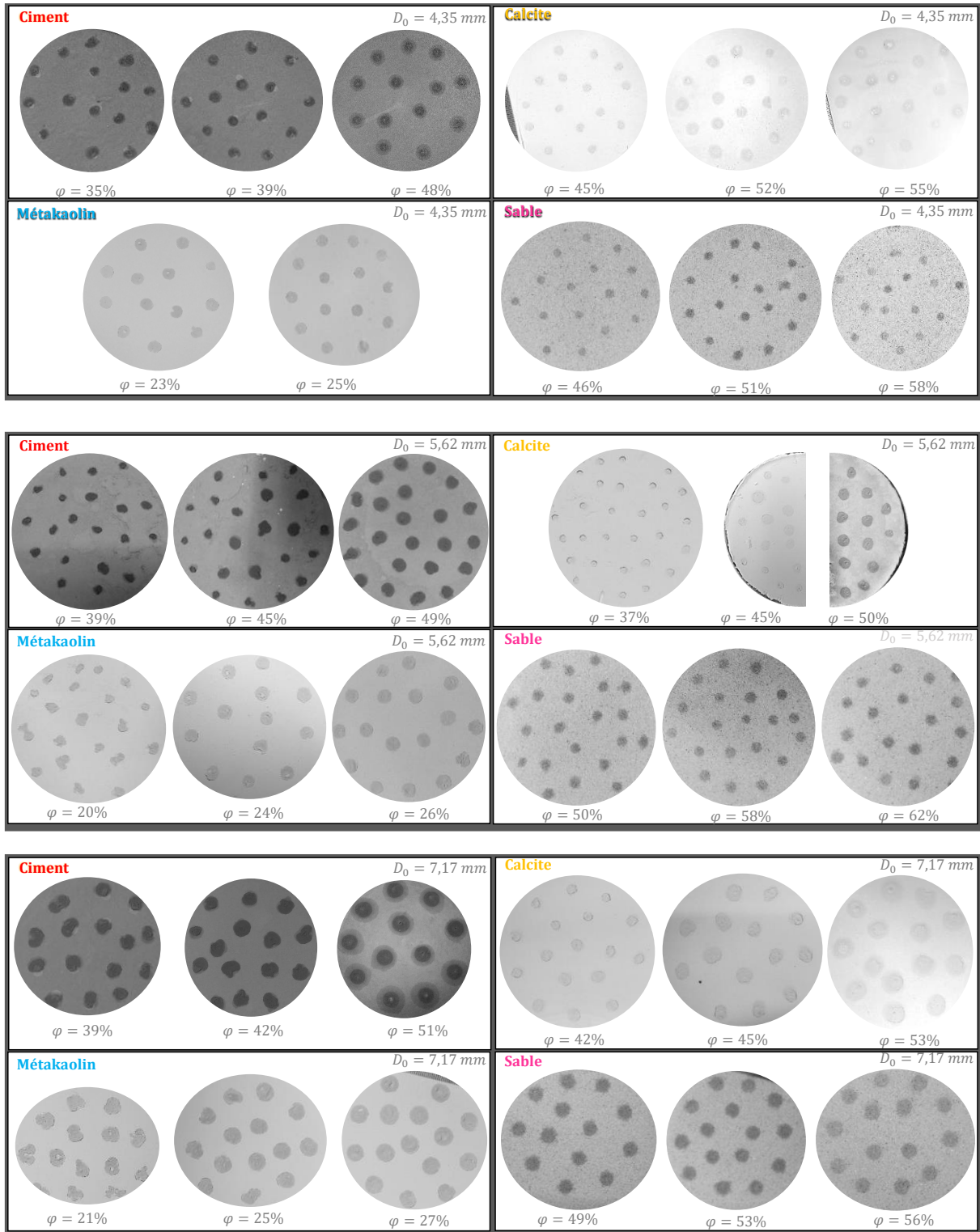
CONCLUSION

A présent que l'étalement des gouttes en surface des poudres cimentaires est mieux appréhendé, il est clair que des fissures apparaissent lors de l'imbibition de haut en bas et lors du dépôt des gouttes. Il devient alors d'ordre majeur de limiter leur apparition pour garantir une diffusion homogène de l'eau dans l'échantillon et permettre un étalement optimal des gouttes à la surface de la poudre. Les conséquences sur la diffusion de l'eau dans la couche sont importantes car l'eau sera drainée vers les couches inférieures en empruntant ces canaux préférentiels d'écoulement.

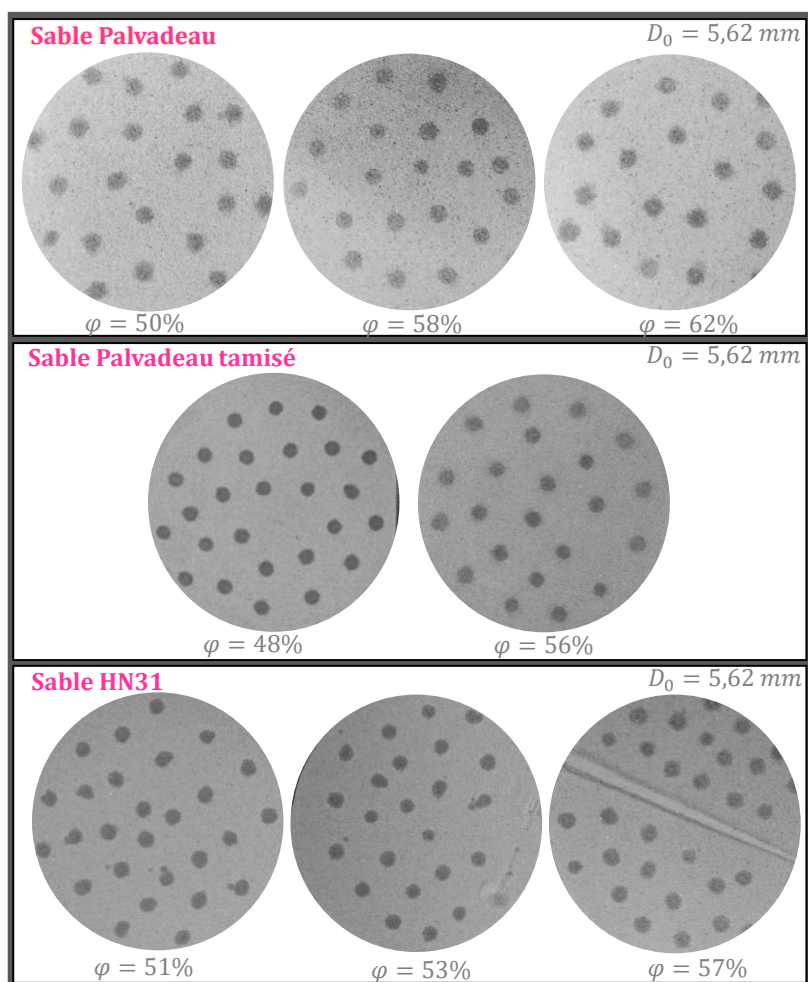
BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Mai, F. Herding, et D. Lowke, « Effect of Grain Size and Layer Thickness on Hardened State Properties in Selective Cement Activation », *ce papers*, vol. 6, n° 6, p. 735-741, déc. 2023, doi: 10.1002/cepa.2816.
- [2] I. Mai, D. Lowke, et A. Perrot, « Fluid intrusion in powder beds for selective cement activation – An experimental and analytical study », *Cement and Concrete Research*, vol. 156, p. 106771, juin 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106771.
- [3] S. Beitz, R. Uerlich, T. Bokelmann, A. Diener, T. Vietor, et A. Kwade, « Influence of Powder Deposition on Powder Bed and Specimen Properties », *Materials*, vol. 12, n° 2, p. 297, janv. 2019, doi: 10.3390/ma12020297.
- [4] L. H. Tanner, « The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, n° 9, p. 1473-1484, sept. 1979, doi: 10.1088/0022-3727/12/9/009.
- [5] S. L. Cormier, J. D. McGraw, T. Salez, E. Raphaël, et K. Dalnoki-Veress, « Beyond Tanner's Law: Crossover between Spreading Regimes of a Viscous Droplet on an Identical Film », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 15, p. 154501, oct. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.154501.
- [6] T. Supakar, M. Moradiafrapoli, G. F. Christopher, et J. O. Marston, « Spreading, encapsulation and transition to arrested shapes during drop impact onto hydrophobic powders », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 468, p. 10-20, avr. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.028.
- [7] H. N. Emady, D. Kayrak-Talay, et J. D. Litster, « Modeling the granule formation mechanism from single drop impact on a powder bed », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 393, p. 369-376, mars 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.038.
- [8] B. Feneuil, O. Pitois, et N. Roussel, « Effect of surfactants on the yield stress of cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 100, p. 32-39, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.04.015.
- [9] H. R. Charles-Williams, R. Wengeler, K. Flore, H. Feise, M. J. Hounslow, et A. D. Salman, « Granule nucleation and growth: Competing drop spreading and infiltration processes », *Powder Technology*, vol. 206, n° 1-2, p. 63-71, janv. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.06.013.
- [10] A. L. Mundozah, J. J. Cartwright, C. C. Tridon, M. J. Hounslow, et A. D. Salman, « Hydrophobic/hydrophilic static powder beds: Competing horizontal spreading and vertical imbibition mechanisms of a single droplet », *Powder Technology*, vol. 330, p. 275-283, mai 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.02.032.
- [11] C. M. Boyce, A. Ozel, et S. Sundaresan, « Intrusion of a Liquid Droplet into a Powder under Gravity », *Langmuir*, vol. 32, n° 34, p. 8631-8640, août 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02417.
- [12] A. Oko, D. M. Martinez, et A. Swerin, « Infiltration and dimensional scaling of inkjet droplets on thick isotropic porous materials », *Microfluid Nanofluid*, vol. 17, n° 2, p. 413-422, août 2014, doi: 10.1007/s10404-013-1313-7.
- [13] P. C. Carman, « Permeability of saturated sands, soils and clays », *J. Agric. Sci.*, vol. 29, n° 2, p. 262-273, avr. 1939, doi: 10.1017/S0021859600051789.
- [14] T. Colton et N. B. Crane, « Influence of droplet velocity, spacing, and inter-arrival time on line formation and saturation in binder jet additive manufacturing », *Additive Manufacturing*, vol. 37, p. 101711, janv. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2020.101711.
- [15] H. Tan, « Three-dimensional simulation of micrometer-sized droplet impact and penetration into the powder bed », *Chemical Engineering Science*, vol. 153, p. 93-107, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.07.015.

ANNEXE A : COMPARAISON DES ECHANTILLONS – CALCITE, CIMENT, METAKAOLIN ET SABLE PALVADEAU

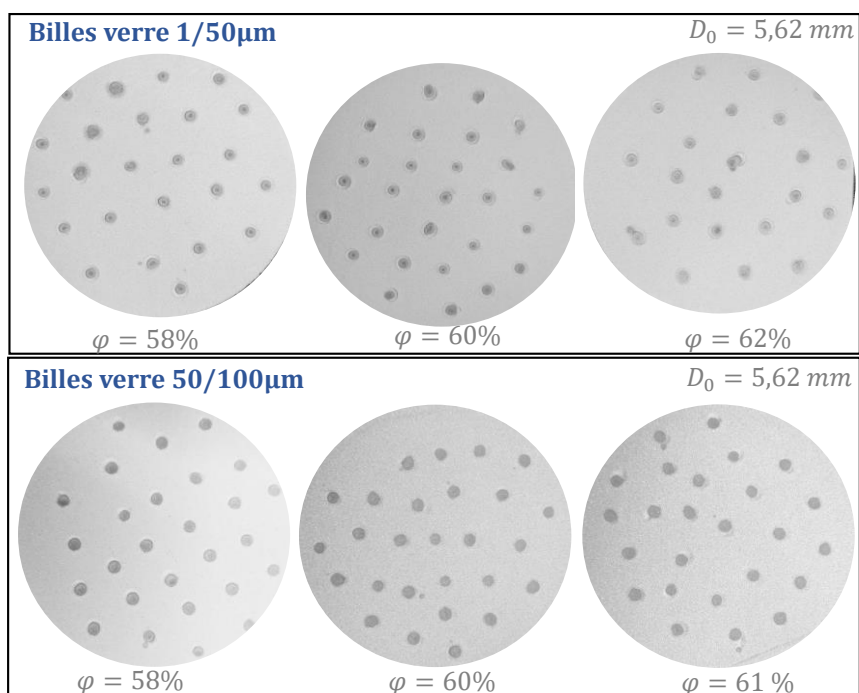


ANNEXE B : COMPARAISON DES ECHANTILLONS OBTENUS POUR LES TROIS SABLES



ANNEXE C : COMPARAISON DES ECHANTILLONS OBTENUS POUR LES AUTRES ESSAIS

Essais avec les billes de verre :



Chapitre 6 : Influence de la présence de granulats absorbants sur l'imbibition de la poudre

TABLE DES MATIERES

Table des Figures.....	205
Introduction.....	207
1. Caractérisation du chanvre micronisé.....	208
1.1. Observation visuelle du chanvre : loupe binoculaire et microscopie électronique à balayage (MEB).....	208
1.2. Etude qualitative du gonflement du chanvre.....	210
1.1.1. Mesure de l'absorption d'eau	210
1.1.2. Déformation de la structure observée par FTIR.....	210
1.1.3. Sorption du chanvre.....	211
1.1.4. Apport de la RMN sur les transferts d'eau entre chanvre et matrice cimentaire	213
2. Suivi par IRM de la propagation du front dans un milieu biporeux modèle.....	216
2.1. Cas modèle d'un granulat non absorbant : le sable.....	216
2.2. Cas modèle d'un granulat absorbant non gonflant : Granulats de pate de ciment recyclée	219
2.3. Cas d'un granulat absorbant et déformable : Le chanvre	223
2.4. Influence du type de granulat sur la quantité d'eau absorbée	225
2.5. Impact de la nature du granulat sur la saturation des couches	227
3. Influence de la présence de chanvre sur la cinétique de propagation du front.....	230
3.1. Propagation du front en régime saturé.....	230
3.2. Propagation du front en régime insaturé.....	232
Bibliographie.....	235
Annexe A : Exposition des cartographies en amplitude.....	236

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Images du chanvre broyé à la loupe binoculaire à différents grossissements. (A) dans l'air, (B-D) dans l'eau.	208
Figure 1-2 : Rapport d'élongation de quelques particules de chanvre observées à la loupe binoculaire.	209
Figure 1-3 : Particules de chanvre observées au MEB à l'état sec avant et après imbibition.	209
Figure 1-4 : Photo des échantillons de chanvre préparés pour mesurer leur absorption en eau.	210
Figure 1-5 : Spectres FTIR du chanvre sec et pendant imbibition.	211
Figure 1-6 : isotherme de sorption du chanvre micronisé sur cinq cycles.	212
Figure 1-7 : CPMG (A) du chanvre, (B) du ciment et (C) d'un mélange des deux (50% en volume)	214
Figure 1-8 : Evolution sur 4h d'un mélange ciment et chanvre (50%v). CPMG.	214
Figure 2-1 : Photos des échantillons après imbibition. Imbibition de bas en haut, IRM.	217
Figure 2-2 : Cartographie en amplitude (zone de l'échantillon) des essais de (A) calcite et (B) métakaolin contenant 50% de sable. Imbibition de bas en haut.	218
Figure 2-3 : Impact de la présence de sable sur la cinétique de progression du front dans (A) la calcite et (B) le métakaolin. Imbibition de bas en haut, IRM.	219
Figure 2-4 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant selon le taux de granulats recyclés. Calcite et métakaolin, imbibition de bas en haut, IRM.	219
Figure 2-5 : Cartographie en amplitude (zone de l'échantillon) des essais de (A) calcite et (B) métakaolin contenant 20% de GR. Imbibition de bas en haut.	221
Figure 2-6 : Impact de la présence de granulats recyclés sur la cinétique de progression du front dans (A) la calcite et (B) le métakaolin. Imbibition de bas en haut, IRM.	221
Figure 2-7 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant selon le taux de granulats recyclés. Calcite et métakaolin, imbibition de bas en haut, IRM.	222
Figure 2-8 : Impact de la présence de granulats recyclés sur la cinétique de progression du front dans la calcite. Imbibition dans les deux sens de propagation, IRM.	222
Figure 2-9 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant selon le taux de granulats recyclés. Calcite, comparaison dans les deux sens d'imbibition, IRM.	223

Figure 2-10 : Impact de la présence de la présence de chanvre sur la cinétique de progression du front. (A) cartographie en amplitude de l'essai METAKAOLIN+10H et (B) Suivi de la hauteur du front comparée avec les essais contenant des granulats recyclés. Imbibition de bas en haut, IRM.	224
Figure 2-11 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant. Comparaison de l'essai contenant du chanvre par rapport aux essais contenant des granulats recyclés.	224
Figure 2-12 : Impact de la présence de granulats sable sur la quantité d'eau absorbée par l'échantillon de (A) calcite et (B) métakaolin. Imbibition par le bas, IRM.	225
Figure 2-13 : Impact de la présence de granulats recyclés ou du chanvre sur la quantité d'eau absorbée par l'échantillon imbibés par le bas. (A) Calcite et (B) métakaolin, IRM.	226
Figure 2-14 : Impact de la présence de granulats recyclés ou du chanvre sur la quantité d'eau absorbée par l'échantillon imbibés par le haut. (A) Calcite et (B) métakaolin, IRM.	227
Figure 2-15 : Evolution de la saturation des couches en fonction de la hauteur dans l'échantillon. (A) Calcite, imbibée par le bas, (B) C+50S, imbibée par le bas, (C) C+20GR, imbibée par le bas et (D) Calcite+ 60GR, imbibée par le haut.	228
Figure 2-16 : Evolution de la saturation des couches en fonction de la hauteur dans l'échantillon. (A) Métakaolin, imbibé par le bas, (B) MK+60S, imbibée par le bas et (C) MK+20GR, imbibé par le bas ; (C) MK+10H, imbibé par le bas.	229
Figure 2-17 : Cinétique de saturation des couches selon leur hauteur dans l'échantillon. (A) Essais avec une matrice calcite et (B) matrice métakaolin.	229
Figure 3-1 : Photo des échantillons selon le taux de chanvre. Régime saturé, imbibés de haut en bas.	231
Figure 3-2 : (A) Cinétique de propagation du front selon le taux de chanvre de la formulation et (B) le coefficient de diffusion calculé. Régime saturé, imbibés de haut en bas.	231
Figure 3-3 : Dispersion du front du front selon le taux de chanvre de la formulation. Régime saturé, imbibés de haut en bas.	232
Figure 3-4 : Photo des échantillons selon le taux de chanvre. Régime insaturé, imbibés de haut en bas.	233
Figure 3-5 : Cinétique de propagation du front selon le taux de chanvre de la formulation. Régimes saturé et insaturé, imbibés de haut en bas.	233
Figure 3-6 : Dispersion du front du front selon le taux de chanvre de la formulation. Régimes saturé et insaturé, imbibés de haut en bas.	234

INTRODUCTION

Le chanvre un matériau largement utilisé pour ses propriétés isolantes et sa disponibilité. Il présente l'avantage d'être un végétal à croissance rapide, donc de renouveler la capacité de stockage du CO₂. Le développement des méthodes additives de construction permet d'envisager la réduction de la consommation de ciment en optimisant la forme de la pièce pour garantir la quantité strictement utilisée pour des propriétés optimales. L'ajout de matériaux biosourcés dans la formulation participe naturellement à la réduction des besoins de liant pour un même volume produit et peut permettre l'obtention de matériaux composites intéressants pour le domaine de la construction, notamment pour les transferts hygrothermiques.

Mais le chanvre c'est un matériau naturel complexe et loin d'être inerte en présence d'eau. Les modèles utilisés précédemment pour décrire le comportement de matériaux simples ne suffisent plus pour prédire les cinétiques de propagation dans de tels matériaux. En effet, le chanvre absorbe l'eau et tend à se déformer. De plus, de nombreuses études relatent des espèces relarguées ensuite qui perturbent l'hydratation du ciment et affectent la résistance mécanique de la pièce imprimée.

Après avoir caractérisé le chanvre à disposition, nous chercherons à déterminer quelle est l'influence de sa présence sur la cinétique de pénétration de l'eau dans la poudre. Cela sera donc utile pour adapter les paramètres d'impression en conséquence. En revanche, le comportement du chanvre est complexe, le raisonnement s'articule autour de trois granulats qui permettent de décomposer le comportement du chanvre.

Nous avons étudié au *Chapitre 4* la propagation de l'eau dans une poudre composée d'une unique espèce, à savoir le ciment, la calcite, le sable ou le métakaolin. A présent, nous allons suivre l'évolution de la cinétique de propagation de l'eau dans une formule contenant une matrice et des granulats. Dans un premier temps, la matrice contiendra du sable qui est non poreux et non déformable. Ensuite, des granulats de pâtes de ciment recyclée simulera le comportement à l'imbibition d'une matrice contenant des granulats poreux et non déformables, avant d'effectuer la comparaison avec ce que nous observerons avec des particules de chanvre.

1. CARACTERISATION DU CHANVRE MICRONISE

L'imprimante par liaison sélective développée au cours de cette thèse fonctionne en déposant des couches de 3 mm d'épaisseur et impose donc l'utilisation de granulats fins. La chènevotte a par conséquent été fournie broyée pour atteindre un diamètre moyen de 123 μm de diamètre, comme donné en *Chapitre Matériaux et Méthodes*. Nous disposons cependant de peu d'informations quant à ses capacités d'absorption et les conséquences sur l'hydratation du ciment. Un large nombre d'études étudient le comportement des fibres naturelles et leurs impacts sur la réactivité des liants.

1.1.OBSERVATION VISUELLE DU CHANVRE : LOUPE BINOCULAIRE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Une rapide étude à la loupe binoculaire permet de se rendre compte de la grande diversité des formes et tailles des particules de chanvre. Nous avons d'abord observé le chanvre à sec, comme montré dans les images obtenues en *Figure 1-1*, avant de l'observer dans l'eau car les particules y deviennent plus transparentes.

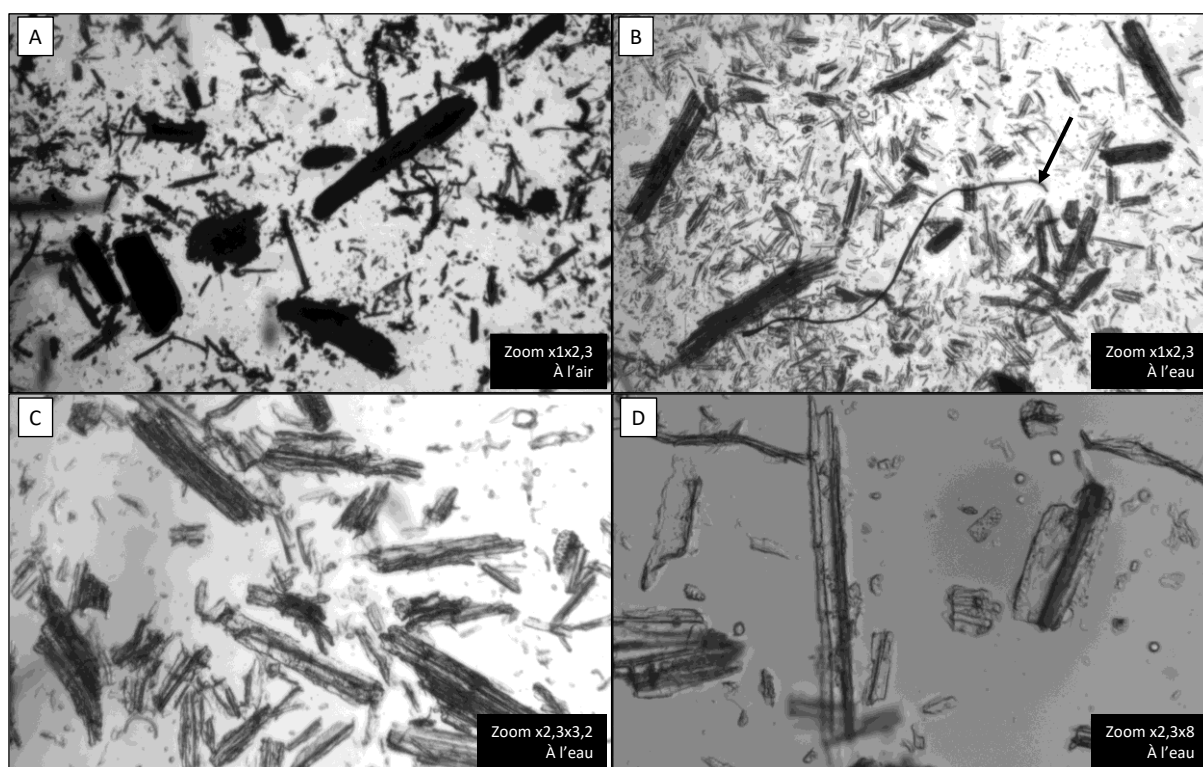


Figure 1-1 : Images du chanvre broyé à la loupe binoculaire à différents grossissements. (A) dans l'air, (B-D) dans l'eau.

Une mesure par Analyse d'Image via le logiciel ImageJ permet de mesurer les rapports d'élongation des particules, en divisant la longueur du plus long côté par le plus petit. En mesurant sur 10 particules de l'image A de la *Figure 1-3*, il est d'autant plus clair que les particules ne sont

jamais circulaires, et leur élongation peut atteindre de grandes valeurs, allant jusqu'à 12. Même si le nombre de particules considérées est très faible, aucune particule ne présente une élongation inférieure à 2 et 70% des particules étudiées ont une élongation comprise entre 3 et 6.

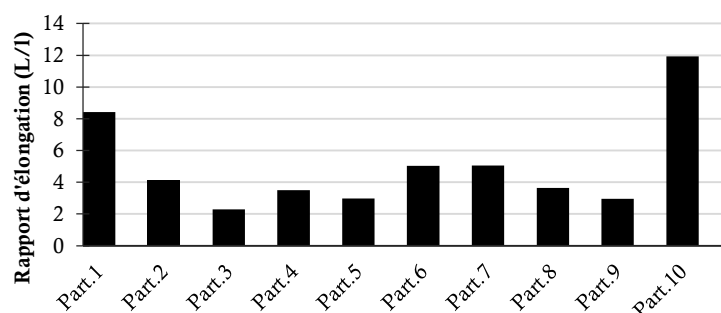


Figure 1-2 : Rapport d'élongation de quelques particules de chanvre observées à la loupe binoculaire.

Le processus d'obtention des fibres par broyage n'a pas permis d'éliminer les poussières du reste de la chènevotte broyée, on en voit une sur l'image B de la *Figure 1-1*. La grande hétérogénéité en termes de tailles et de formes des particules du chanvre dont nous disposons nous amène aisément à penser que son influence sur l'imbibition sera difficilement prédictible.

Les observations effectuées à la loupe binoculaire ne permettent pas d'observer une quelconque modification ou évolution de la structure du chanvre en présence d'eau. Des échantillons de chanvre broyé ont été préparés pour pouvoir observer les particules à l'état sec, avant et après imbibition au microscope électronique à balayage. (Voir *Chapitre 2, Section 2.2.3*). Les images des particules, sèches et imbibées sont présentées en *Figure 1-3*.

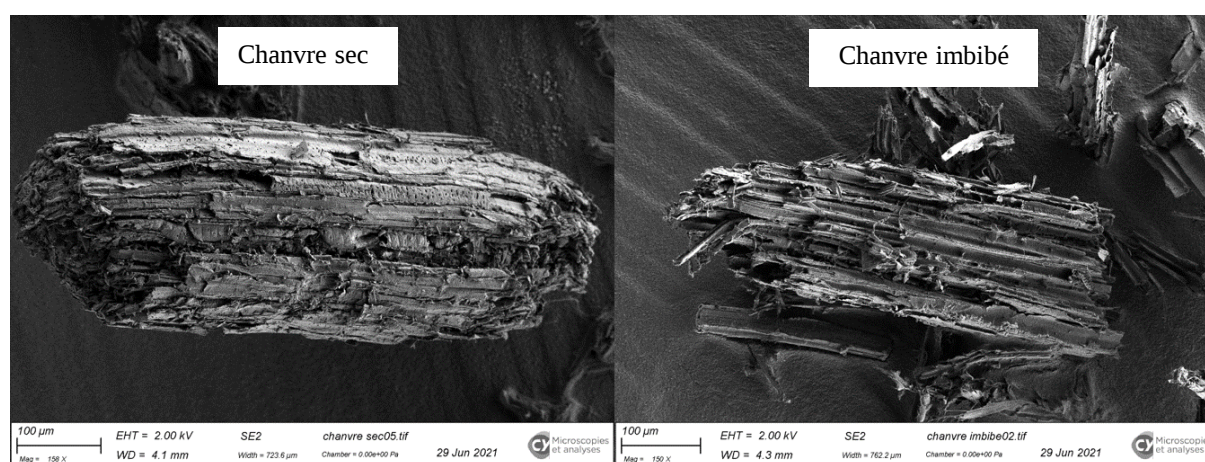


Figure 1-3 : Particules de chanvre observées au MEB à l'état sec avant et après imbibition.

Le chanvre à l'état sec semble présenter une allure plus ordonnée que la particule de chanvre ayant subi une imbibition. Nous pouvons en effet observer que les écailles extérieures de la particule semblent avoir été arrachées suite à l'imbibition. Néanmoins, seules quelques particules ont été observées et une étude complémentaire avec un large de nombre de particules étudiées

permettrait de confirmer cette hypothèse, d'autant que nous ne pouvons exclure que le processus de broyage peut avoir une influence.

1.2. ÉTUDE QUALITATIVE DU GONFLEMENT DU CHANVRE

1.1.1. Mesure de l'absorption d'eau

Le protocole expérimental usuellement utilisé pour mesurer l'absorption d'eau par les particules de chanvre décrit dans les Recommandations de la RILEM [1] a dû être adapté à la dimension micrométrique des particules de chanvre que nous utilisons. Pour ce faire, nous avons utilisé des sachets de thé comme récipients. Ils ont été préalablement imbibés et séchés au sopalin (voir *Figure 1-4* ①), avant d'être pesés et garnis de chanvre (voir ②). Les sachets obtenus sont imbibés dans l'eau pendant 24h puis séchés avec un sopalin pour être pesés à nouveau (voir ③).



Figure 1-4 : Photo des échantillons de chanvre préparés pour mesurer leur absorption en eau

A partir des trois sachets préparés, nous en déduisons que le chanvre a absorbé $489 \pm 38\%$ de sa masse en eau. Cette valeur considérable indique que l'absorption du chanvre doit être prise en compte lors du procédé d'impression par lit de poudre. En effet, si le chanvre absorbe beaucoup, il peut entrer en compétition avec l'hydratation du ciment[2], [3]. Cependant, le chanvre libère l'eau qu'il contient dans la matrice principalement lors du séchage, ou de l'hydratation qui imposent la redistribution de l'eau. A l'échelle de temps de l'imbibition, les phénomènes de séchage et d'hydratation n'ont pas encore lieu (respectivement de l'ordre de 10 minutes et 1h après la mise en contact), ce qui implique que nous limitons l'effet du chanvre à son absorption seule.

1.1.2. Déformation de la structure observée par FTIR

Le chanvre a été analysé de l'état sec à imbibé par spectroscopie FTIR afin de comprendre comment la présence d'eau perturbe sa structure. Le spectromètre FTIR fonctionne à la manière d'un interféromètre. Il est sensible aux petites variations des longueurs des liaisons chimiques des cellules du chanvre lors des transferts d'eau advenant pendant l'imbibition des particules. La *Figure 1-5* superpose les spectres obtenus dans différentes configurations. Le spectre rouge

référence la signature du chanvre sec. Ce profil est comparé à ceux obtenus quand l'échantillon est imbibé, apparaissant en bleu. Enfin, un profil obtenu après une nuit de séchage à l'air libre est ajouté au comparatif avec le spectre jaune.

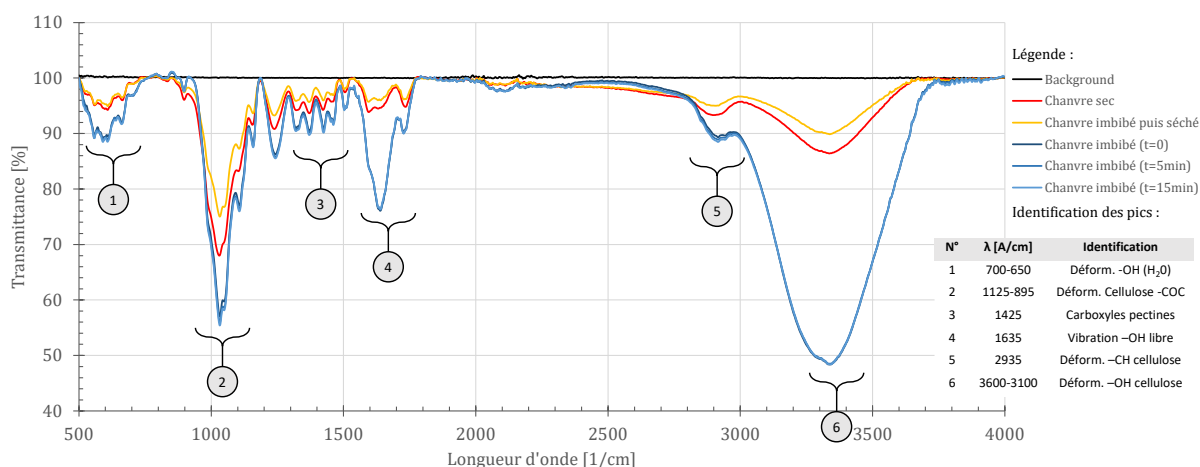


Figure 1-5 : Spectres FTIR du chanvre sec et pendant imbibition.

La comparaison des spectres obtenus permet de mettre en évidence qu'aucune nouvelle liaison ne s'est formée ni n'a disparu, car seule la transmittance des pics observés varie. En présence d'eau, la transmittance diminue fortement pouvant illustrer ainsi une augmentation de la taille des liaisons chimiques constituantes du chanvre, et notamment ses parts cellulosiques.

Nous avons observé macroscopiquement que le chanvre micronisé changeait d'aspect lorsqu'on le met en contact avec l'eau. De par sa nature hydrophile et ses cavités (lumen), le chanvre a une grande capacité d'absorption qui peut affecter sa structure[4]. En effet, on remarque que le chanvre à l'état sec présente déjà des liaisons avec l'eau présente dans l'atmosphère. Lorsqu'il est mis en contact avec l'eau, les transmittances des liaisons entre les parts cellulosiques (cellulose, hémicellulose notamment) et le reste de la chaîne du polymère sont très étirées. D'autre part, la présence d'-OH libre suggère le fait que la fibre se gorge d'eau au sein de ses lumens après que l'eau liée se soit fixée à la chaîne carbonée polymère, étirant les liaisons C-O-C et -CH. Par la suite, nous avons analysé le chanvre imbibé puis séché pendant une nuit afin de comparer avec le chanvre qui n'a jamais été imbibé. Le résultat indique que les liaisons de la chaîne carbonée ont été déformées et que le retour à l'état initial n'est pas garanti puisque les transmittances obtenues sont plus faibles encore que celles obtenues dans le chanvre sec. Ces modifications peuvent notamment influencer sur les phénomènes de sorption et désorption du chanvre, c'est-à-dire ses capacités « tampon » lorsqu'ils sont utilisés dans les matériaux de construction.

1.1.3. Sorption du chanvre

L'étude de la sorption du chanvre est effectuée en cinq cycles de sorption/désorption à l'eau à 23°C sur un échantillon de 18.3mg de chanvre (Laboratoire LMDC, UPS-INSA Toulouse). L'isotherme de sorption obtenue en augmentant progressivement la pression dans l'échantillon afin de saturer la totalité des pores en vapeur saturante (voir *Figure 1-6*). Nous en déduisons tout d'abord que le chanvre dont nous disposons peut absorber jusqu'à 20% de sa masse initiale [5], [6]. En termes de volume absorbé, cet échantillon a donc absorbé 66% de son volume en eau, ce qui est un volume considérable.

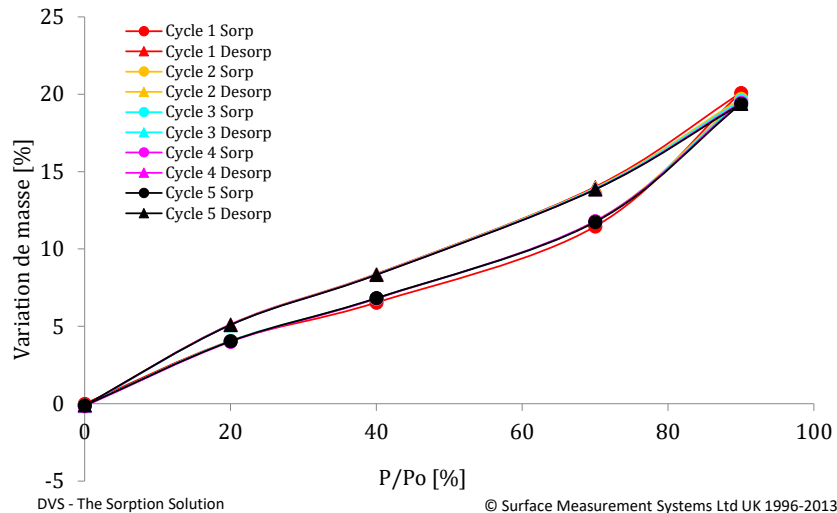


Figure 1-6 : isotherme de sorption du chanvre micronisé sur cinq cycles

De plus, l'analyse de l'isotherme obtenue révèle ainsi que l'eau se fixe d'abord en monocouche en surface de la fibre (de 0% à 20% d'humidité relative) jusqu'à sa saturation complète à 70%, suivi d'un mode en multicouche. Les liaisons chimiques naissent entre les groupements hydrophiles de la cellulose et les molécules d'eau [7]. A partir de 70% d'humidité relative, l'épaisseur de la couche d'eau est suffisamment importante pour permettre la présence d'eau liquide et non liée dans les pores de la chènevotte. Nous notons également que le chanvre a donc une capacité d'absorption d'eau de 20% de sa masse initiale au maximum, ce qui est en accord avec d'autres mesures de sorptions de la bibliographie [5]. Cette adsorption en deux temps [8] permet notamment de comprendre que l'eau a une très grande affinité avec la chènevotte car les sites préférentiels d'adsorption sont sur la fibre, avant de rendre possible l'adsorption d'eau au sein du lumen.

L'hystérésis absolue a été obtenue en retenant l'isotherme de sorption à l'isotherme de désorption. Ce résultat montre que le maximum d'hystérésis est de 2.3% pour une humidité relative de 70%. Ce résultat est en accord avec les études menées par Jiang et al. [5] qui obtiennent 2.5% pour une humidité relative de 70% également. Ils observent également que pour trois cycles de sorption/désorption effectués, la valeur de l'hystérésis diminue au fur et à mesure des cycles,

en diminuant de 1.2% entre le 1er et le 3ème cycle. L'origine de cette diminution est probablement le fait que la première couche de molécules d'eau adsorbée à la surface de la fibre est très difficile à extraire.

L'estimation de la quantité d'eau absorbable par le chanvre obtenue par sorption de vapeur saturante (20% de sa masse) est très faible en comparaison avec la mesure effectuée par pesée dans les sachets de thé (voir *Section 1.1.1*) notamment car cette dernière représente la masse d'eau absorbée par le chanvre et celle contenue entre les grains de chanvre.

1.1.4. Apport de la RMN sur les transferts d'eau entre chanvre et matrice cimentaire

Une étude est menée par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) de sorte à mieux comprendre la manière avec laquelle la présence de chanvre pourrait affecter l'hydratation du ciment. Le protocole détaillé de la séquence CPMG utilisée est donné en *Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes*. Comme abordé en *Bibliographie*, plusieurs études ont montré que le chanvre peut libérer des sucres lorsqu'il est en présence d'eau[4], [9], [10]. Ces sucres ont pour la plupart du temps tendance à ralentir la prise du ciment. Un tel problème a une grande influence dans le cadre de l'impression 3D, notamment car cette thèse n'a pas pour vocation de trouver un traitement pour limiter le relargage de sucres, et nous nous proposons par conséquent de composer avec un matériau bio sourcé simplement broyé.

Nous avons souhaité identifier les temps caractéristiques propres au chanvre micronisé et au ciment car un suivi des transferts d'eau entre la fibre biosourcée et la matrice cimentaire est possible par cette méthode. En effet, puisque l'aire des signaux sont liées à la quantité d'eau présente dans chaque espèce, les rapports en amplitude de chaque pic se conservent. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la quantité d'eau et ses transferts entre les différentes espèces en présence. Le paramétrage de l'expérience est donné en Annexe. Nous avons donc préparé trois échantillons qui permettront d'identifier les signaux propres à chaque espèce, comme donné dans le tableau ci-dessous.

Formule	Masse ciment(g)	Masse chanvre (g)	Masse eau (g)	Commentaire
CH0	0.218	0	0.333	Ciment seul
CH50	0.119	0.105	0.336	Ciment + 50%v chanvre
CH100	0	0.044	0.323	Chanvre seul

Tableau 1 : Formulation des échantillons étudiés par RMN pour les transferts d'eau entre chanvre et matrice

Les signaux caractéristiques de chaque espèce sont identifiés grâce aux profils obtenus en *Figure 1-7*. Nous déterminons que le chanvre émet un pic vers 270 ms et le ciment vers 10ms. De l'eau libre est également identifiable pour les hauts temps de relaxation (> 1500 ms) dans les *Figure 1-7-B et C*. Un pic apparait pour des temps de relaxation très faibles dans le cas des essais contenant du ciment (< 1 ms), ce qui n'est pas surprenant sa composition comporte des éléments

ferromagnétiques qui diminuent fortement le temps de relaxation. Pour la formulation contenant ciment et chanvre, nous pouvons bien délimiter les pics correspondant aux trois espèces en présence, en comptant l'eau libre. Nous pouvons alors effectuer un suivi dans le temps des transferts d'eau entre le chanvre et la matrice cimentaire.

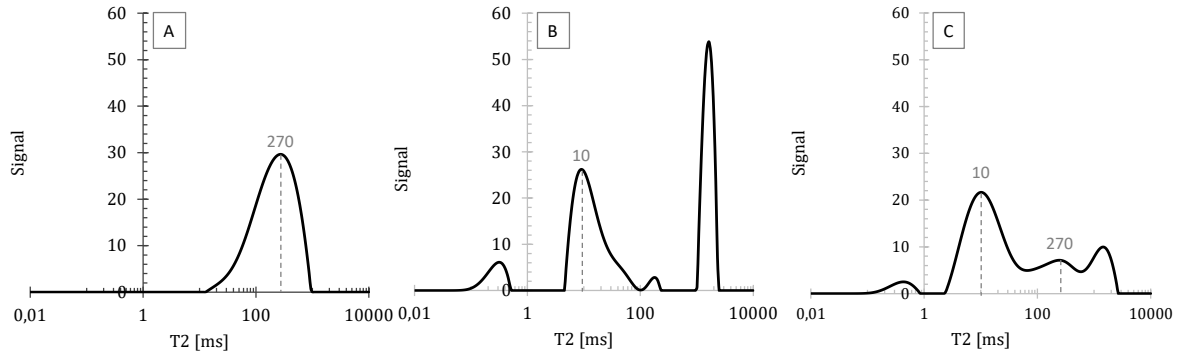


Figure 1-7 : CPMG (A) du chanvre, (B) du ciment et (C) d'un mélange des deux (50% en volume)

Lorsque nous effectuons un suivi sur plusieurs heures, c'est-à-dire que nous laissons l'échantillon dans le dispositif RMN et effectuons une mesure à un intervalle de temps donné, nous pouvons suivre les transferts d'eau qui ont lieu. La *Figure 1-8* représente la superposition des profils obtenus pour un échantillon imbibé au total pendant quatre heures.

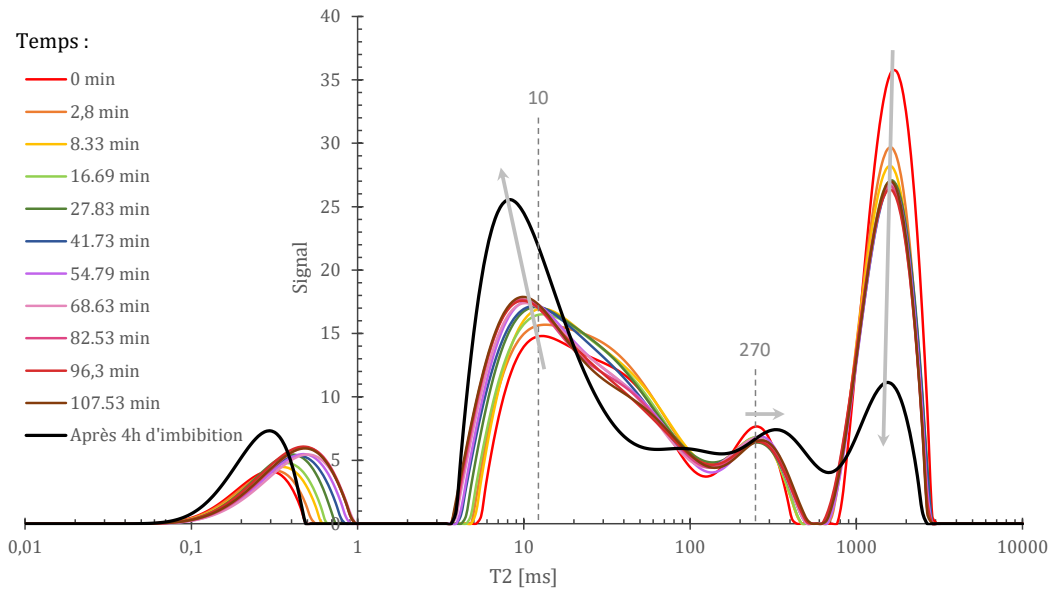


Figure 1-8 : Evolution sur 4h d'un mélange ciment et chanvre (50%v). CPMG.

Nous observons qu'aux premières minutes de l'expérience, l'eau en surface est fortement présente. De l'eau est également décelée dans le chanvre et dans le ciment car nous identifions bien les pics respectifs à 270 ms et 10 ms. Au fur et à mesure du déroulement de l'expérience, la quantité d'eau libre diminue et est redistribuée entre les deux matériaux présents car l'aire sous les pics, proportionnelle à la quantité d'eau, augmente. Nous pouvons remarquer que l'amplitude

du pic correspondant au chanvre n'évolue pas dans le temps, alors que l'amplitude du pic correspondant à la matrice cimentaire croît fortement. La phase d'absorption du chanvre semble très rapide avant de progressivement diminuer tandis que le signal relatif au ciment croît.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les temps de relaxations transverses évoluent également. Le pic associé au chanvre s'est légèrement décalé vers les temps de relaxation croissant. Cette dérive peut s'expliquer par une variation de la taille de la porosité, c'est-à-dire que nous pouvons observer ici le gonflement progressif du chanvre. A l'inverse, le pic correspondant au ciment s'est largement décalé vers la gauche, indiquant probablement une modification de sa structure ou la formation de nouvelles espèces.

2. SUIVI PAR IRM DE LA PROPAGATION DU FRONT DANS UN MILIEU BIPOREUX MODELE

Nous étudions l'influence de l'impact de la présence de granulats sur la cinétique de propagation du front dans un milieu poreux. Le chanvre étant un matériau complexe, nous étudierons d'abord le cas modèle de sable, avant de complexifier en ajoutant des granulats poreux mais non déformable puis nous étudierons le cas réel en présence de chanvre. Dans cette partie, nous utiliserons les abréviations suivantes C, MK, S, GR et H pour respectivement nommer la calcite, le métakaolin, le sable, les granulats de pâte de ciment recyclée et enfin H pour le chanvre (*hemp*).

Le suivi de l'imbibition est effectué par IRM afin de pouvoir suivre la cinétique de propagation du front en regard de son degré de saturation. Les expériences sont menées sur la calcite et le métakaolin en raison du fait que le ciment et le sable ne sont pas observables par IRM avec les séquences utilisées. Seule une partie des profils IRM, dont découlent les résultats présentés dans cette section, sont présentés ; la totalité des profils est à retrouver en *Annexe*.

Les échantillons sont donc caractérisés par le taux volumique de granulats qu'ils contiennent ainsi que par deux compacités : celle de l'échantillon et celle de la matrice (voir *Equations (1) et (2)*).

$$\text{Compacité}_{\text{échantillon}} = \frac{V_{\text{matrice}} + V_{\text{granulats}}}{V_{\text{échantillon}}} \quad (1)$$

$$\text{Compacité}_{\text{matrice}} = \frac{V_{\text{matrice}}}{V_{\text{échantillon}} - V_{\text{granulats}}} \quad (2)$$

2.1. CAS MODELE D'UN GRANULAT NON ABSORBANT : LE SABLE

Dans un premier temps, l'influence de la présence de sable dans la poudre est investiguée en imbibant de bas en haut des échantillons de calcite et de métakaolin contenant 50% à 60% en volume de sable dont les propriétés principales sont regroupées dans le *Tableau 2*. Nous pouvons ici remarquer que l'ajout de granulats dans l'échantillon augmente la compacité de l'échantillon dans son ensemble en raison de la plus grande variété de tailles de grains qui optimisent l'empilement granulaire. La compacité de la matrice reste elle constante d'un échantillon, permettant ainsi de réellement identifier l'impact de la présence de sable sur la cinétique.

Formule	Taux de sable (%)	Compacité Matrice (%)	Compacité échantillon (%)
C	0	48	48
C + 50S	50	43	64
C + 60S	60	42	68
MK	0	21	21
MK + 50S	50	25	37
MK + 60S	60	20	45

Tableau 2 : Propriétés des échantillons étudiés pour l'influence de la présence de sable. IRM.

Nous avons déterminé en *Chapitre 4* que le front d'imbibition se propage de bas en haut des échantillons purs de calcite (correspondant à l'échantillon C) selon une racine du temps. D'autre part, les poudres de métakaolin forme des fissures nombreuses et fines qui peuvent impacter la propagation du front en déviant vers une cinétique linéaire. La *Figure 2-1* présente les photos des échantillons imbibés après passage à l'IRM. Nous constatons donc que la présence de sable permet d'empêcher la formation de fissures.

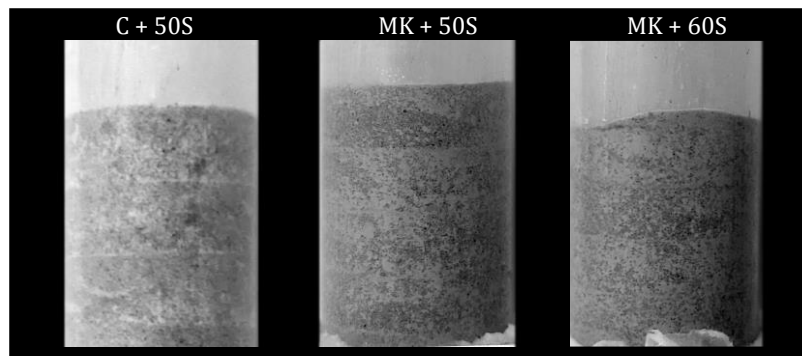


Figure 2-1 : Photos des échantillons après imbibition. Imbibition de bas en haut, IRM.

Les cartographies en amplitude données en *Figure 2-2* permettent de souligner que le sable ne donnant pas de signal à l'IRM, des variations de la valeur de l'amplitude maximale dans l'échantillon peuvent être corrélées à la répartition de sable dans l'échantillon. De plus, nous remarquons dans le cas du métakaolin que le signal est bien moins bruité que ce qui avait été observé dans le métakaolin pur. Nous pouvons toujours observer que les premiers profils (obtenus à 76 s pour calcite et jusqu'à 181 s pour le métakaolin) ne sont pas exploitables car convolués avec le signal du réservoir d'eau mais qu'ils se superposent quand le front atteint l'extrémité de l'échantillon.

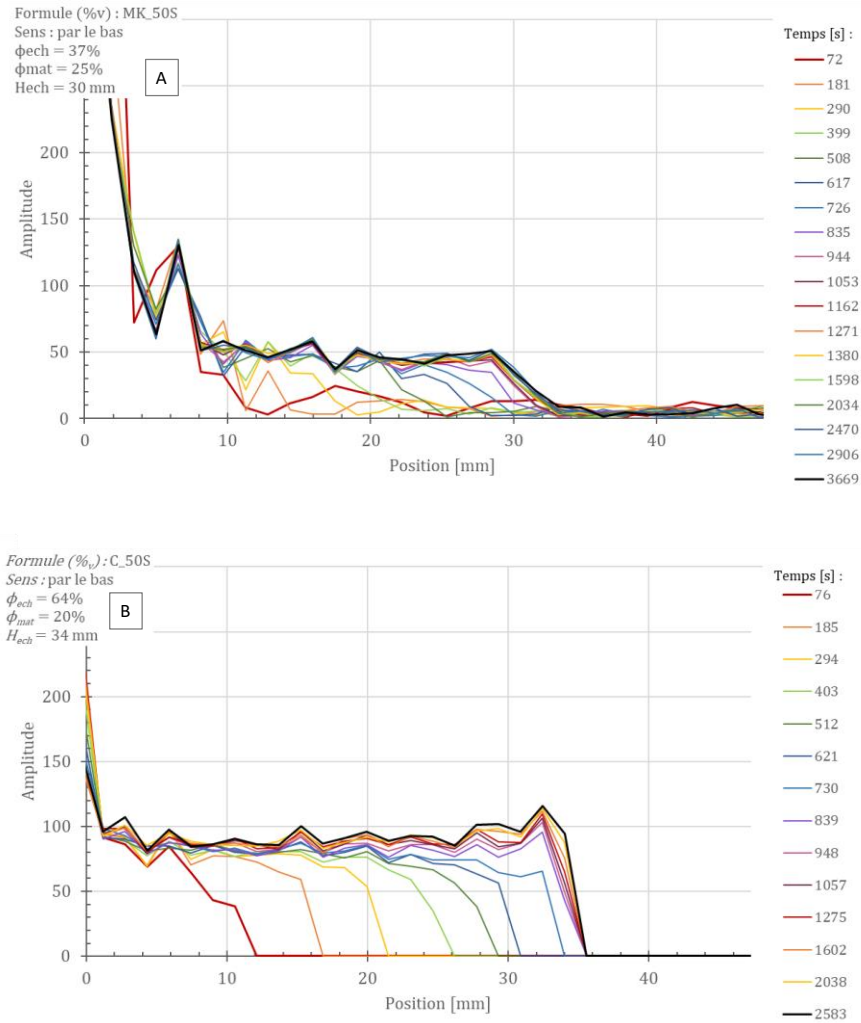


Figure 2-2 : Cartographies en amplitude (zone de l'échantillon) des essais de (A) calcite et (B) métakaolin contenant 50% de sable. Imbibition de bas en haut.

Le suivi de la hauteur du front à partir de la cartographie (voir Figure 2-2) sont obtenus via la méthode du dernier point d'amplitude non nul (voir Chapitre 2, Section 2.5.3.4). La Figure 2-3 indique que pour les deux matériaux étudiés, l'ajout de sable ne change rien à la cinétique de propagation du front, qui persiste à évoluer selon une racine carrée du temps. Par ailleurs, malgré la forte proportion de sable dans l'échantillon, la cinétique n'a pas évolué de manière linéaire, ce qui suggère qu'effectivement, ajouter du sable à la formulation est bénéfique et permet de rigidifier le squelette granulaire de la poudre. Nous pouvons donc atteindre des proportions élevées à hauteur de 60% volumiques de sable dans la formulation de l'échantillon.

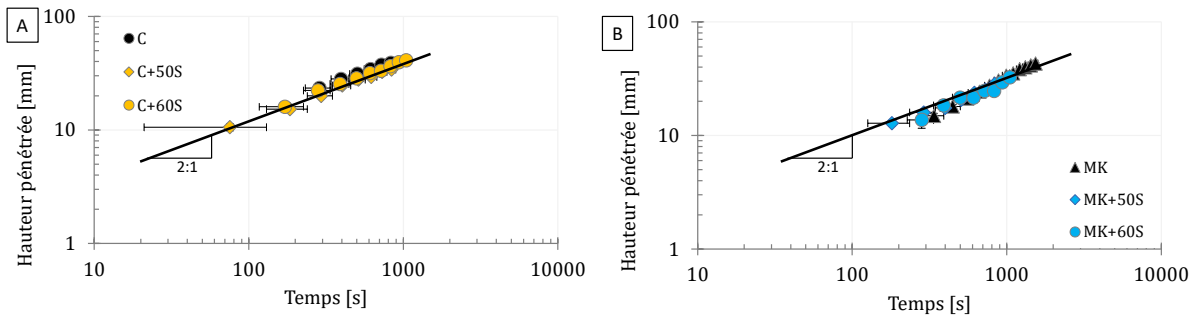


Figure 2-3 : Impact de la présence de sable sur la cinétique de progression du front dans (A) la calcite et (B) le métakaolin. Imbibition de bas en haut, IRM.

La vérification de la propagation en racine du temps nous assure que l'ajout de sable n'affecte pas la cinétique du front car l'eau n'a toujours que la possibilité de traverser le réseau de pores constitué par la calcite, ou le métakaolin, étant donné que les granulats de sables sont non poreux. La corrélation du modèle de Washburn sur les données expérimentales (voir Figure 2-4-A) permet donc d'assurer la bonne adéquation du modèle et d'extraire le coefficient de diffusion correspondant (voir Figure 2-4-B).

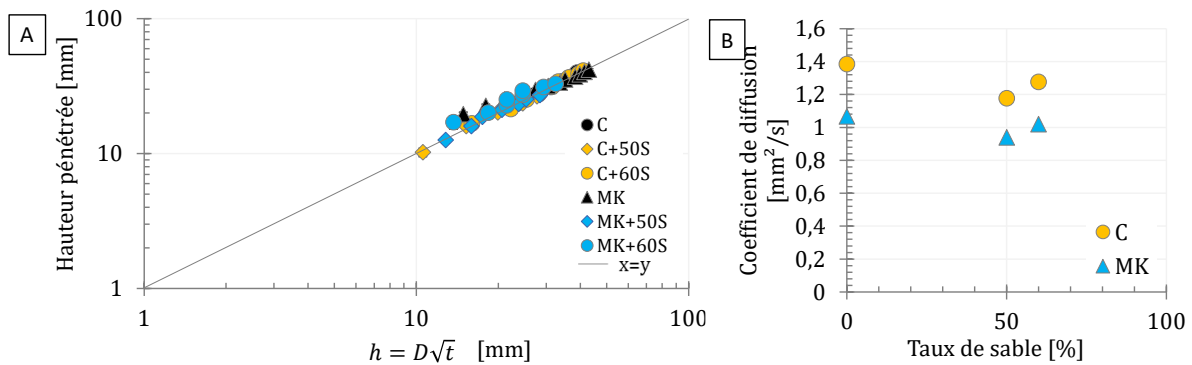


Figure 2-4 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant selon le taux de granulats recyclés. Calcite et métakaolin, imbibition de bas en haut, IRM.

Nous pouvons conclure que le sable n'impacte pas la cinétique de propagation car les coefficients de diffusion restent très semblables, même pour les échantillons contenant jusqu'à 60% de sable (voir Figure 2-4-B). De plus, le sable doit être envisagé comme une solution possible pour améliorer la résistance mécanique du lit de particules à l'impact des gouttes et aux fissures.

2.2. CAS MODELE D'UN GRANULAT ABSORBANT NON GONFLANT : GRANULATS DE PATE DE CIMENT RECYCLEE

A présent, nous étudions l'impact de l'ajout de granulats recyclés de pâte de ciment. Ces granulats sont absorbants (et saturés en 15min), et leurs pores sont plus petits que ceux de la matrice, à savoir de l'ordre de 50 nm tandis que l'on attend des pores de l'ordre de la dizaine de

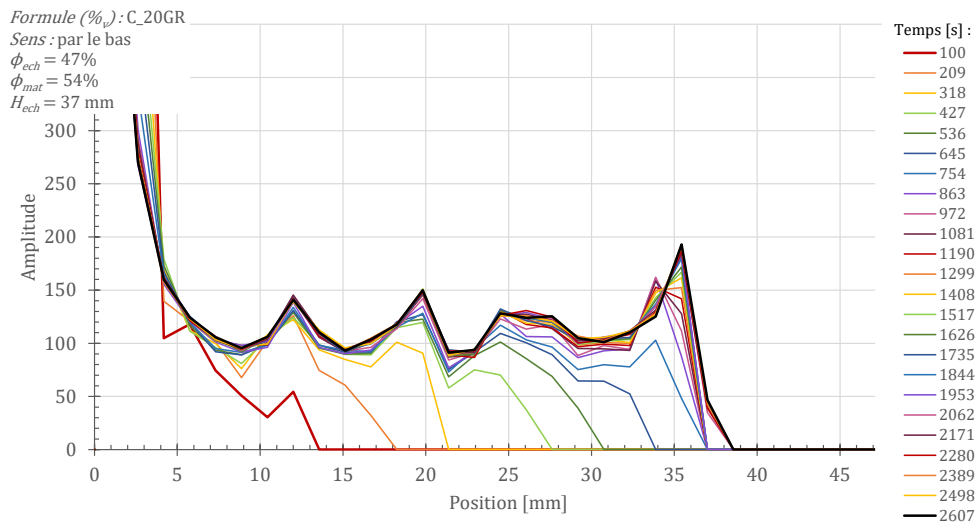
microns dans la calcite et le métakaolin. Par conséquent, la pression capillaire est deux fois plus forte au niveau des granulats recyclés, ce qui pourrait avoir un impact sur la cinétique de propagation du front suite à une compétition entre l'absorption dans les granulats et la diffusion dans la matrice.

Pour déterminer l'impact de la présence des granulats recyclés dans l'échantillon de poudre sur la cinétique de propagation du front, des échantillons de calcite et de métakaolin ont été préparés pour atteindre différentes proportions de granulats (voir *Tableau 3*).

Formule	Taux de granulats (%)	Compacité Matrice (%)	Compacité échantillon (%)	Sens imbibé
C + 5GR	5	47	49	Bas en haut
C + 10GR	10	48	51	Bas en haut
C + 20GR	20	47	54	Bas en haut
C + 43GR	43	48	65	Haut en bas
C + 60GR	60	48	73	Haut en bas
MK +7GR	7	21	22	Bas en haut
MK +20GR	10	21	27	Bas en haut

Tableau 3 : Propriétés des échantillons étudiés pour l'influence de la présence de sable. IRM.

Dans le cas présent, l'eau a la possibilité de s'infiltrer dans la matrice ou dans les granulats recyclés. Les profils obtenus sont illustrés en *Figure 2-5* et montrent comme pour le sable une valeur d'amplitude maximale variable dans la zone de l'échantillon en raison de la présence des granulats recyclés qui ne donnent pas de signal non plus à l'IRM. Par conséquent, l'eau qui est absorbée par les granulats recyclés devient indétectable et nous observons donc la perte d'amplitude proportionnelle à la quantité d'eau présente dans les granulats.



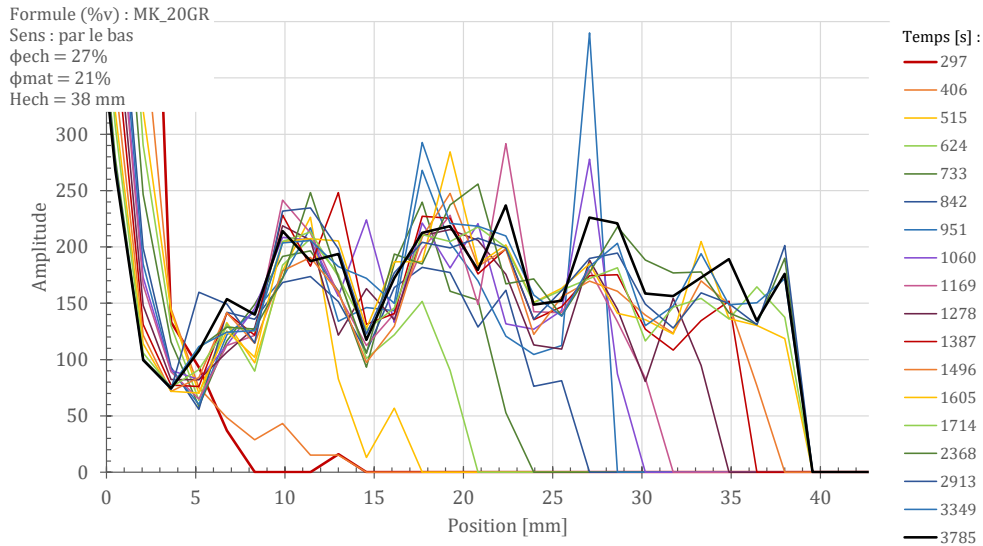


Figure 2-5 : Cartographie en amplitude (zone de l'échantillon) des essais de (A) calcite et (B) métakaolin contenant 20% de GR. Imbibition de bas en haut.

Le suivi de la hauteur du front au cours du temps (voir *Figure 2-6*) permet de constater, dans la calcite comme dans le métakaolin contenant des granulats recyclés, que le front se propage proportionnellement à une raciné carrée du temps. La calcite ne semble pas se comporter différemment en présence de granulats recyclés étant donné la très bonne superposition des mesures expérimentales. Pour le métakaolin, un ralentissement est observé pour la plus forte proportion de granulats recyclés.

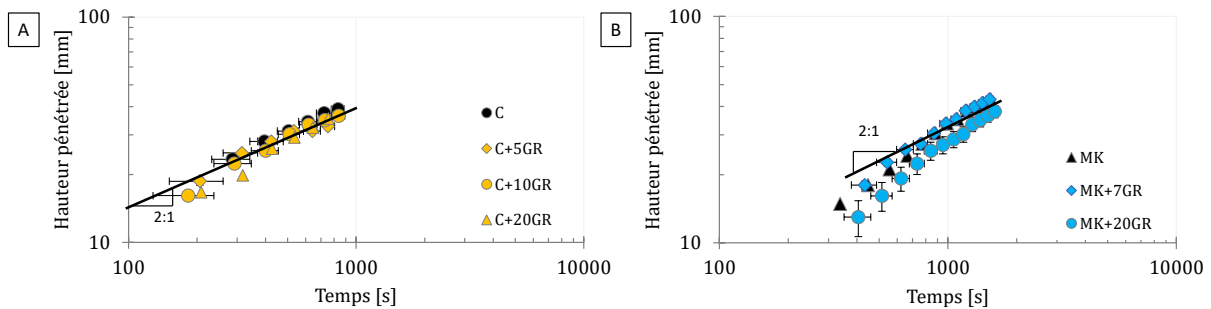


Figure 2-6 : Impact de la présence de granulats recyclés sur la cinétique de progression du front dans (A) la calcite et (B) le métakaolin. Imbibition de bas en haut, IRM.

La *Figure 2-7* relate que les hauteurs mesurées s'accordent au modèle de Washburn et nous en déduisons que le coefficient de diffusion reste inchangé lorsque augmente le taux de granulats recyclés. Nous pourrions imaginer d'autres essais, contenant des granulats dont l'absorption entrerait davantage en compétition avec la matrice. Il serait également possible de travailler avec de plus fortes proportions de granulats recyclés, mais sous réserve de la bonne homogénéité de l'échantillon.

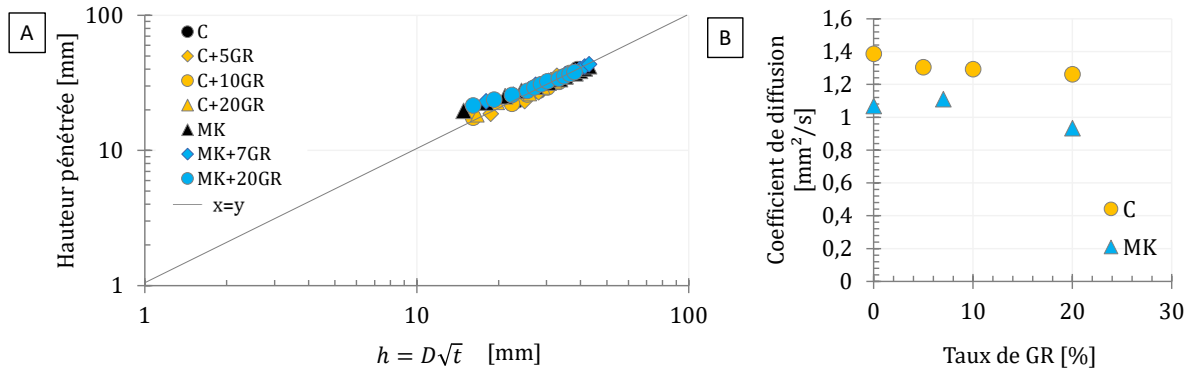


Figure 2-7 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant selon le taux de granulats recyclés. Calcite et métakaolin, imbibition de bas en haut, IRM.

Des essais ont également été menés en imbibant de haut en bas des échantillons de calcite contenant des granulats à hauteur de 43% et 60% en volume. Les hauteurs du front mesurées sont alors comparées avec les essais précédents menés de bas en haut en *Figure 2-8*. L'essai de calcite pure imbibée par le haut avait présenté une tendance de propagation linéaire. Au *Chapitre 4*, nous avons identifié que la formation de fissures est à l'origine de la rupture de cinétique. Nous observons à présent que l'ajout de granulat recyclés permet de retrouver une cinétique de propagation qui décroît au cours du temps, c'est-à-dire selon une racine du temps.

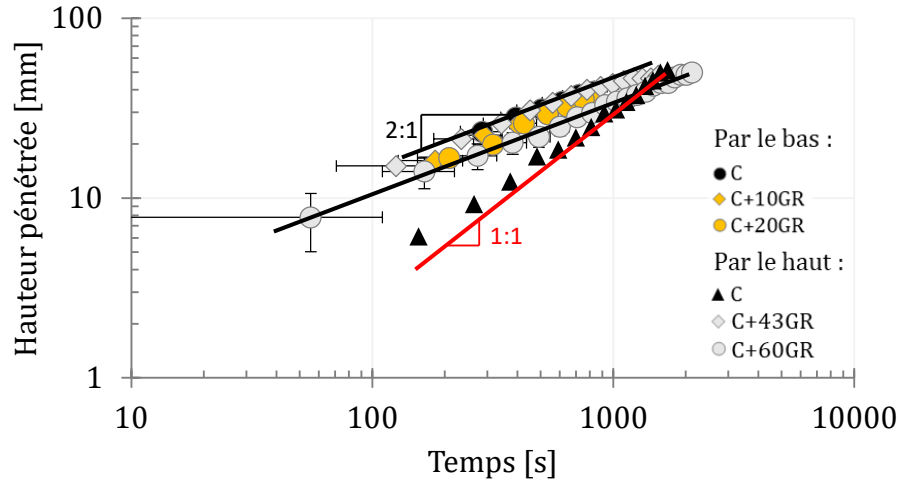


Figure 2-8 : Impact de la présence de granulats recyclés sur la cinétique de progression du front dans la calcite. Imbibition dans les deux sens de propagation, IRM.

La *Figure 2-9* atteste que l'ajout de granulats recyclés, même à forte proportion permet de retrouver un front se propageant selon une racine du temps. Par contre, nous devons souligner l'augmentation du coefficient de diffusion pour l'essai contenant 60% de granulats recyclés. Cet essai est imbibé de haut en bas et la forte proportion de granulats recyclés peut également déstructurer le réseau poreux en formant des cavités sous les granulats lors du processus de compaction.

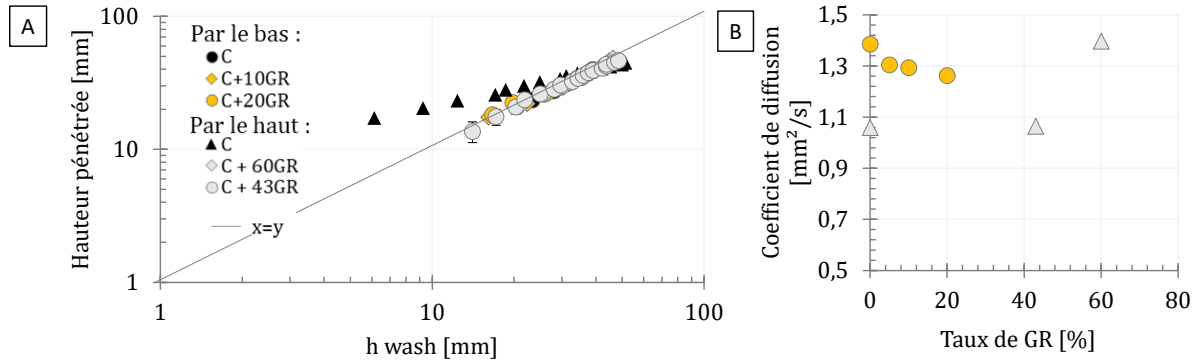


Figure 2-9 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant selon le taux de granulats recyclés. Calcite, comparaison dans les deux sens d'imbibition, IRM.

Nous pouvons donc en conclure que l'ajout de granulats poreux permet de favoriser une cinétique de propagation du front en racine du temps, qu'importe le sens choisi pour imbiber l'échantillon. Nous avons enfin déterminé qu'en dessous d'un taux critique garantissant la bonne homogénéité et continuité du milieu poreux, le coefficient de diffusion n'est pas particulièrement affecté par la présence de granulats recyclés.

2.3. CAS D'UN GRANULAT ABSORBANT ET DEFORMABLE : LE CHANVRE

Les temps de relaxation transverses des poudres de calcite et de métakaolin sont déterminés par séquences CPMG par RMN afin de déterminer la matrice qui convient à l'étude du chanvre à l'IRM. Il est en effet nécessaire de pouvoir différencier les contributions du chanvre de celle de la matrice afin de pouvoir identifier correctement l'eau qui est entrée dans chacun. Le chanvre dispose donc d'un temps de relaxation de 138 ms. La calcite, relaxant à 120 ms ne correspond donc pas à l'étude du chanvre par IRM, tandis que le métakaolin, relaxant à 23 ms est le meilleur candidat pour l'étude que nous réalisons.

Nous pouvons à présent aborder l'influence du chanvre sur la cinétique de propagation du front dans un échantillon de métakaolin (voir *Tableau 4*). Lors de l'expérience, le retrait de la seringue a renversé une partie de l'eau contenue dans le réservoir.

Formule	Taux de granulats (%)	Compacité Matrice (%)	Compacité échantillon (%)	Sens imbibé
MK +10H	20	20	22	Bas en haut

Tableau 4 : Propriétés de l'échantillon étudié pour l'influence de la présence de chanvre. IRM.

L'essai présente une cartographie en amplitude (voir *Figure 2-10-A*) particulièrement bruitée et la hauteur finale atteinte par le front est seulement de 23 mm avant que l'eau manque dans le réservoir. Le suivi de la hauteur du front a été effectuée (voir *Figure 2-10-B*) et permet d'affirmer que le chanvre n'affecte pas la cinétique qui reste décroissante au cours du temps.

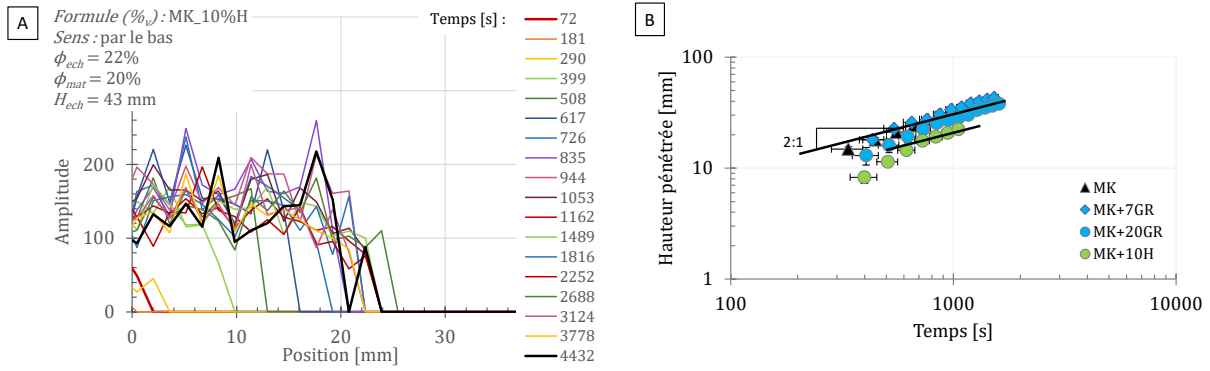


Figure 2-10 : Impact de la présence de la présence de chanvre sur la cinétique de progression du front. (A) cartographie en amplitude de l'essai MK+10H et (B) Suivi de la hauteur du front comparée avec les essais contenant des granulats recyclés. Imbibition de bas en haut, IRM.

Cependant, nous jugeons important de remarquer que la cinétique observée dans cet unique essai contenant du chanvre est plus lente que pour les autres essais, même contenant 20% de granulats recyclés. La corrélation au modèle de Washburn est correcte comme en atteste la *Figure 2-11-A*. Le coefficient de diffusion obtenu peut alors être comparé à tous les essais menés par IRM pour caractériser l'impact de la présence de granulats dans la poudre sur la cinétique de propagation du front.

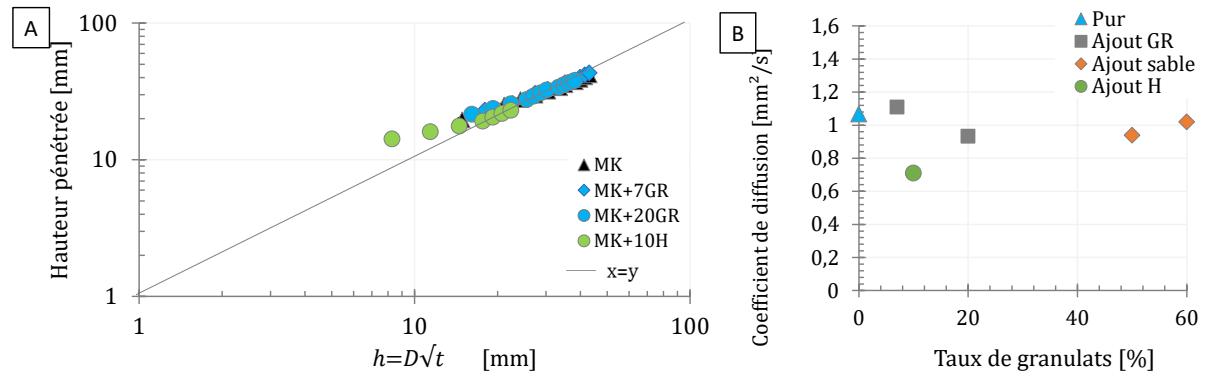


Figure 2-11 : (A) Correspondance des hauteurs mesurées expérimentalement et celle attendues par le modèle de Washburn et (B) Coefficient de diffusion correspondant. Comparaison de l'essai contenant du chanvre par rapport aux essais contenant des granulats recyclés

Par conséquent, le coefficient de diffusion a toujours présenté des valeurs proches de 1 mm²/s, quelques que soit la quantité de sable ou de granulats recyclés. Nous observons en revanche que le chanvre diminue le coefficient de diffusion à 0.7 mm²/s, ce qui se traduit par un ralentissement de la cinétique de propagation du front.

Nous venons de montrer que la présence des granulats permet à la cinétique de propagation d'évoluer selon une racine du temps, quel que soit le type de granulat testé. Le sable, non poreux et non déformable n'oppose pas de compétition à la diffusion de l'eau dans la matrice. Les granulats de pâte de ciment recyclée sont pour leur part poreux, et la faible taille de leurs pores pourrait favoriser la diffusion de l'eau dans les granulats avant de poursuivre dans la matrice.

Pourtant, l'expérience montre que malgré cela, le front se propage toujours proportionnellement à une racine du temps et l'augmentation de la proportion de granulats ne semblent pas affecter de manière déterminante le coefficient de diffusion mesuré.

Si le chanvre n'empêche pas le front se propager également selon une racine du temps, l'essai mené est le seul à mettre en évidence un coefficient de diffusion plus faible que celui obtenu dans le métakaolin pur.

2.4. INFLUENCE DU TYPE DE GRANULAT SUR LA QUANTITE D'EAU ABSORBÉE

La seule étude de la cinétique de propagation ne suffit pas pour appréhender les variations induites par la présence des granulats. La quantité d'eau absorbée par l'échantillon est obtenue en calculant l'aire des profils dans la zone de l'échantillon.

Pour commencer avec les essais comportant du sable (voir *Figure 2-12*), nous observons que la quantité d'eau absorbée par l'échantillon au cours du temps évolue à nouveau selon une racine du temps lorsque du sable est présent dans la formulation. De plus, la cinétique observée dans ces essais (voir *Figure 2-4*), également en racine du temps permet d'appréhender la proportionnalité directe entre la quantité d'eau absorbée et la hauteur du front comme la preuve que le front est saturant.

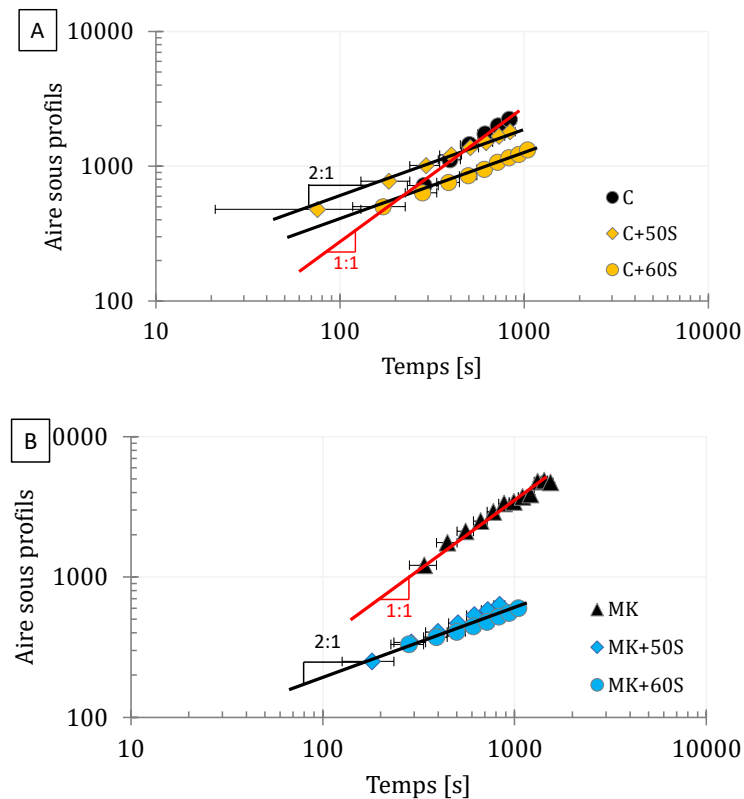


Figure 2-12 : Impact de la présence de granulats sable sur la quantité d'eau absorbée par l'échantillon de (A) calcite et (B) métakaolin. Imbibition par le bas, IRM.

En regard du *Tableau 2*, nous avons remarqué que lorsque nous augmentons la proportion de sable, la compacité de la matrice reste constante. L'échantillon voit sa porosité globale baisser car les grains qui la constitue sont plus polydisperses et forment un réseau rigide. Par conséquent, nous observons ainsi un retour de l'évolution de la quantité d'eau absorbée vers une racine du temps, ce qui suggère que le sable stabilise et rigidifie le réseau de pores de l'échantillon.

En revanche, lorsque le système est biporeux, en d'autres termes lorsque nous insérons des granulats poreux dans la matrice (granulats recyclés ou chanvre), une nouvelle porosité est introduite. Cette modification structurelle importante de l'échantillon a nécessairement un impact sur l'évolution de la quantité d'eau absorbée. Comme en atteste la *Figure 2-13* pour la calcite comme pour le métakaolin purs, l'évolution de la quantité d'eau absorbée suit une tendance linéaire au cours du temps tandis que l'ajout de granulats recyclés permet d'observer de nouveau une évolution en racine du temps. De même pour l'essai contenant du chanvre, la quantité d'eau absorbée évolue également selon une racine du temps.

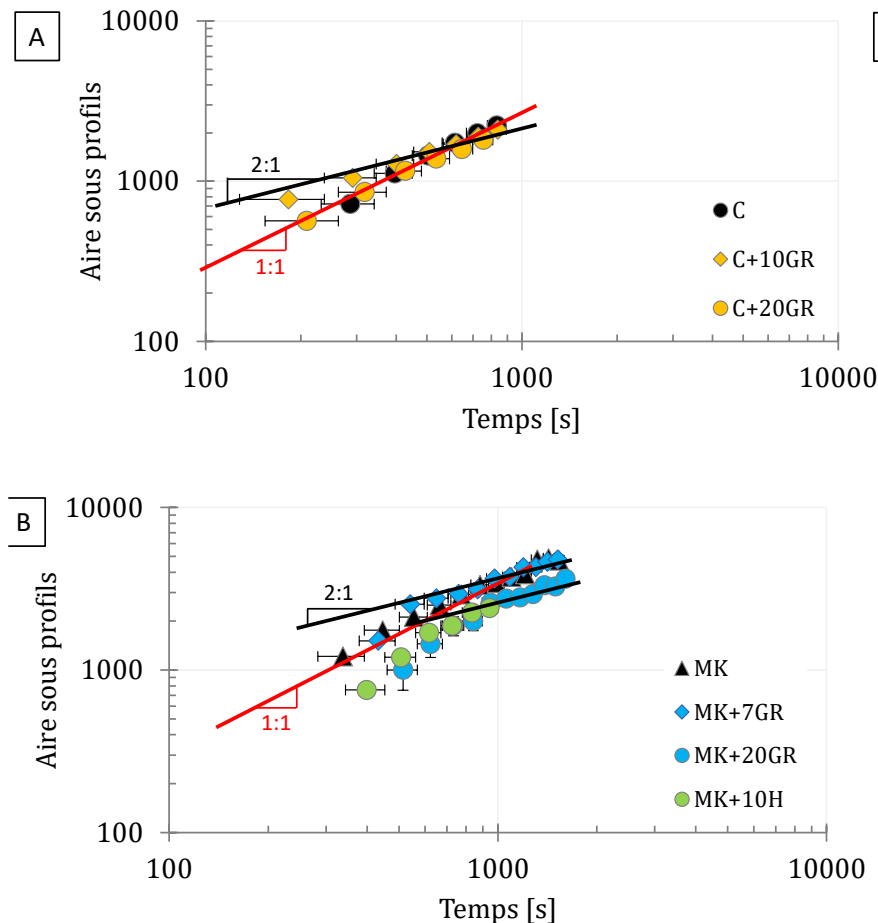


Figure 2-13 : Impact de la présence de granulats recyclés ou du chanvre sur la quantité d'eau absorbée par l'échantillon imbibé par le bas. (A) Calcite et (B) métakaolin, IRM.

L'expérience est réitérée en imbibant de haut en bas. Au *Chapitre 4*, nous avons constaté que la quantité d'eau évoluait de manière linéaire avec le temps, mais la *Figure 2-14* atteste que

lorsque la formulation contient des granulats recyclés, la cinétique d'absorption d'eau progresse de nouveau selon une racine du temps.

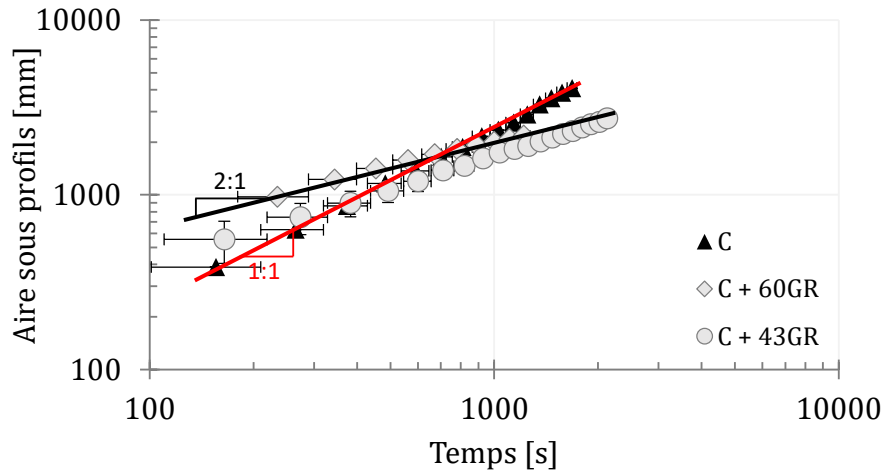


Figure 2-14 : Impact de la présence de granulats recyclés ou du chanvre sur la quantité d'eau absorbée par l'échantillon imbibés par le haut. (A) Calcite et (B) métakaolin, IRM.

Pour conclure, il semblerait que l'ajout de granulats dans la formulation de poudre assure une progression du front selon une racine du temps. Nous avons montré que la masse d'eau absorbée par ces échantillons évolue également selon une racine du temps et cette corrélation permet d'affirmer que le front progresse de manière saturante.

Nous en concluons que la présence de granulats permet de garantir l'obtention d'une cinétique en racine du temps. Un tel retour à une cinétique applicable au modèle de Washburn est favorable à l'impression 3D sur lit de poudre car le front progresse de plus en plus lentement au fur et à mesure qu'il progresse. Cependant, l'étude seule des cinétiques de propagation du front ne donne pas d'informations sur la répartition de l'eau dans les différentes espèces.

2.5. IMPACT DE LA NATURE DU GRANULAT SUR LA SATURATION DES COUCHES

L'étude de la saturation des couches de l'échantillon est utile pour comprendre comment les granulats impactent la diffusion de l'eau dans le milieu poreux. La Figure 2-15 expose l'évolution de la saturation des couches selon leur hauteur dans les échantillons avec la calcite pour matrice. En comparant les figures (B) et (C) avec la calcite pure de référence (A), nous pouvons constater très peu de différence entre l'essai contenant du sable et celui contenant 20% de granulats. Il semble que seules les couches les plus profondes prennent plus de temps à saturer, même pour la calcite contenant 60% de granulats recyclés et imbibée par le haut (D). La saturation évolue malgré tout de manière plus irrégulière lorsqu'on imbibe de haut en bas, probablement en raison de la forte proportion volumique de granulats.

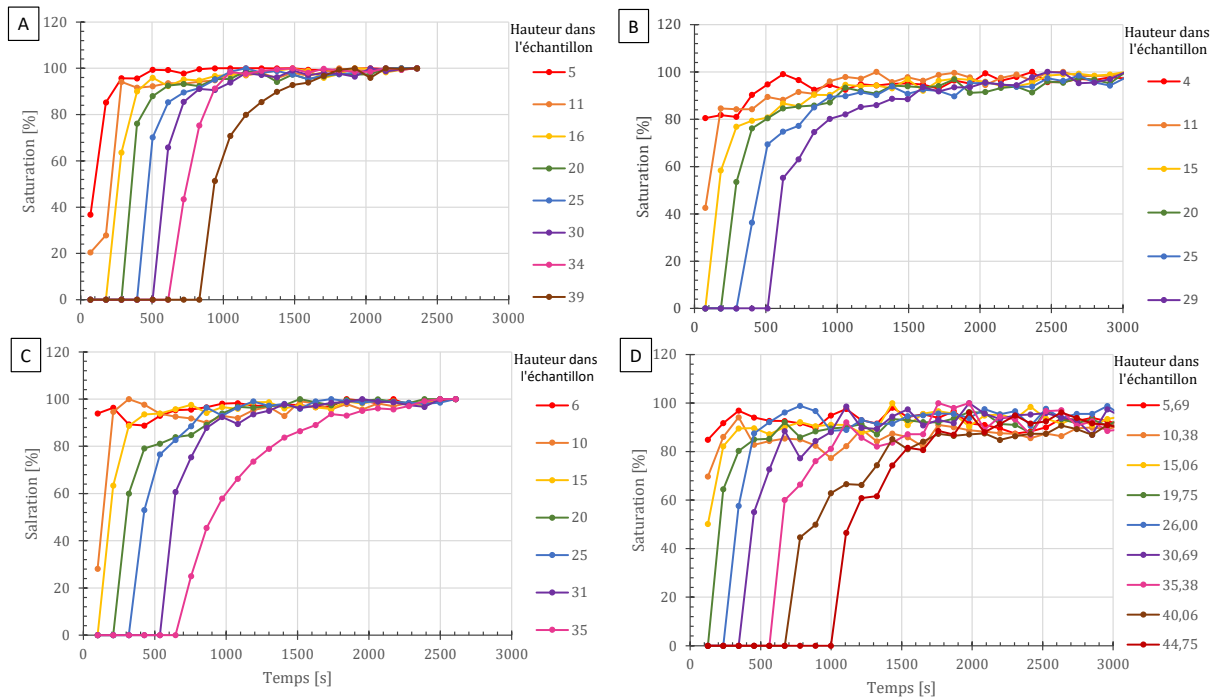


Figure 2-15 : Evolution de la saturation des couches en fonction de la hauteur dans l'échantillon. (A) Calcite, imbibée par le bas, (B) C+50S, imbibée par le bas, (C) C+20GR, imbibée par le bas et (D) Calcite+ 60GR, imbibée par le haut.

Les essais dont la matrice est constituée de métakaolin présente toujours un signal bruité. La Figure 2-16 met en évidence un comportement très semblable de la saturation de l'échantillon pur (A) et de celui (C) contenant 20% de granulats recyclés. En revanche, les couches de l'essai contenant du sable seaturent de manière bien plus régulière et moins bruitée que les autres essais. Nous pouvons ainsi suggérer que le sable permet d'obtenir un squelette granulaire rigide qui ne fissure pas, ce qui semble permettre une diffusion régulière. Nous pouvons également remarque dans l'échantillon avec sable que la saturation n'est jamais nulle. Nous pouvons alors supposer qu'en présence de sable, la propagation d'un film d'eau est facilitée par la proximité des grains de sable. De plus, les porosités de l'échantillon sont probablement plus homogènes en tailles car l'échantillon ne se déstructure pas pendant l'imbibition, ce qui permet aux couches de saturer de manière régulière.

Le chanvre perturbe la mesure de la saturation de l'échantillon. Il est difficile de définir avec certitude comment évolue la saturation dans cet échantillon car la mesure est trop bruitée. Le chanvre comme le métakaolin donnant du signal à l'IRM, la quantité d'eau mesurée correspond à une combinaison de celle contenue dans les deux matériaux. De plus, la saturation est calculée à partir du rapport de l'amplitude du signal à un instant par l'amplitude maximale obtenue pendant l'essai. Par conséquent, rien n'atteste que l'échantillon a effectivement fini sa saturation au moment où l'essai est terminé, car l'eau a manqué dans le réservoir.

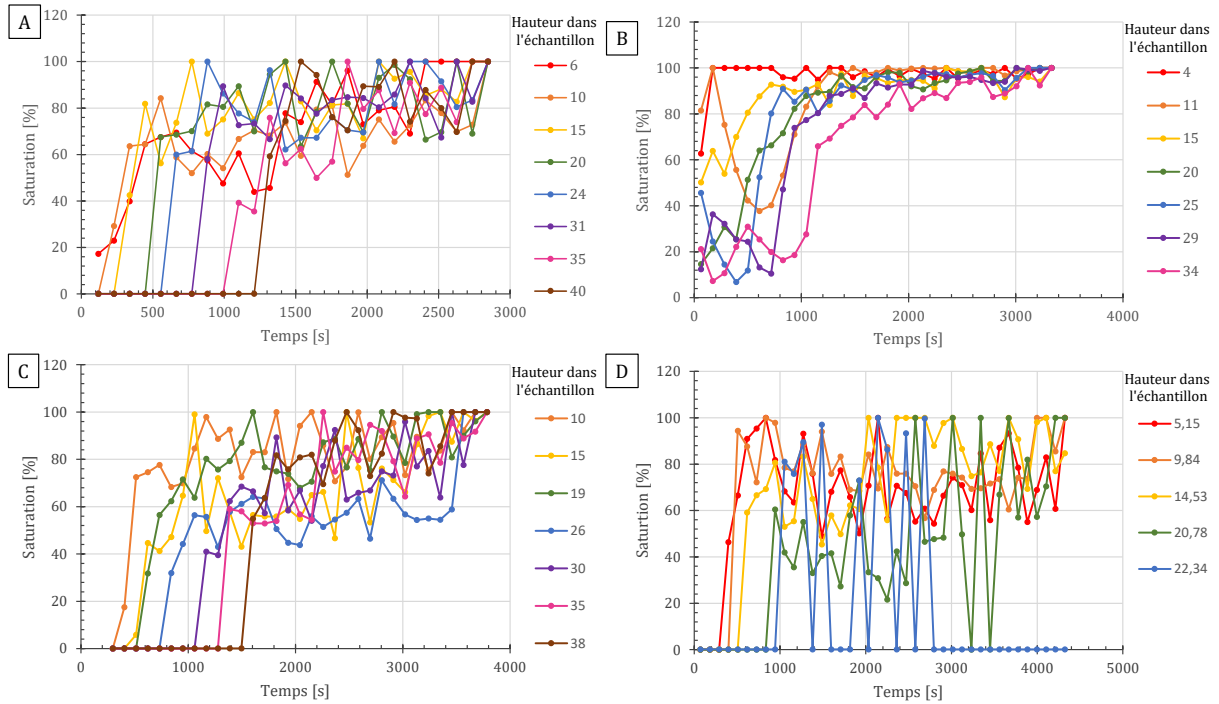


Figure 2-16 : Evolution de la saturation des couches en fonction de la hauteur dans l'échantillon. (A) Métakaolin, imbibé par le bas, (B) MK+60S, imbibée par le bas et (C) MK+20GR, imbibé par le bas ; (C) MK+10H, imbibé par le bas.

Le temps nécessaire pour saturer les couches à 85% en fonction de leur localisation dans l'échantillon est donné en Figure 2-17. Nous n'observons aucune différence selon le type de granulat. Le sens d'imbibition n'affecte pas non plus la vitesse de saturation. Comme attendu les échantillons de métakaolin semblent saturer de manière assez irrégulière, notamment en raison du signal bruité. Effectivement, pour l'essai MK+60S, nous observons comme dans la calcite qu'il faut plus de temps pour saturer les couches à l'extrémité de l'échantillon. Il semble cependant que plus de temps est nécessaire pour saturer les échantillons contenant 20% de granulats recyclés ou 10% de chanvre que pour les essais contenant une métakaolin seul ou comportant du sable.

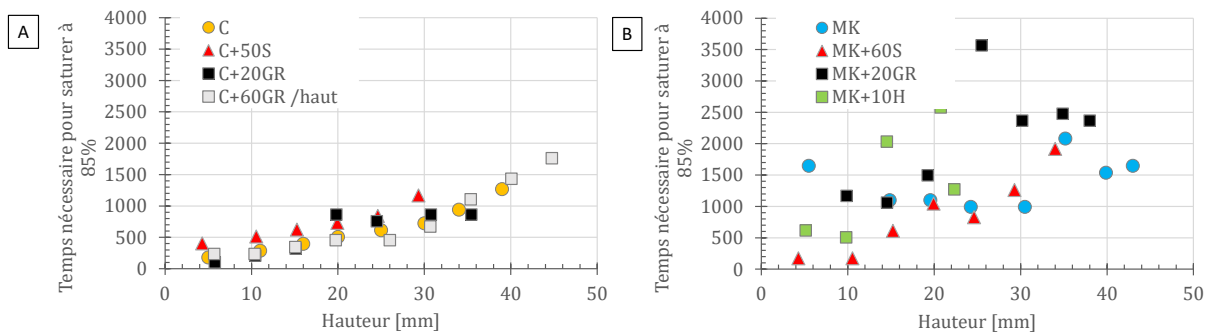


Figure 2-17 : Cinétique de saturation des couches selon leur hauteur dans l'échantillon. (A) Essais avec une matrice calcite et (B) matrice métakaolin.

3. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE CHANVRE SUR LA CINETIQUE DE PROPAGATION DU FRONT.

Nous souhaitons à présent étudier l'influence de la présence de chanvre dans le lit de poudre par analyse d'images afin de pouvoir définir si le chanvre limite la cinétique de propagation du front. Nous avons observé un seul essai par IRM qui indique que le chanvre permet toujours au front de progresser en racine du temps, même s'il semble ralenti.

Des échantillons à différentes proportion de chanvre ont été préparés et le taux de chanvre a été déterminé en calculant le rapport du volume occupé par le chanvre par rapport au volume de l'échantillon. Deux études indépendantes ont été menées afin d'étudier, dans un premier temps, la cinétique de propagation et l'allure du front selon le taux de chanvre, puis dans un second temps, la cinétique de propagation du front en régime insaturé. Nous avons effectivement étudié jusqu'à présent des essais où l'eau est toujours présente en surface ou dans le réservoir d'eau. Cependant, au cours de l'impression, les gouttes ont une courte existence à la surface de la poudre car elles sont rapidement absorbées par le lit de particules.

3.1. PROPAGATION DU FRONT EN REGIME SATURE

Dans un premier temps, des échantillons de poudre de ciment contenant différentes proportions de chanvre (de 0 à 40% du volume de l'échantillon) sont préparées en compactant une masse connue dans un volume défini (voir *Tableau 5 : Propriétés des échantillons étudiés pour l'allure du front en régime saturé*). Cette campagne d'essais a été menée dans des tubes à essai en verre, dont seule l'extrémité supérieure est ouverte. La hauteur de l'échantillon atteignant 8 cm, 14.6 g d'eau distillée sont déposés à la surface de la poudre pour avoir plus de points observables dans le régime saturé (avec de l'eau en surface de la poudre). L'imbibition est filmée et les images traitées suivant le protocole donné en *Chapitre 2 -Matériaux et Méthodes*.

Formule	Taux de chanvre (%)	Compacité Matrice (%)	Compacité échantillon (%)
C	0,00	31,75	68,04
C+12H	11,63	30,57	66,22
C+21H	20,88	29,48	64,42
C+28H	28,26	28,45	62,61
C+40H	39,73	27,50	60,80

Tableau 5 : Propriétés des échantillons étudiés pour l'allure du front en régime saturé selon le taux de chanvre. Echantillons imbibés de haut en bas.

L'ajout progressif de chanvre dans la formulation permet de réduire la compacité de l'échantillon en introduisant plus de polydispersité dans la taille des grains et un meilleur empilement granulaire [11]. La compacité de la matrice diminue également, mais nous supposons que cela n'affecte pas la cinétique de propagation car nous avons montré au *Chapitre 4* que les petites variations de compacités n'ont aucun impact sur le coefficient de diffusion.

Les échantillons sont illustrés en *Figure 3-1* et montrent des comportements différents. Tout d'abord, l'essai témoin comportant uniquement du ciment, présente un front qui a progressé beaucoup plus vite que dans les essais contenant du chanvre. Nous remarquons également que la surface de la poudre s'est beaucoup creusée tandis que lorsque l'échantillon contient du chanvre, la surface de l'échantillon reste à hauteur initiale pendant toute la durée de l'essai. De plus, l'essai a présenté une fissure traversante qui a totalement arrêté la progression du front.

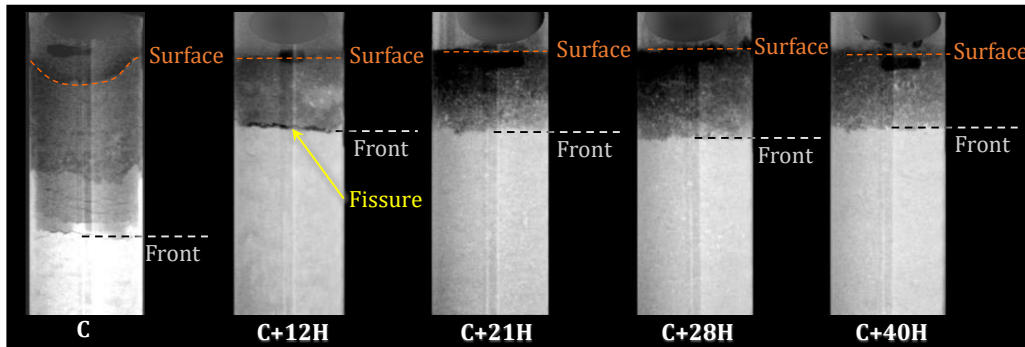


Figure 3-1 : Photo des échantillons selon le taux de chanvre. Régime saturé, imbibés de haut en bas.

En termes de cinétique de propagation, la *Figure 3-2-A* prouve que l'ajout de chanvre permet toujours d'observer une propagation selon une racine du temps. Nous pouvons cependant remarquer que plus il y a de chanvre ajouté et plus la cinétique est lente. L'échantillon comportant 12% de chanvre a fissuré et sa cinétique s'écarte légèrement des autres essais. *Figure 3-2-B* met effectivement en avant le fait que le coefficient diminue avec le taux de chanvre de l'échantillon (de $0.07 \text{ mm}^2/\text{s}$ pour le ciment pur à $0.01 \text{ mm}^2/\text{s}$ pour l'essai à 40% de chanvre). L'essai ayant fissuré présente une cinétique un peu plus rapide que les autres, ce qui est en adéquation avec les conclusions du *Chapitre 4*.

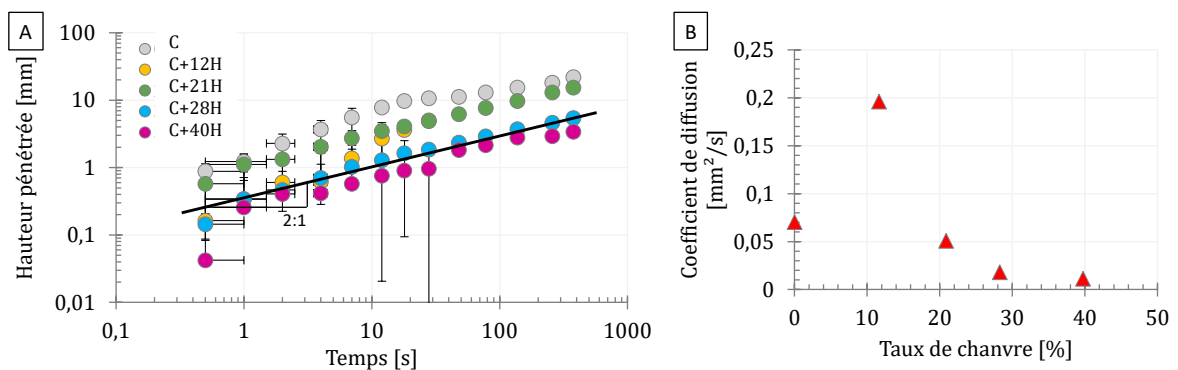


Figure 3-2 : (A) Cinétique de propagation du front selon le taux de chanvre de la formulation et (B) le coefficient de diffusion calculé. Régime saturé, imbibés de haut en bas.

La dispersion du front a également été estimée en calculant l'écart type sur trois mesures de la hauteur du front. La *Figure 3-3* met en évidence un front beaucoup plus irrégulier pour l'essai contenant seulement du ciment, pour lequel l'écart entre les trois positions mesurées est de 3 mm

après 48 s d'imbibition. Pour les essais contenant du chanvre, nous remarquons que dès le début de l'essai, le front est globalement plus plat et plus régulier. En effet, qu'importe la quantité de chanvre ajoutée, l'écart ne dépasse jamais les 1 mm pendant toute la durée des essais. Nous en déduisons donc que le chanvre homogénéise la propagation du front dans l'échantillon. Nous pouvons penser que le chanvre a la capacité à réduire la cinétique de propagation et donc la hauteur maximum atteinte par le front, mais il participe également à une propagation homogène.

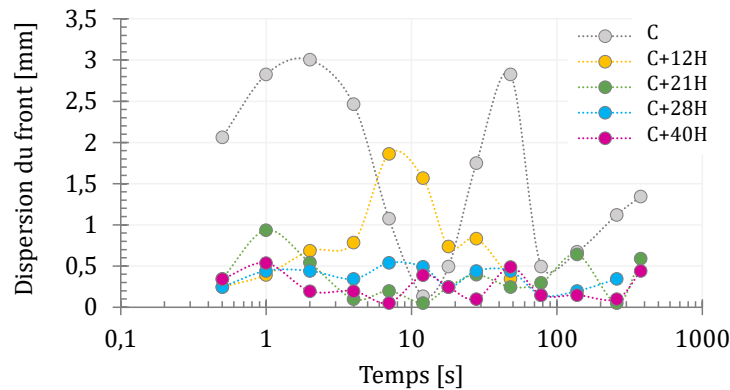


Figure 3-3 : Dispersion du front du front selon le taux de chanvre de la formulation. Régime saturé, imbibés de haut en bas dans les tubes en verre.

Une fois de plus, l'essai qui fissure se comporte différemment car la dispersion du front peut même doubler avant que le front ne s'arrête définitivement. Cet essai est donc à considérer indépendamment des autres.

3.2. PROPAGATION DU FRONT EN REGIME INSATURE

Lors de l'impression, la durée de l'existence de la goutte en surface de la poudre peut être assez courte car elle pénètre rapidement dans la poudre. Par conséquent, nous avons souhaité simuler l'influence de la disparition de la goutte sur la cinétique de propagation du front. Nous avons en effet travaillé jusqu'à présent que dans le cas très spécifique où persiste de l'eau en surface. Pour cette série d'essai, seulement 3 g d'eau sont ajoutés à chaque fois. Les échantillons sont préparés dans des tubes en plastiques ouverts aux deux extrémités et la poudre est maintenue dans le tube à l'aide d'un papier filtre.

Afin de garantir une répétabilité des mesures, quatre séries de cinq échantillons sont préparés et leurs propriétés moyennes sont données par le [Tableau 5](#). Puisque les essais précédents ont montré qu'une fissure pouvait apparaître malgré la présence de chanvre, du sable est ajouté dans la formulation et le chanvre est substitué au sable. Ils ont donc tous le même volume de ciment.

Nom	Taux de chanvre (%v)	Compacité matrice (%)	Compacité échantillon (%)
C	0.00	31,75	68,04
C+5H	5.41	30,57	66,22
C+10H	10.26	29,48	64,42
C+15H	14.64	28,45	62,61

C+19H	18,61	27,50	60,80
-------	-------	-------	-------

Tableau 6 : Propriétés des échantillons étudiés pour l'allure du front en régime insaturé selon le taux de chanvre

Les quatre séries présentent toutes des échantillons semblables où aucune fissure n'est apparue. La *Figure 3-4* regroupe les photos des échantillons de l'une des quatre séries de tests effectués. Nous remarquons peu de différence entre les essais.

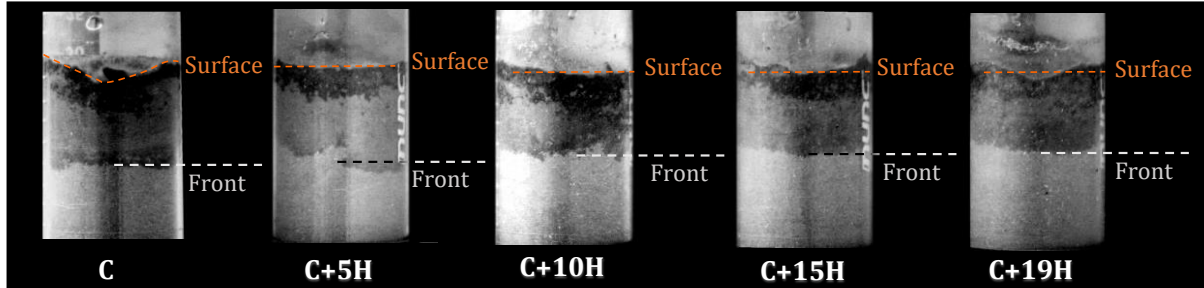


Figure 3-4 : Photo des échantillons selon le taux de chanvre. Régime insaturé, imbibés de haut en bas.

Le suivi de la hauteur du front a été effectué pour tous les essais et les cinétiques moyennes selon la formulation sont présentées en *Figure 3-5-A*. Nous avons identifié le moment où l'eau disparaît en surface de l'échantillon par une zone bleue. Le régime saturé, observé tant que de l'eau persiste en surface, permet de suivre la progression du front selon une racine du temps. En revanche, lorsque l'eau est totalement absorbée par l'échantillon, la cinétique de progression chute immédiatement pour évoluer selon une puissance $1/8^{\text{ème}}$.

Ce ralentissement de cinétique a déjà été observé dans d'autres études[12]. En effet, la *Figure 3-5-B* permet de constater qu'à partir de 10% de chanvre, le coefficient de diffusion diminue fortement, passant de $0.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ à $0.2 \text{ mm}^2/\text{s}$.

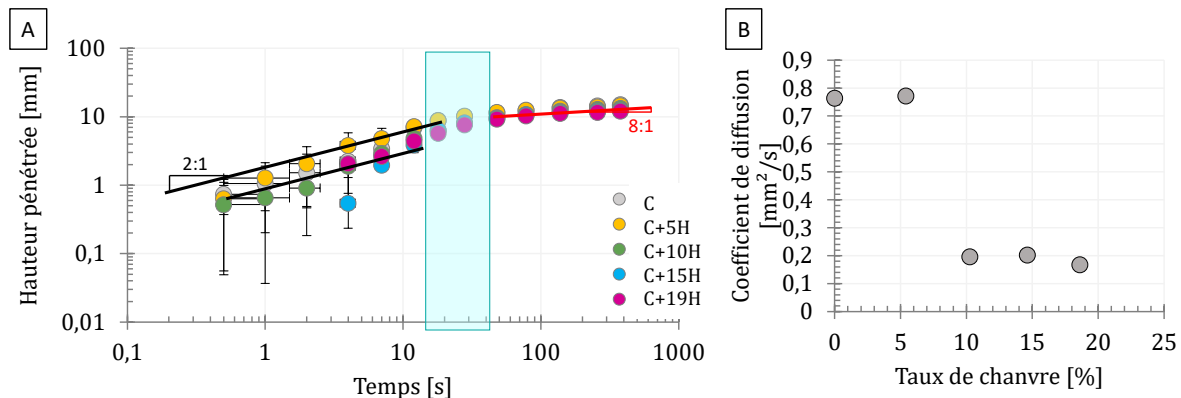


Figure 3-5 : Cinétique de propagation du front selon le taux de chanvre de la formulation. Régimes saturé et insaturé, imbibés de haut en bas.

Les coefficients de diffusion calculés par l'adéquation des mesures expérimentales à un modèle en racine pour les temps inférieurs à 10s (régime saturé) montrent que la diffusion ralentie sensiblement à partir de 10% de chanvre dans la formulation. Les coefficients de diffusion

obtenus dans ces tubes ouverts sont donc plus importants que ceux obtenus dans le cas des tubes à essai en verre.

Pour les essais contenant 0% à 10% de chanvre (voir *Figure 3-6*), nous remarquons une nette diminution de la dispersion du front lorsque l'eau disparaît de la surface. Pour les essais contenant 20% de chanvre, nous ne remarquons pas de diminution de la dispersion du front, qui reste faible même en régime saturé.

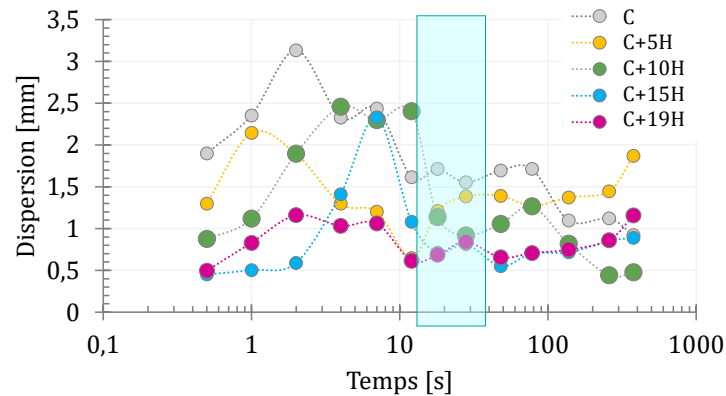


Figure 3-6 : Dispersion du front du front selon le taux de chanvre de la formulation. Régimes saturé et insaturé, imbibés de haut en bas dans les tubes en plastique ouverts aux deux extrémités.

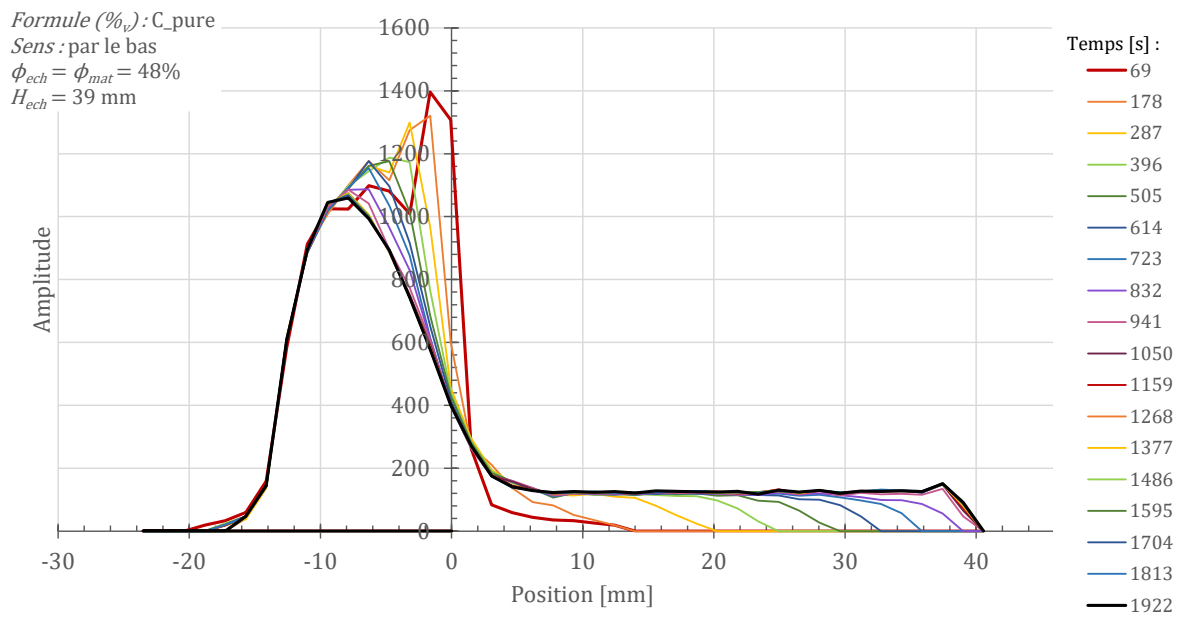
Lorsqu'il n'y a plus davantage d'eau à absorber, la progression du front ne peut s'effectuer qu'au détriment de la saturation des couches. La répartition de l'eau dans l'échantillon change alors, et les pores se vident, ce qui est problématique lorsqu'il est nécessaire de conserver suffisamment d'eau pour l'hydratation du ciment. Le chanvre peut jouer le rôle de réservoir d'eau pour l'hydratation du ciment. En effet, lors du séchage, les pores du chanvre se vident et peuvent donner accès à une nouvelle source d'eau pour l'hydratation. Cependant le chanvre relargue des sucres qui retardent davantage encore l'hydratation.

Pour conclure, le chanvre est définitivement un matériau complexe et sa présence dans le lit de poudre impacte la cinétique de propagation du front, qui tend à ralentir. Il semblerait qu'un ajout même faible (dans la gamme de valeurs testées) permet d'obtenir un front qui reste plat du début à la fin de l'imbibition, ce qui laisse penser que l'eau diffuse de manière homogène dans tout l'échantillon. Dans le cadre de l'impression 3D, d'autres aspects sont à prendre en compte également, mais que nous n'avons en aucun cas considéré jusqu'à présent. Le retard de l'hydratation du ciment induite par les sucres introduits par le chanvre restent problématiques. Actuellement, des méthodes existent qui permettent de limiter les relargages des fibres naturelles, telles qu'une trempe préalable ou des traitements de surface basiques. Cependant, nous ne souhaitons pas appliquer de tels traitement et la trempe effectuée en amont de l'impression reste compliqué étant donné que nous utilisons des poudres.

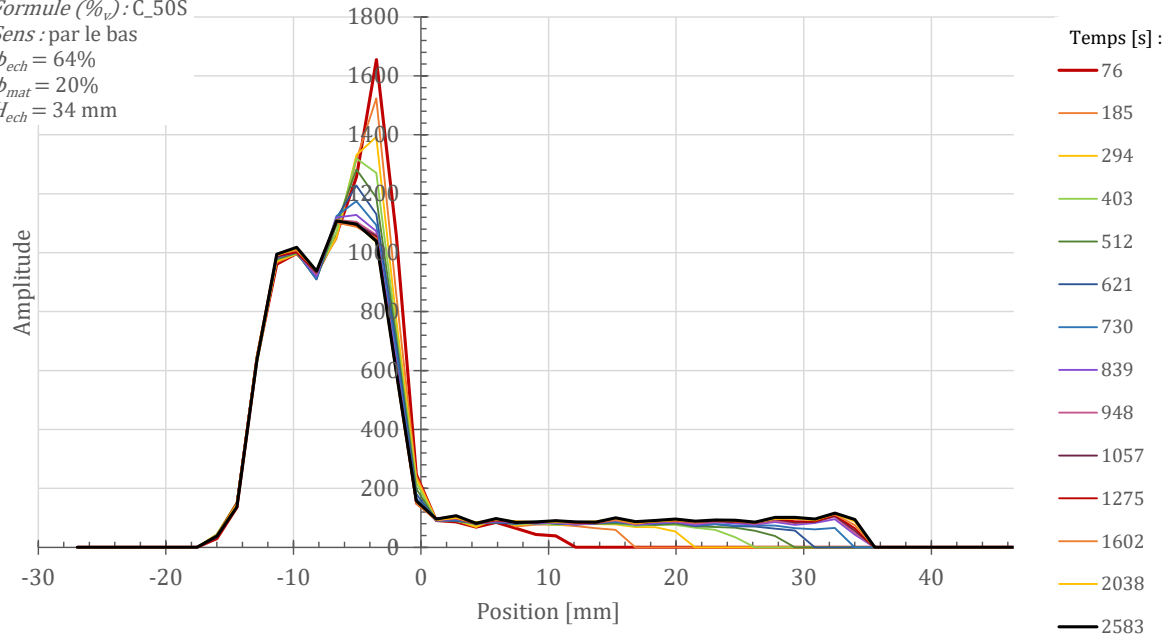
BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Amziane, F. Collet, M. Lawrence, C. Magniont, V. Picandet, et M. Sonebi, « Recommendation of the RILEM TC 236-BBM: characterisation testing of hemp shiv to determine the initial water content, water absorption, dry density, particle size distribution and thermal conductivity », *Mater Struct*, vol. 50, n° 3, p. 167, juin 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1029-3.
- [2] A. L. B. Cokely, S. Marceau, G. Mouille, S. Amziane, et F. Farcas, « Influence of bioresource variability on the hydration of mineral binders ».
- [3] G. Delannoy *et al.*, « Impact of hemp shiv extractives on hydration of Portland cement », *Construction and Building Materials*, vol. 244, p. 118300, mai 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118300.
- [4] A. Chami Khazraji et S. Robert, « Interaction Effects between Cellulose and Water in Nanocrystalline and Amorphous Regions: A Novel Approach Using Molecular Modeling », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 1-10, 2013, doi: 10.1155/2013/409676.
- [5] Y. Jiang, M. Lawrence, A. Hussain, M. Ansell, et P. Walker, « Comparative moisture and heat sorption properties of fibre and shiv derived from hemp and flax », *Cellulose*, vol. 26, n° 2, p. 823-843, janv. 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2145-0.
- [6] F. Collet, M. Bart, L. Serres, et J. Miriel, « Porous structure and water vapour sorption of hemp-based materials », *Construction and Building Materials*, vol. 22, n° 6, p. 1271-1280, juin 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.01.018.
- [7] C. Djahedi, M. Bergensträhle-Wohlert, L. A. Berglund, et J. Wohlert, « Role of hydrogen bonding in cellulose deformation: the leverage effect analyzed by molecular modeling », *Cellulose*, vol. 23, n° 4, p. 2315-2323, août 2016, doi: 10.1007/s10570-016-0968-0.
- [8] M. Cocusse *et al.*, « Two-step diffusion in cellular hygroscopic (plant-like) materials », p. 20.
- [9] M. Fourmentin *et al.*, « NMR and MRI observation of water absorption/uptake in hemp shives used for hemp concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 124, p. 405-413, oct. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.100.
- [10] Y. Diquélou, E. Gourlay, L. Arnaud, et B. Kurek, « Impact of hemp shiv on cement setting and hardening: Influence of the extracted components from the aggregates and study of the interfaces with the inorganic matrix », *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, p. 112-121, janv. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.004.
- [11] H. Van Damme, « Concrete material science: Past, present, and future innovations », *Cement and Concrete Research*, vol. 112, p. 5-24, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.05.002.
- [12] W. Zuo, C. Dong, P. Belin, N. Roussel, et E. Keita, « Capillary imbibition depth in particle-bed 3D printing – Physical frame and one-dimensional experiments », *Cement and Concrete Research*, vol. 156, p. 106740, juin 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106740.

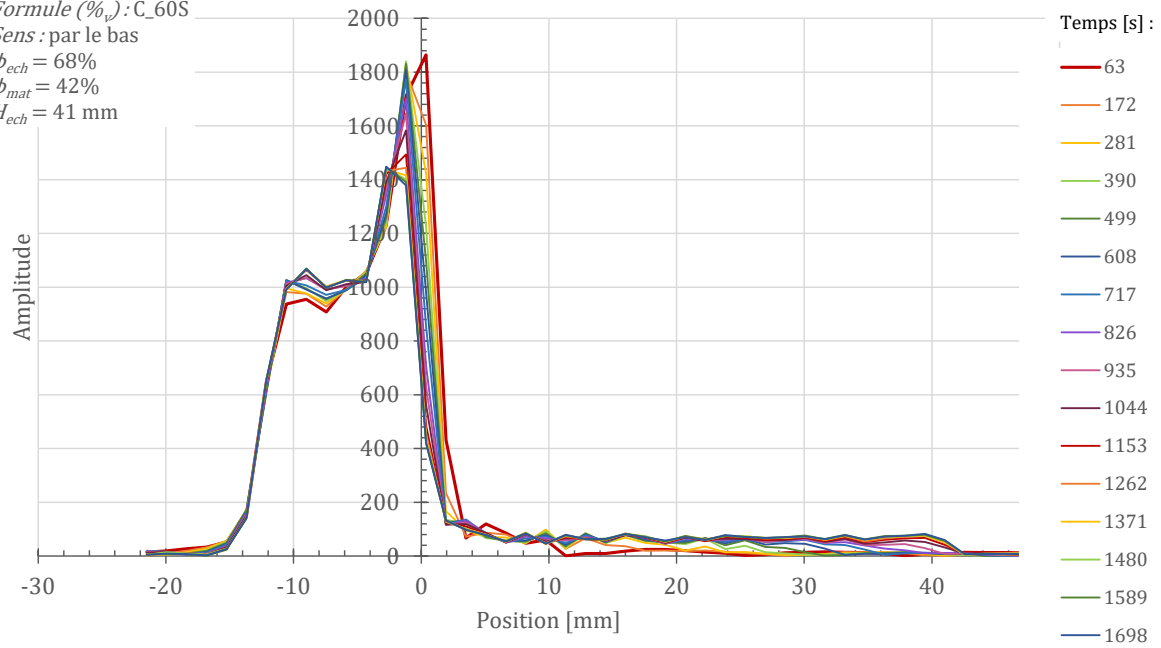
ANNEXE A : EXPOSITION DES CARTOGRAPHIES EN AMPLITUDE



Formule (%_v) : C_50S
 Sens : par le bas
 $\phi_{ech} = 64\%$
 $\phi_{mat} = 20\%$
 $H_{ech} = 34$ mm



Formule (%_v) : C_60S
 Sens : par le bas
 $\phi_{ech} = 68\%$
 $\phi_{mat} = 42\%$
 $H_{ech} = 41$ mm



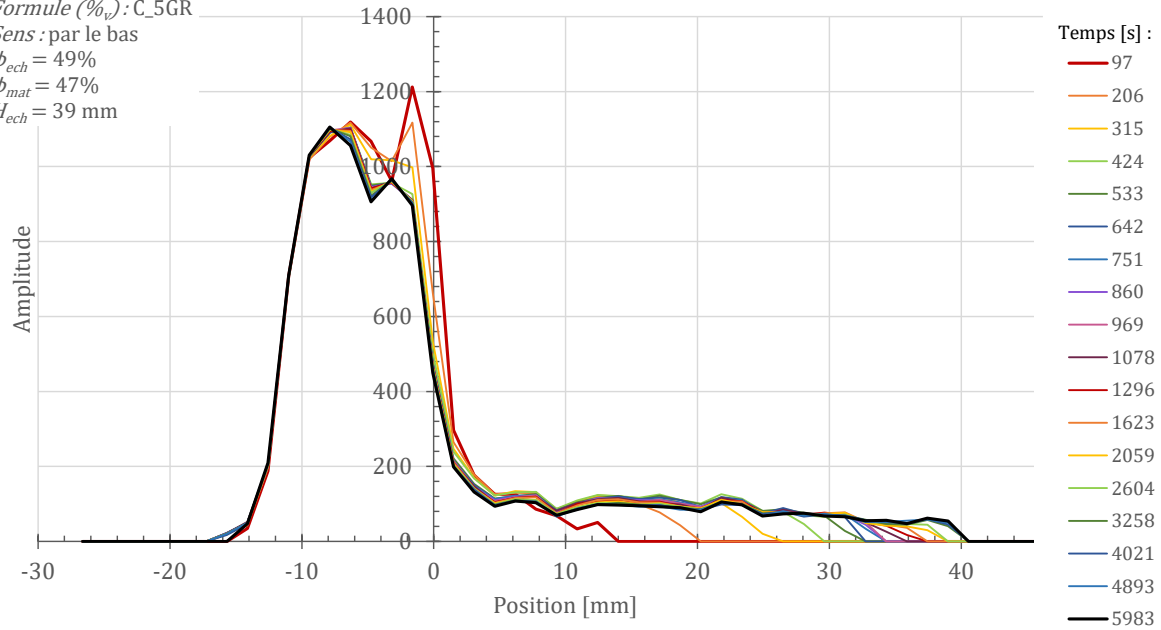
Formule (%_v) : C_5GR

Sens : par le bas

$\phi_{ech} = 49\%$

$\phi_{mat} = 47\%$

$H_{ech} = 39$ mm



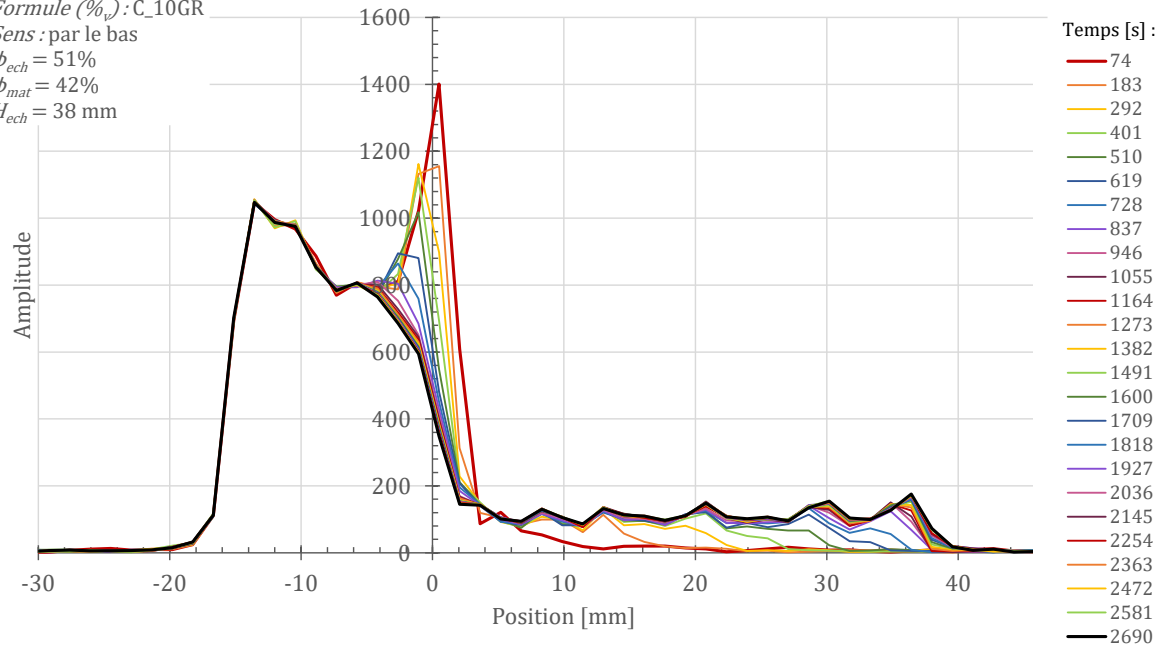
Formule (%_v) : C_10GR

Sens : par le bas

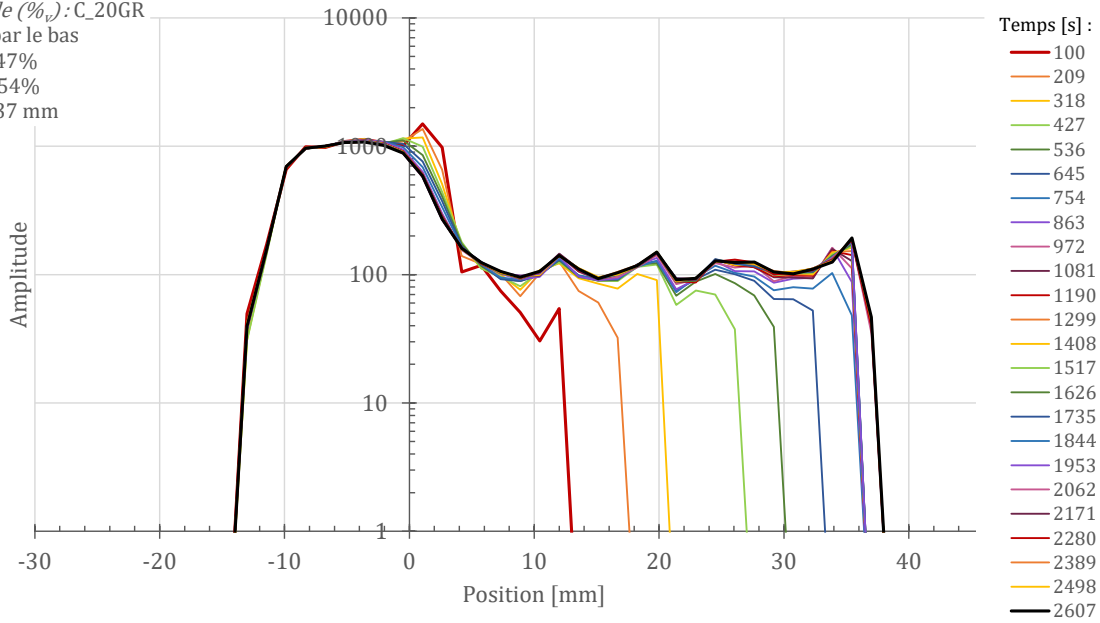
$\phi_{ech} = 51\%$

$\phi_{mat} = 42\%$

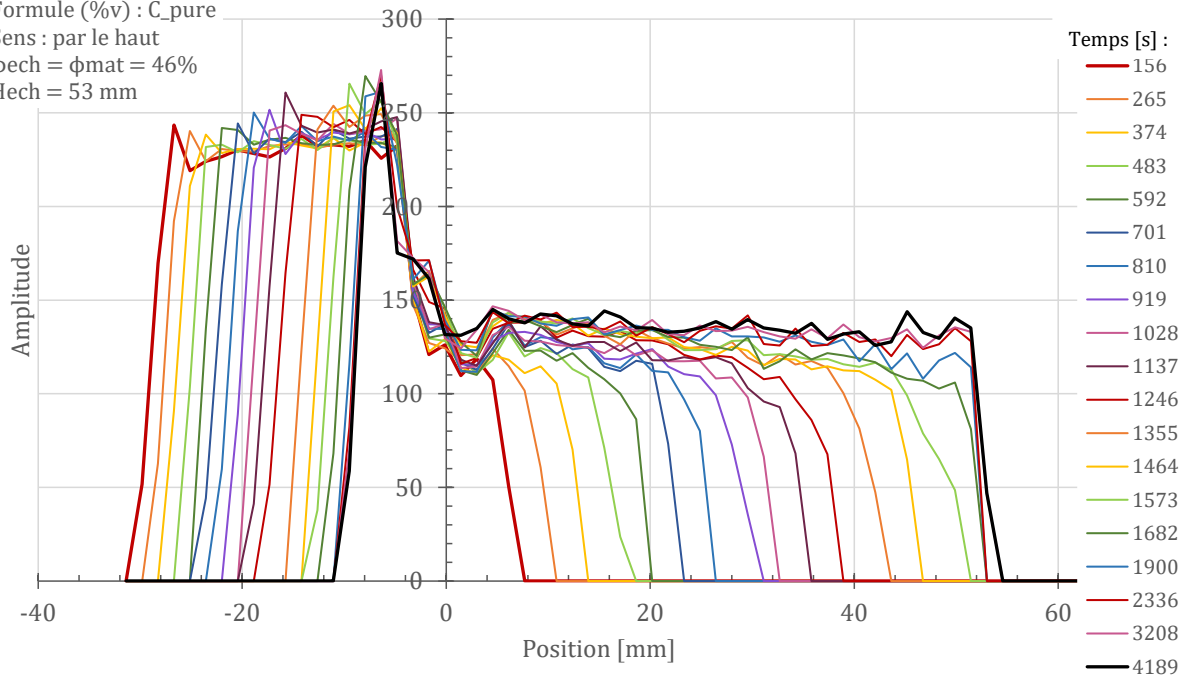
$H_{ech} = 38$ mm



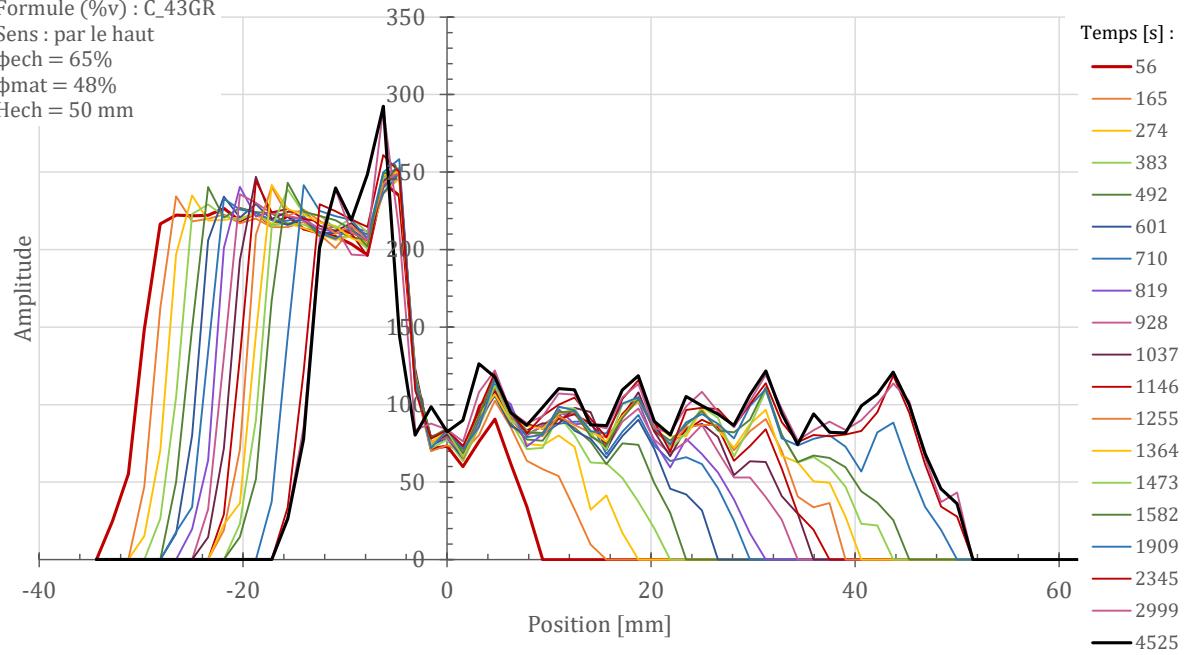
Formule (%v) : C_20GR
 Sens : par le bas
 $\phi_{ech} = 47\%$
 $\phi_{mat} = 54\%$
 $H_{ech} = 37$ mm



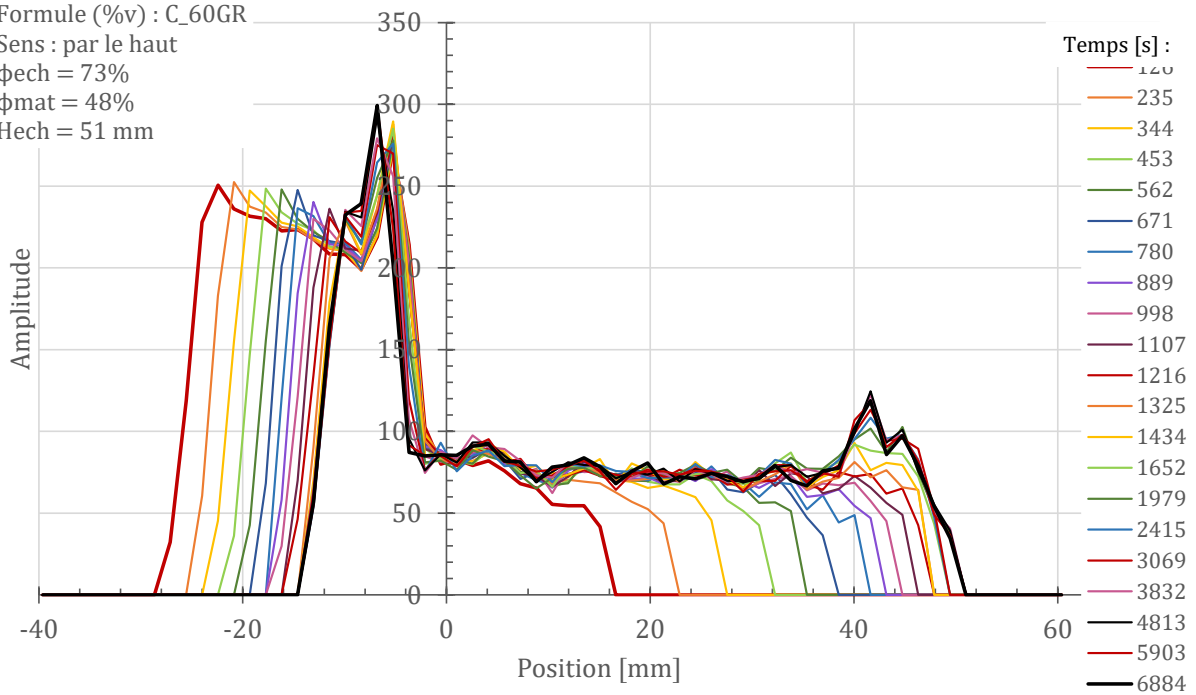
Formule (%v) : C_pure
 Sens : par le haut
 $\phi_{ech} = \phi_{mat} = 46\%$
 $H_{ech} = 53$ mm

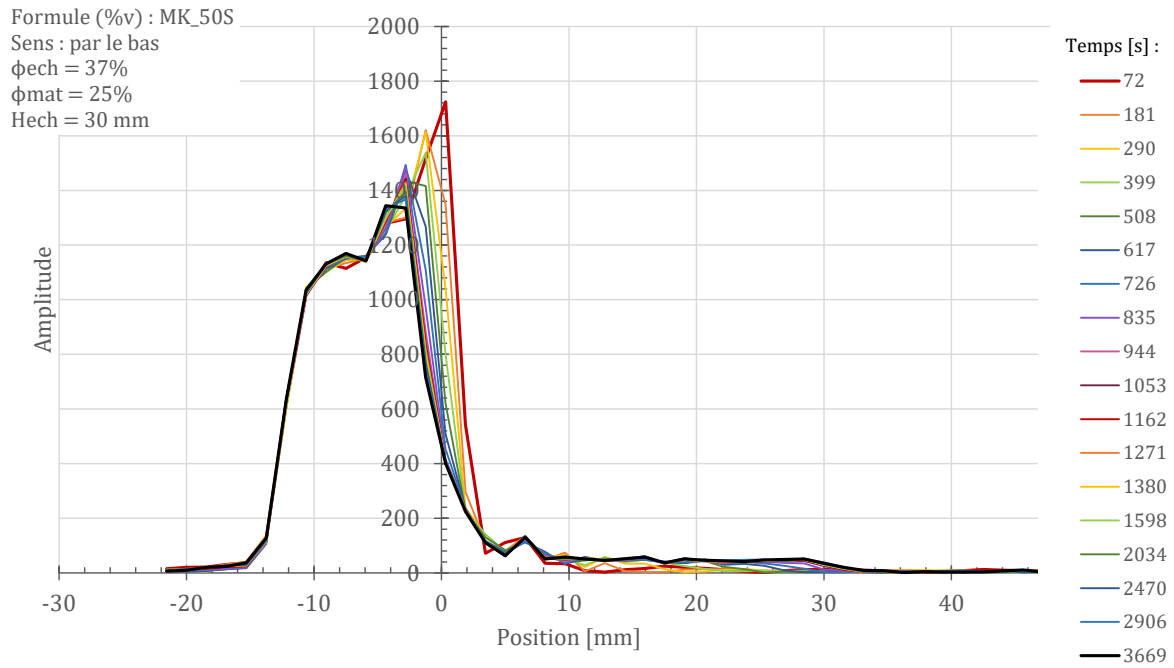
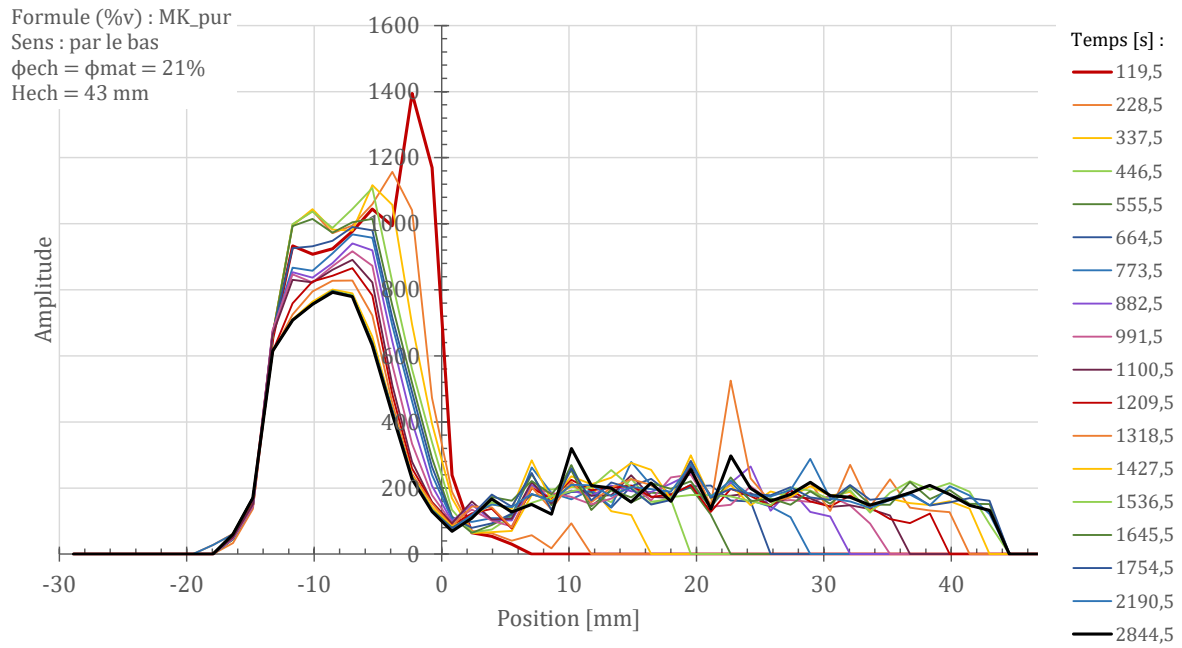


Formule (%v) : C_43GR
 Sens : par le haut
 $\phi_{ech} = 65\%$
 $\phi_{mat} = 48\%$
 Hech = 50 mm

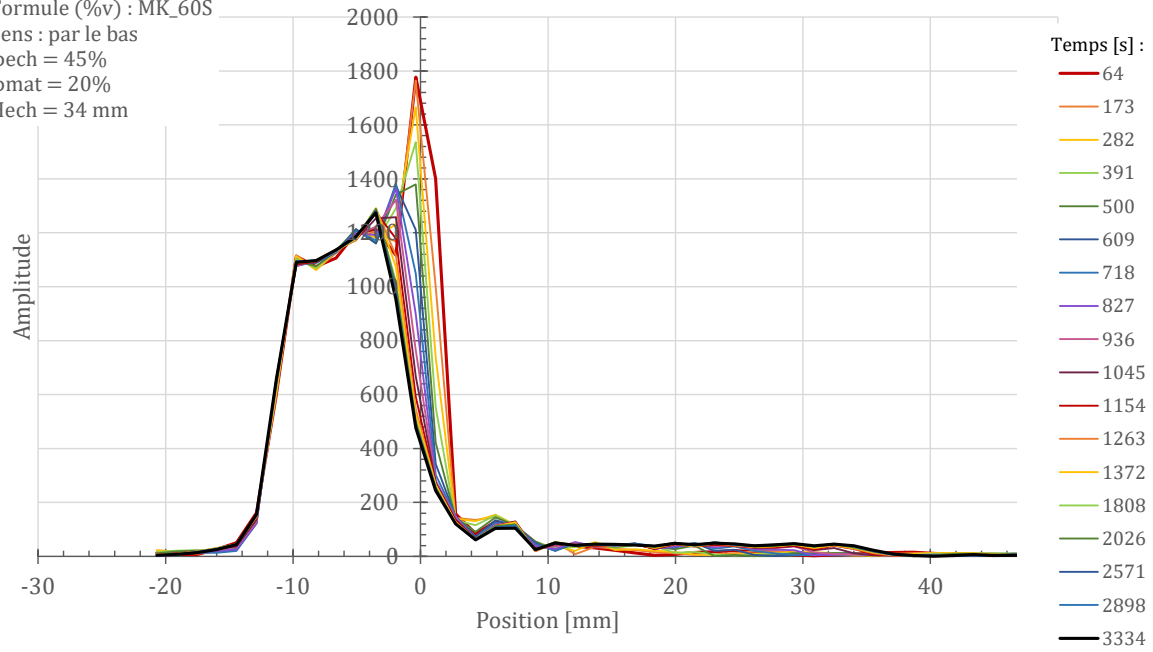


Formule (%v) : C_60GR
 Sens : par le haut
 $\phi_{ech} = 73\%$
 $\phi_{mat} = 48\%$
 Hech = 51 mm

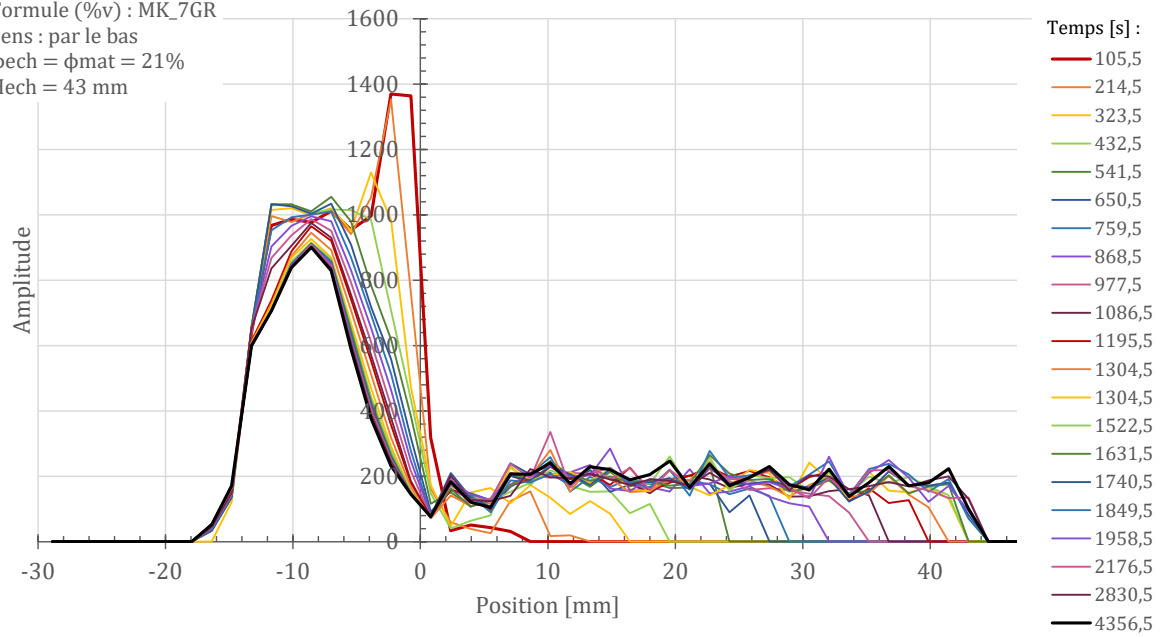




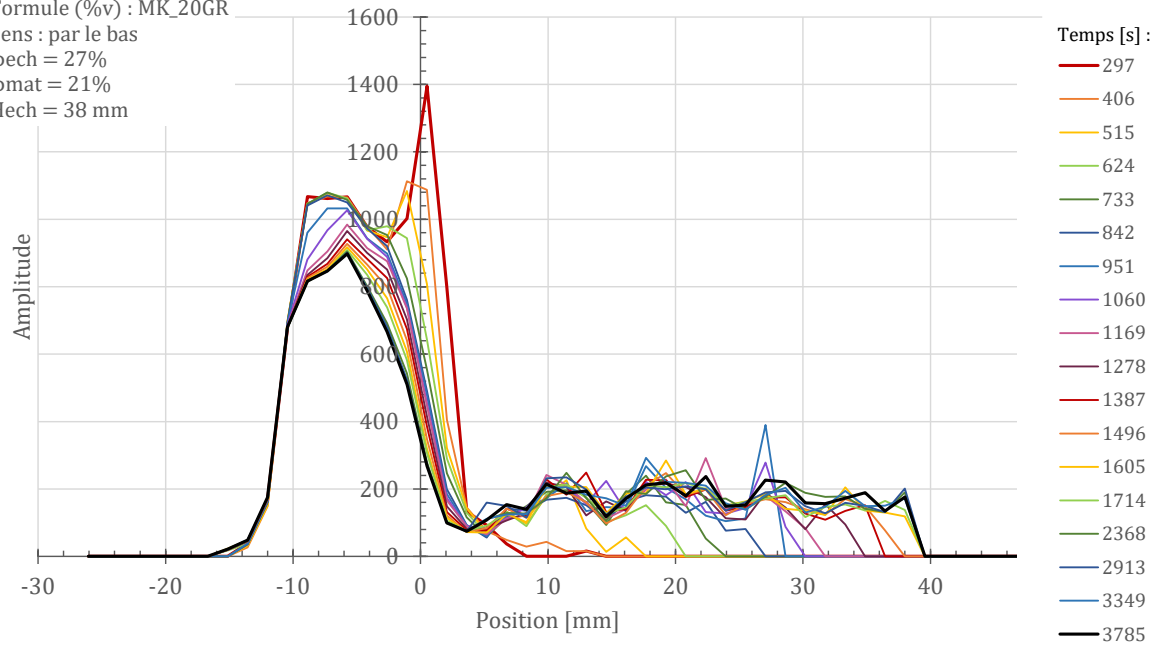
Formule (%v) : MK_60S
Sens : par le bas
 $\phi_{ech} = 45\%$
 $\phi_{mat} = 20\%$
Hech = 34 mm



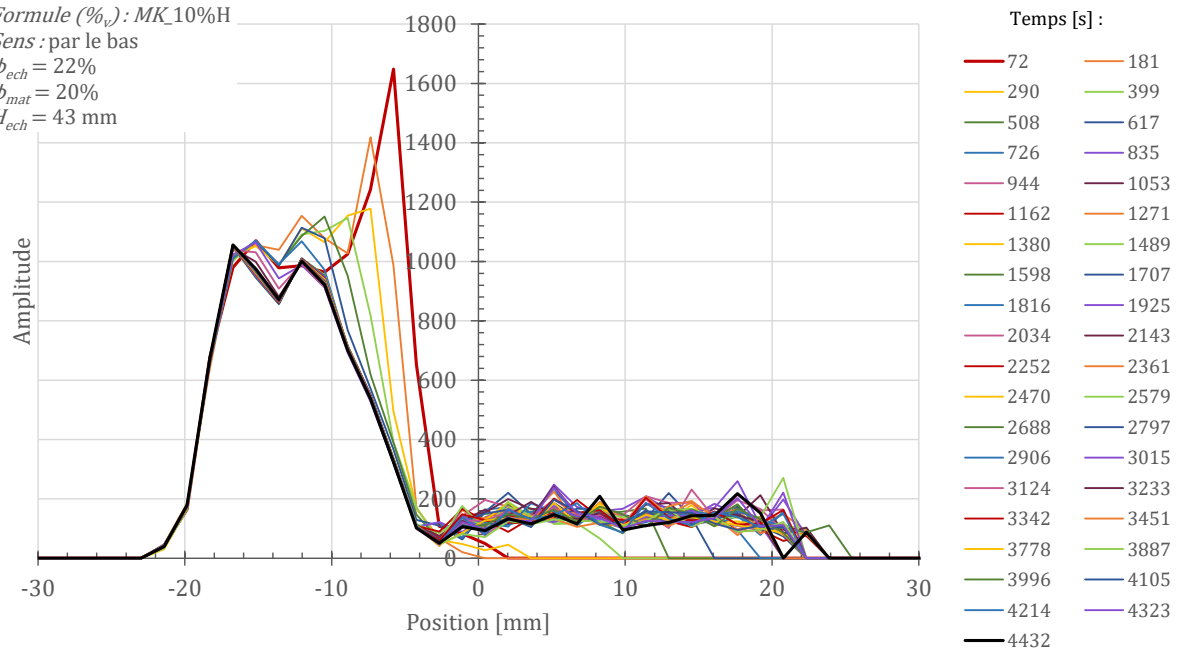
Formule (%v) : MK_7GR
Sens : par le bas
 $\phi_{ech} = \phi_{mat} = 21\%$
Hech = 43 mm



Formule (%v) : MK_20GR
Sens : par le bas
 $\phi_{ech} = 27\%$
 $\phi_{mat} = 21\%$
 $H_{ech} = 38$ mm



Formule (%v) : MK_10%H
Sens : par le bas
 $\phi_{ech} = 22\%$
 $\phi_{mat} = 20\%$
 $H_{ech} = 43$ mm



Chapitre 7 : Optimisation des paramètres d'impression pour améliorer la précision des pièces imprimées

TABLE DES MATIERES

Table des Figures.....	246
Introduction.....	248
1. Etude des paramètres influençant la forme de la pièce imprimée.....	250
1.1. Paramétrage de l'impression.....	250
1.2. Observations lors de l'impression.....	251
1.3. Précision d'impression selon le type de buse et la compacité.....	253
1.3.1. Brossage des pièces extraites du lit de particules	253
1.3.2. Observation visuelle des cubes imprimés.....	254
1.3.3. Mesure de l'indice de forme des cubes imprimés.....	255
1.4. Impact de la nature de la buse et de la compacité sur la cohésion entre les couches imprimées	257
2. Ajout d'additifs pour l'amélioration de la précision d'impression.....	261
2.1. Ether de cellulose	261
2.2. Chanvre.....	262
Conclusion.....	264
Bibliographie.....	265
Annexe A : Etudes complémentaires : Porosimétrie au mercure des cubes contenant du chanvre.....	266

TABLE DES FIGURES

Figure 0-1 : Photo de la première impression réalisée.....	248
Figure 1-1 : Illustration de la trajectoire suivie par la buse.....	250
Figure 1-2 : Photos de la boîte utilisée pour compacter le lit de particules et des deux buses utilisées B1 et B2.....	251
Figure 1-3 : (A) Schéma de la formation des trainées observées dans la poudre lissée au rouleau, et photos de la surface du lit de poudre (B) uniquement lissé par le rouleau dans l'imprimante et (B) compacté dans la boîte de compaction.....	251
Figure 1-4 : Photos pendant les impressions selon les deux types de buse et pour une compacité du lit de 32%.....	252
Figure 1-5 : Photos de l'injection avec B1 pour une compacité de 37% et B2 (jet) pendant l'impression.....	252
Figure 1-6 : Photo des empreintes obtenues juste après la fin de l'injection.....	253
Figure 1-7 : Impressions B1_φ1 avant et après brossage.....	253
Figure 1-8 : (A) Photo d'un démoulage trop précoce et (B) de l'intérieur d'une impression qui a cassé (Essai B2_φ2)	254
Figure 1-9 : Photos des impressions vues de dessus selon le type de buse et la compacité du lit.	254
Figure 1-10 : Photos des impressions vues de dessous selon le type de buse et la compacité du lit.....	255
Figure 1-11 : Photos des impressions vues de côté selon le type de buse et la compacité du lit.	255
Figure 1-12 : Dimension des cubes imprimés, selon (A) sa hauteur et (B) selon le plan (xy).	256
Figure 1-13 : Evolution de l'indice de forme selon les paramètres d'impression.	256
Figure 1-14 : Echantillons de cubes découpés permettant d'observer (A) les couches pour l'essai B1_φ2 et (B) Coupe selon une couche d'un cube issu de l'essai B2_φ2 (dessus du cube retourné illustrant la trace laissée par le jet).....	257
Figure 1-15 : Observation des couches d'impression au MEB selon le type de buse et pour une compacité de 32% (action du rouleau). Sens du dépôt des couches : de gauche à droite.....	258
Figure 1-16 : Observation des couches d'impression au MEB selon le type de buse et la compacité de 37% (compacté dans la boîte). Sens du dépôt des couches : de gauche à droite..	259
Figure 1-17 : Observation du bas et du centre de la couche au MEB selon le type de buse et la compacité du lit de poudre.	260

Figure 2-1 : Photos des cubes imprimés à différents taux d'éther de cellulose contenu dans le lit.....	261
Figure 2-2 : Evolution de la précision des impressions selon le taux massique d'éther de cellulose contenu dans le lit.....	262
Figure 2-3 : Photo des cubes imprimés à différents taux de chanvre.....	262
Figure 2-4 : Indices de formes des impressions contenant du chanvre.	263

INTRODUCTION

Suite à la mise au point de l'imprimante au *Chapitre 2*, nous avons pu mettre à l'essai le dispositif en imprimant un cube de 4 cm de côté à partir d'une formulation comportant du ciment et du sable. La forme de l'impression ne convenait pas au cube attendu car nous avons observé que la base du cube est bien plus large que le haut.

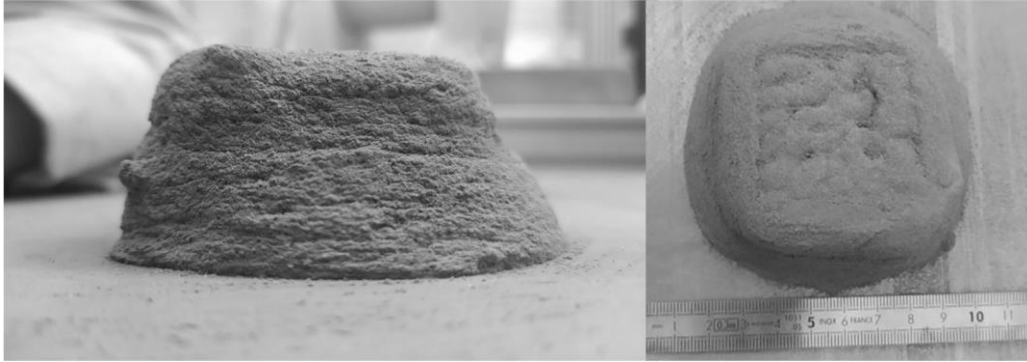


Figure 0-1 : Photo de la première impression réalisée

Cette première impression illustre par conséquent que les paramètres d'impression n'étaient pas adaptés. Il est donc nécessaire de mieux appréhender l'impact des paramètres choisis, et notamment concernant la buse utilisée, le liquide injecté et les propriétés du lit de particules, sur la précision des pièces imprimées. Cette étude sera donc utile pour définir les paramètres à appliquer pour obtenir la meilleure précision possible.

D'autre part, nous connaissons maintenant la nécessité de garantir un milieu homogène compact résistant au passage du front sans fissurer. Pour l'impression sur lit de poudre, les conséquences d'une fissure dans la poudre sont alors néfastes car le front ne ralentit alors plus avec le temps puisqu'il perd en saturation. Il devient difficile de palier au ralentissement de la propagation du front pour éviter le lessivage des couches inférieures autrement qu'en ajoutant des additifs, tels que les éthers de celluloses. Ceux-ci sont couramment utilisés pour stabiliser les matériaux de construction à l'état frais et souvent employés dans l'impression 3D de matériaux cimentaires pour leur capacité à bloquer le transport de fluide par l'augmentation de son seuil d'écoulement [1], [2], [3].

Enfin, nous pourrions imprimer des cubes comportant du chanvre afin de déterminer l'impact de sa présence sur la précision de la pièce imprimée. Si la résistance mécanique des pièces ne fait pas l'objet de l'étude, il reste indéniable que le chanvre réduit grandement la solidité de la pièce. En raison des transferts d'eau occurring lors du séchage du chanvre vers la matrice, l'hydratation à l'interface est dégradée, comme en atteste de nombreuses recherches[2], [4], [5], [6], [7]. Des méthodes existent pour limiter le relargage de sucres par le chanvre, mais ceux-ci nécessitent souvent de tremper le chanvre dans de l'eau, des huiles ou des traitements chimiques. Mais cette

méthode d'impression utilise des poudres et nécessite forcément de travailler avec des matériaux secs et qui ne s'agregent pas pour conserver l'homogénéité de la poudre. D'autre part, la taille des particules du chanvre que nous utilisons, micrométrique, empêche bon nombre de traitement aqueux ou liquides connus au risque d'obtenir une pâte peu propice à son utilisation dans l'imprimante. Nous utiliserons donc le chanvre sans traitement.

1. ETUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT LA FORME DE LA PIECE IMPRIMEE

1.1. PARAMETRAGE DE L'IMPRESSION

Toutes les impressions réalisées avec l'imprimante que nous avons développée sont des cubes, composés de 12 couches de 3 mm d'épaisseur. La trajectoire imposée à la buse est une spirale rectangulaire de 4 cm de côté qui dépose les gouttes de l'extérieur vers l'intérieur du cube (voir *Figure 0-1*). De sorte à réduire le temps d'impression, le bras parcourt les 389 mm de chaque trajectoire à la vitesse de 20 mm/s. Le débit de la buse est contrôlé grâce à une molette sur la buse et spécifié pour chaque série de test.

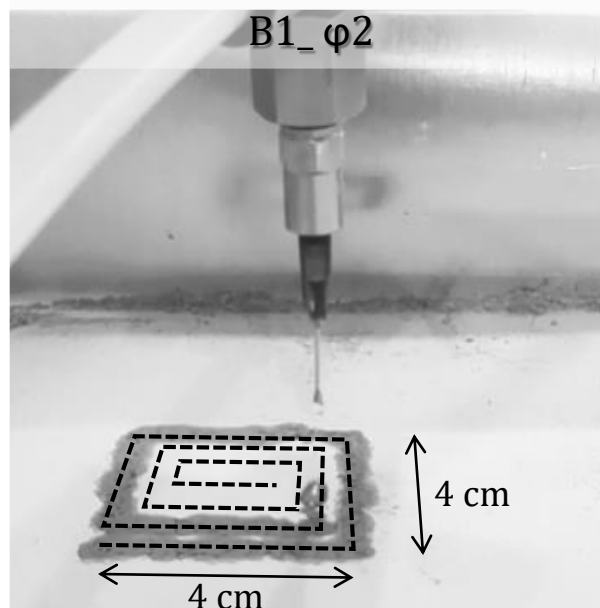


Figure 1-1 : Illustration de la trajectoire suivie par la buse.

Afin de mieux visualiser et amplifier l'impact du choix de la buse, nous travaillerons tout d'abord uniquement avec une poudre de ciment (sans sable ni chanvre). Nous avons imprimé des cubes attendus de 40 mm de côté et 36 mm de haut (12 couches de 3 mm d'épaisseur) en utilisant deux buses, appelées B1 et B2, dont le diamètre du capillaire est respectivement de 0.51 mm et 0.21 mm. Par conséquent, nous modifierons le débit avant chaque impression de sorte à avoir la bonne quantité d'eau injectée pour l'hydratation du ciment.

De plus, l'imprimante ne permet pas directement de modifier la compacité de la poudre. Le lit de particules compacté a donc été obtenu dans un récipient métallique (voir *Figure 1-2*) permettant de compacter couche par couche en appliquant du poids sur une plaque horizontale posée à la surface de la poudre. Une rapide mesure de la compacité obtenue (trois mesures) sur une poudre de ciment indique que nous atteignons une compacité moyenne de la poudre compactée de 37%.

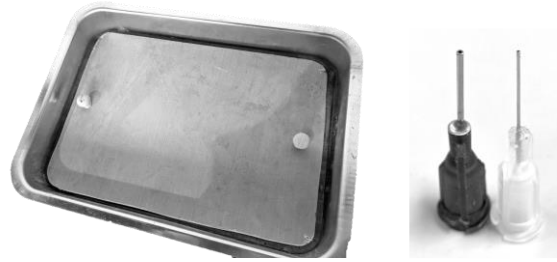


Figure 1-2 : Photos de la boîte utilisée pour compacter le lit de particules et des deux buses utilisées B1 et B2.

Pour chaque formulation, trois cubes sont imprimés, et la mesure de leur dimension permettra de quantifier la précision de l'impression.

1.2.OBSERVATIONS LORS DE L'IMPRESSION

Tout d'abord, puisque nous devons imposer un débit précis pour hydrater correctement le ciment, la buse B1 effectue une injection par goutte à goutte (goutte de 14 mg), tandis que la buse B2 est un jet continu d'eau. Nous pouvons ainsi observer plus facilement la conséquence des paramètres d'impression. Les propriétés principales et des cubes imprimés sont donnés par le *Tableau 1*.

Essai	Buse	Compacité lit	<E/C>
B1_φ1	Goutte à goutte	33	0.35
B1_φ2	Goutte à goutte	37	0.31
B2_φ1	Jet	33	0.28
B2_φ2	Jet	37	0.36

Tableau 1 : Propriétés des cubes imprimés pour l'étude de l'impact du choix de la buse

Tout d'abord, les deux protocoles utilisés pour obtenir les deux compacités du lit de particules de 33% et 37% conduisent à des rugosités de surface très différentes. Comme l'illustre la *Figure 1-3*, nous remarquons que le lissage seul (compacité 33%) par le rouleau laisse de nombreuses aspérités à la surface de la poudre. En effet, chaque aspérité est entraînée par le rouleau et laisse une trainée à sa suite, qui peuvent perturber l'étalement des gouttes. D'autre part, le lit compacté à 37% dans la boîte présente une surface totalement lisse et régulière.

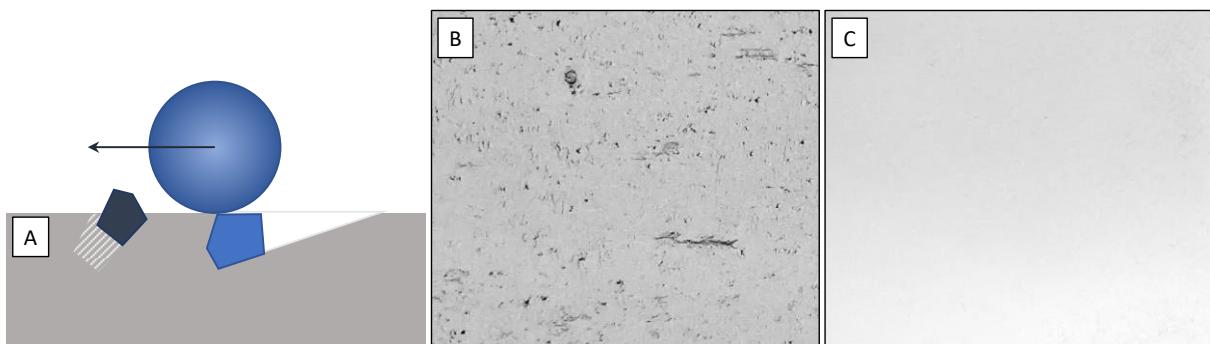


Figure 1-3 : (A) Schéma de la formation des trainées observées dans la poudre lissée au rouleau, et photos de la surface du lit de poudre (B) uniquement lissé par le rouleau dans l'imprimante et (C) compacté dans la boîte de compaction.

Lors de l'impression, nous avons pu observer différents cas de figures selon la buse utilisée et la compacité du lit. Pour les deux buses, les injections effectuées sur les lits à 32% de compacité montrent que les gouttes ou les rangs du jet sont particulièrement éloignés les uns des autres (voir *Figure 1-4*), ce qui implique nécessairement que les parties non mouillées ne seront hydratées que par diffusion de l'eau dans la poudre. Cela implique donc la propagation d'un front non saturant, car nous voyons ici que l'eau a totalement disparu de la surface.

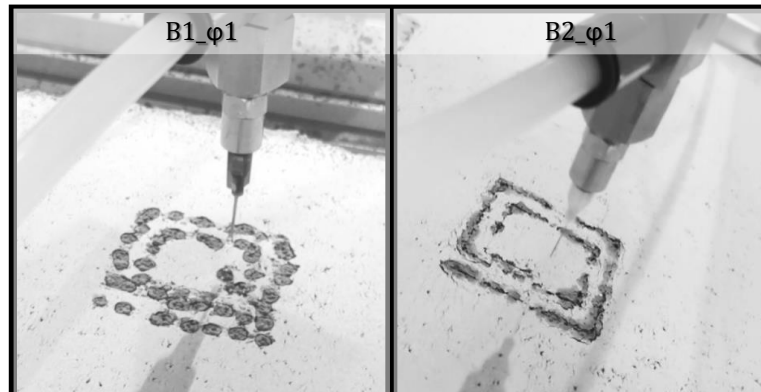


Figure 1-4 : Photos pendant les impressions selon les deux types de buse et pour une compacité du lit de 32%.

Par ailleurs, en utilisant le jet, nous remarquons pour les deux compacités testées que la force d'impact du jet est trop importante pour que la surface résiste lors de l'injection (voir *Figure 1-5*). Nous remarquons cependant en comparant les *Figure 1-4* et *Figure 1-5* que l'augmentation de la compacité du lit a contribué à observer des étalements plus importants de l'eau à la surface de la poudre. Il est en effet clair qu'il y a une plus grande surface de poudre mouillée ce qui permet d'avoir une répartition plus homogène de l'eau dans la couche. L'eau semble donc directement injectée en profondeur dans le lit quand on utilise le jet.

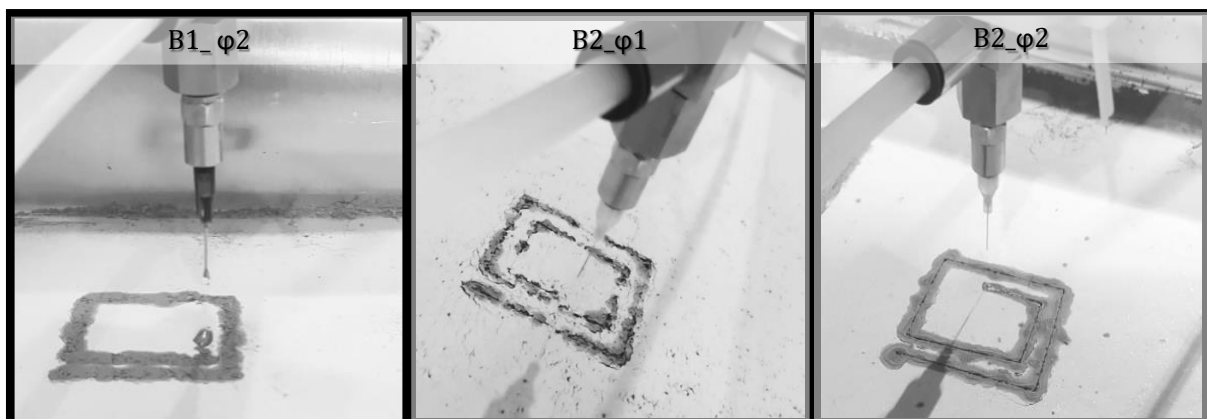


Figure 1-5 : Photos de l'injection avec B1 pour une compacité de 37% et B2 (jet) pendant l'impression.

Enfin, une fois terminée l'impression des trois cubes, une photo du dessus des impressions encore dans le lit de particules, est prise (environ 1 minute depuis la fin de l'injection du dernier cube). La *Figure 1-6* permet dès à présent d'affirmer qu'il sera toujours profitable de travailler

avec des poudres fortement compactées et d'utiliser un dispositif de goutte à goutte. Les gouttes permettent en effet d'avoir moins d'impact sur la surface par rapport au jet, ce qui améliore l'étalement de l'eau à la surface de la poudre. Cependant, nous pouvons remarquer que même dans le cas du jet, que la totalité de la surface du cube finit par être mouillée. L'hydratation sera sans doute mauvaise car une diffusion peu saturée s'effectue uniquement horizontalement. Enfin, le pire des cas reste le goutte à goutte sur le lit peu compacté, car nous n'observons aucune diffusion, même non saturée autour de l'empreinte des gouttes. Leur impact important à la surface a fait fissurer la poudre ce qui implique un obstacle important à l'étalement, ainsi qu'à la diffusion de l'eau.

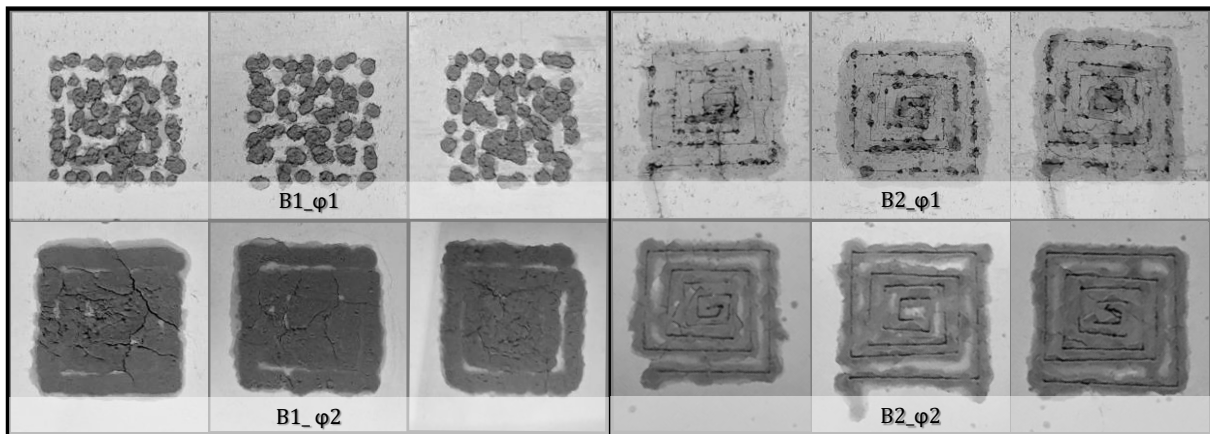


Figure 1-6 : Photo des empreintes obtenues juste après la fin de l'injection

1.3. PRECISION D'IMPRESSION SELON LE TYPE DE BUSE ET LA COMPACTITE

1.3.1. Brossage des pièces extraites du lit de particules

La précision des cubes est effectuée en mesurant au pied à coulisse leurs dimensions. Cependant, le brossage des pièces (voir *Figure 1-7*) a constitué une étape délicate du processus qu'il est important de souligner puisque nous allons mesurer leurs dimensions.



Figure 1-7 : Impressions B1_φ1 avant et après brossage

Une fois l'impression terminée, un temps de prise doit être respecté pour permettre à l'impression de résister au démoulage, mais il ne doit pas être trop long car la frontière entre le

cube et le reste de la poudre devient plus floue. En effet, lorsque la diffusion insaturée entre en jeu, le front n'est plus saturant et nous ne pouvons définir facilement quand arrêter le brossage, pourtant effectué au pinceau. D'autre part, respecter un temps trop court aboutit immédiatement à la fissuration, ou même à la rupture de la pièce en plusieurs morceaux (voir *Figure 1-8*).

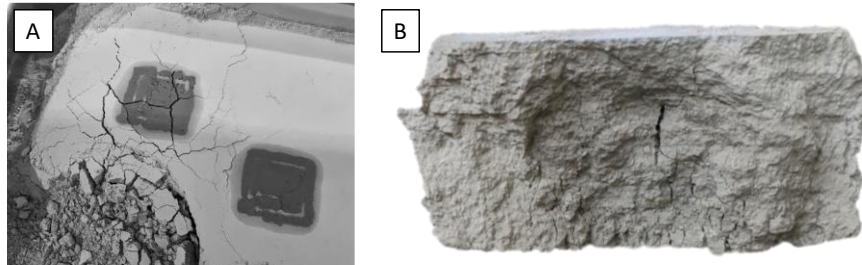


Figure 1-8 : (A) Photo d'un démoulage trop précoce et (B) de l'intérieur d'une impression qui a cassé (Essai B2_φ2)

Ces essais ont été menés sur une poudre de ciment pure, ce qui explique notamment que la poudre résiste mal et n'est pas beaucoup compactée. Également lors du démoulage, la pièce est particulièrement fragile, ce qui sera moins le cas quand nous ajouterons du sable.

1.3.2. Observation visuelle des cubes imprimés

Les photographies des échantillons sont données sous différentes vues dans les *Figures* Figure 1-9 à Figure 1-11. Nous constatons une différence de dimension indéniable selon le set de paramètres utilisés pour l'impression. L'essai B1_φ1 a produit des cubes sensiblement plus petits que les autres, sans doute en raison de la mauvaise diffusion et des fissures autour de l'empreinte des gouttes. D'autre part, on remarque que seuls les essais compactés ont fissuré perpendiculairement à l'orientation des couches, ce qui peut suggérer que le protocole de compaction a déstructuré les couches préalablement imprimées.

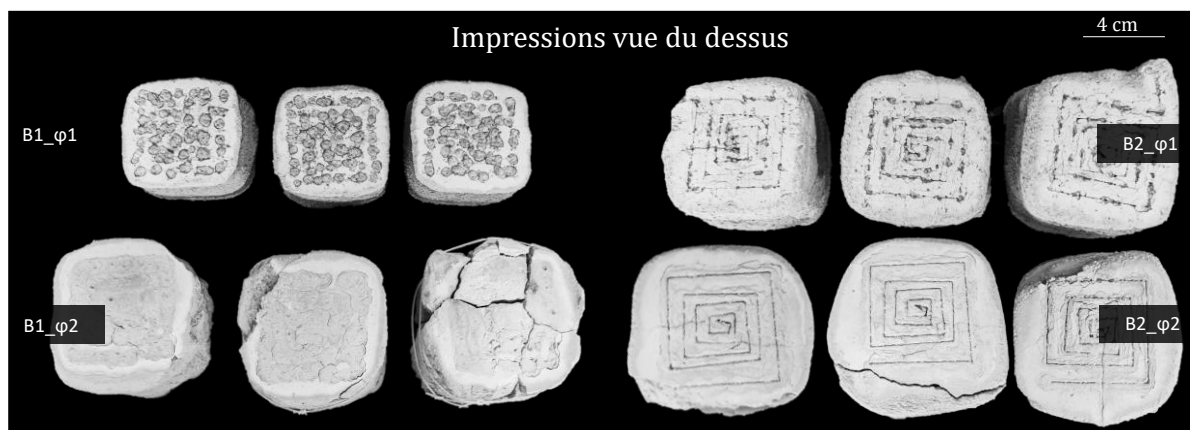


Figure 1-9 : Photos des impressions vues de dessus selon le type de buse et la compacité du lit.

L'observation du dessous des cubes (voir *Figure 1-10*) permet de mettre en évidence, notamment dans le cas de l'essai B2_φ1 que la puissance du jet est importante. Les couches ne

faisant que 3 mm d'épaisseur, le jet d'eau les traverse aisément. Nous pouvons ici observer la trajectoire en spirale suivie par la buse. Pour l'essai B1_φ1, nous pouvons également distinguer l'impact des gouttes, même s'il est moindre qu'en utilisant le jet.

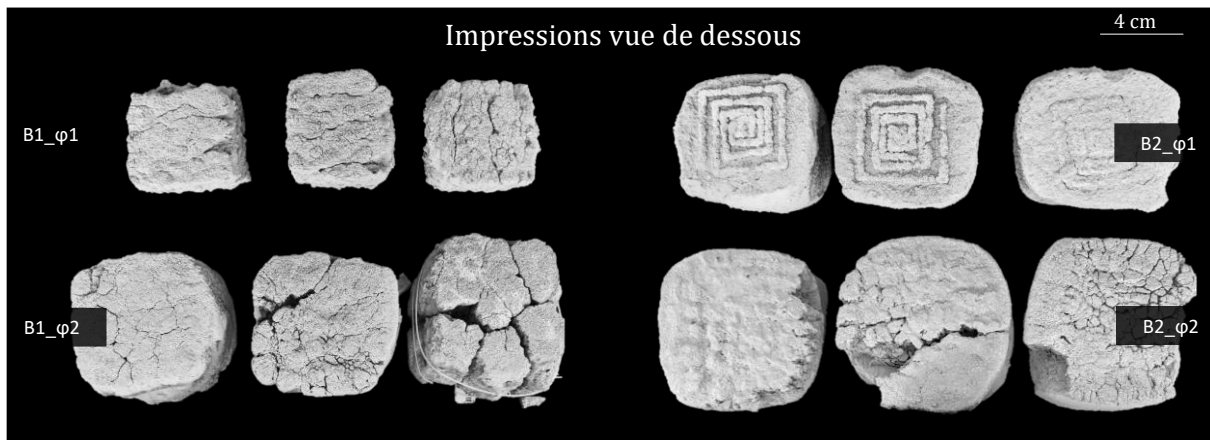


Figure 1-10 : Photos des impressions vues de dessous selon le type de buse et la compacité du lit.

Les cubes observés de côté montrent que la hauteur des cubes imprimés a également varié. Nous remarquons une fois de plus que les essais de type B1_φ1 sont plus petits que les autres. Il semblerait également que la base du cube présente plus de fissures que le haut.

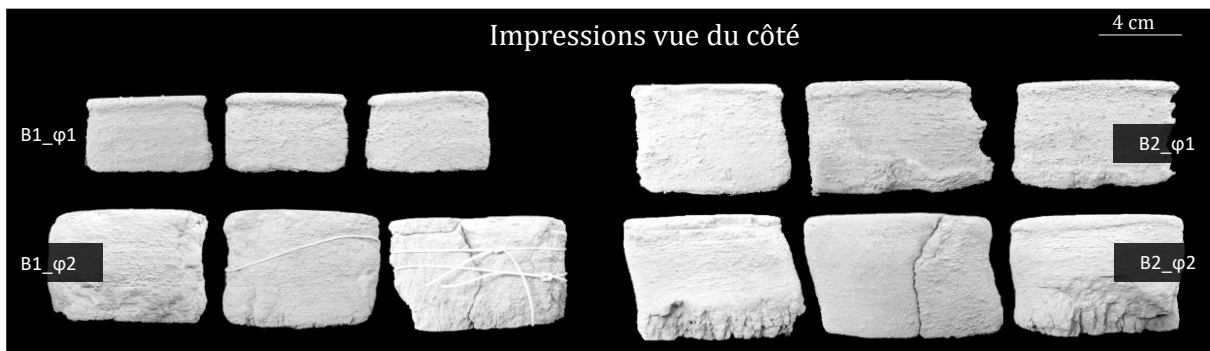


Figure 1-11 : Photos des impressions vues de côté selon le type de buse et la compacité du lit.

1.3.3. Mesure de l'indice de forme des cubes imprimés

Les dimensions des cubes ont été mesurées au pied à coulisse en trois points selon chaque axe. Selon l'axe z, c'est-à-dire la hauteur de l'échantillon (voir *Figure 1-12-A*), nous pouvons remarquer dans tous les cas une augmentation de la hauteur du cube imprimé. Nous devons souligner que le protocole de compaction n'est pas mécanisé ce qui a sans doute une part de responsabilité dans la variation de la hauteur de cubes entre les essais B1_φ1 et B2_φ1. Selon le plan (xy), nous pouvons définir pour les essais avec B1 que les impressions sont plus larges quand la compacité de la poudre augmente (voir *Figure 1-12-B*). Suite à l'étude menée au *Chapitre 5* il est possible que les poudres compactées favorisent davantage l'étalement des gouttes et donc l'élargissement

global de la pièce. De plus, nous avons également observé des auréoles de diffusion horizontale autour de l'empreinte dans les cas où la poudre était la plus compactée.

Dans le cas du jet, nous avons mesuré une largeur identique pour des deux compacités testées. Nous pouvons supposer que le jet injecte l'eau avec puissance à la surface de la poudre ce qui a pour effet de creuser un sillon dans la poudre, nous l'avons observé en *Figure 1-9*. L'eau est donc précipitée en bas de la couche, voir dans les couches inférieures ce qui limite la bonne diffusion de l'eau et explique que la propagation selon le plan (xy) soit limitée.

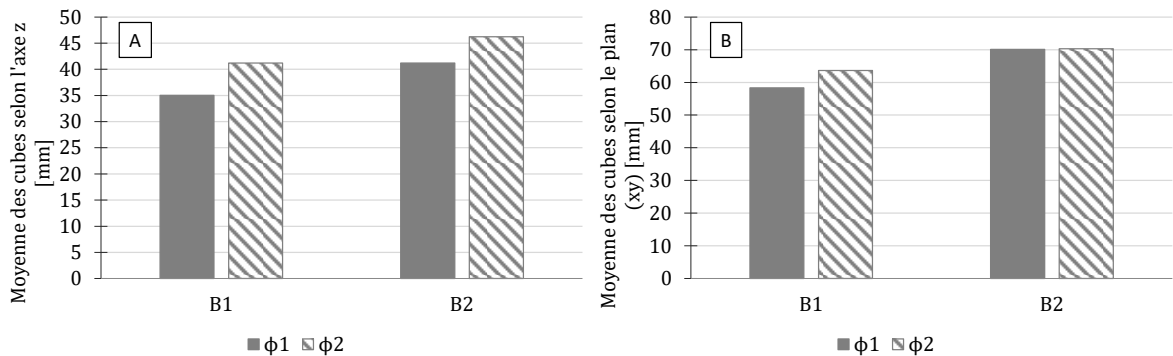


Figure 1-12 : Dimension des cubes imprimés, selon (A) sa hauteur et (B) selon le plan (xy).

Enfin, l'indice de forme, obtenu en calculant le rapport des volumes mesurés par rapport au volume théorique de la pièce attendue[8], [9], permet de définir le meilleur set de paramètres. La *Figure 1-13* indique que les cubes obtenus pour l'essai B1_ $\phi1$ présentent la meilleure résolution car leur indice de forme est proche de 1. Ce résultat est en accord avec les observations de la surface de l'échantillon (voir *Figure 1-6*), sur laquelle nous n'observons pas de diffusion spontanée. L'eau est donc confinée au niveau de l'empreinte, sans se propager selon le plan de la couche.

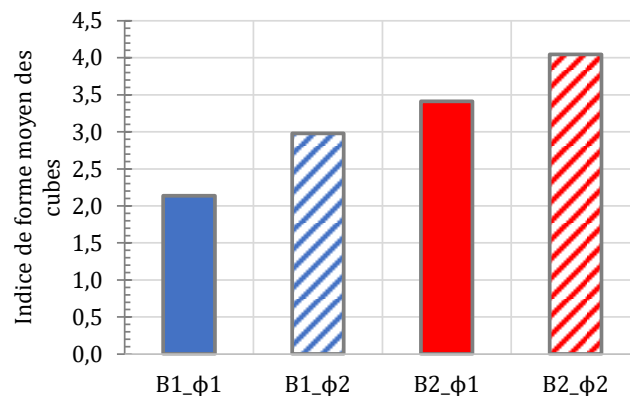


Figure 1-13 : Evolution de l'indice de forme selon les paramètres d'impression.

Nous pouvons ensuite trouver les cubes obtenus pour l'essai B1_ $\phi2$, pour lesquelles nous observons effectivement un étalement des gouttes et une diffusion non saturante, ce qui impose

dès l'empreinte, que la dimension du cube est plus importante que l'essai précédent. Enfin, les essais effectués avec le jet présentent à chaque fois un indice de forme grand, atteignant jusqu'à quatre fois le volume du cube attendu initialement.

1.4. IMPACT DE LA NATURE DE LA BUSE ET DE LA COMPACTITE SUR LA COHESION ENTRE LES COUCHES IMPRIMEES

L'un des points de fragilité couramment étudié est la cohésion des couches entre elles. En effet, le processus de fabrication additive en couche par couche est particulièrement sensible à l'effet de « joints froids » (*cold joints*). Pour l'impression sur lit de poudre, aucun malaxage n'a lieu et la liaison entre les couches est uniquement effectuée par le biais de la diffusion de l'eau contenue dans les couches supérieures vers les couches inférieures. Cependant, le processus impose des délais comme le nombre de pièces à imprimer, le temps de dépôt de la poudre et de l'injection d'une trajectoire, pendant lesquels les propriétés physiques de la couche tout juste imprimée peuvent varier. Cette technique repose essentiellement sur la diffusion de l'eau dans la poudre, qui reste très dépendante de la perméabilité du milieu poreux.

La répartition de l'eau dans l'échantillon détermine la qualité de l'hydratation du ciment. La microscopie électronique à balayage sert à observer l'interface entre les couches. 45 jours après l'impression, un cube de chaque essai est coupé perpendiculairement aux couches de sorte à observer la succession de couches, comme illustré en *Figure 1-14-A*.

Par ailleurs, la *Figure 1-14-B* illustre l'interface entre deux couches qui se sont séparées assez facilement. On y observe que le jet a bien traversé la couche complète, ce qui semble confirmer que l'eau injectée par le jet est propulsée au fond de la couche.

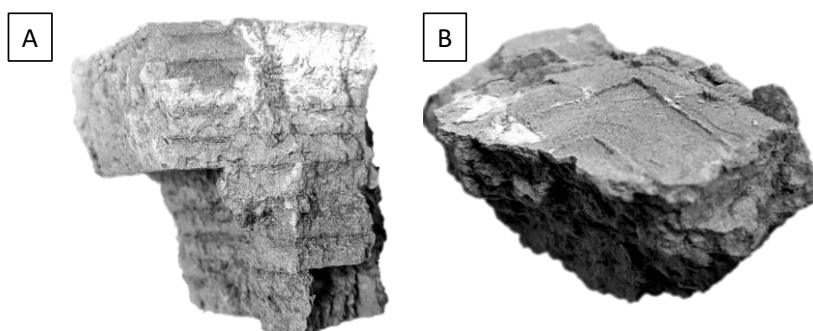


Figure 1-14 : Echantillons de cubes découpés permettant d'observer (A) les couches pour l'essai B1_φ2 et (B) Coupe selon une couche d'un cube issu de l'essai B2_φ2 (dessus du cube retourné illustrant la trace laissée par le jet).

A présent, nous pouvons observer les échantillons au MEB. La délimitation des couches permet de s'orienter dans l'échantillon, ce qui nous permet de pousser l'étude en différenciant les

observations effectuées au bas de la couche par rapport au centre de la couche. Pour commencer, nous remarquons (voir *Figure 1-15*) que les couches obtenues des cubes imprimés à compacité faible (32%) sont plutôt irrégulières et de largeur variable. En moyenne, leur épaisseur correspond aux 3 mm programmés dans l'imprimante, mais le rouleau n'est pas suffisant pour obtenir des couches régulières.

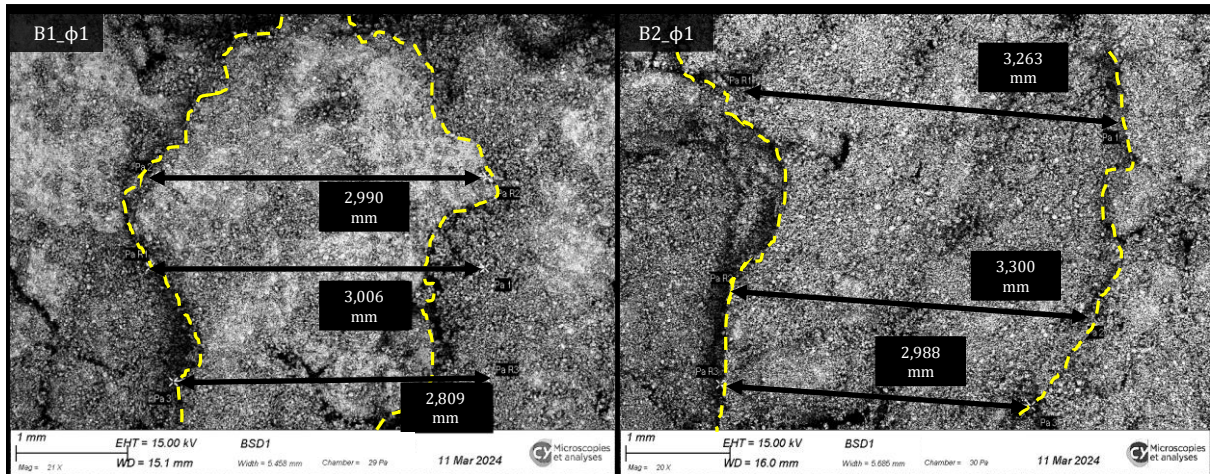


Figure 1-15 : Observation des couches d'impression au MEB selon le type de buse et pour une compacité de 32% (action du rouleau). Sens du dépôt des couches : de gauche à droite.

En comparaison, les couches observées dans les cubes imprimés sur le lit compacté (37%), sont droites et parallèles. Les interfaces entre les couches sont identifiables par la taille des motifs répétés, très grands une fois observés au MEB.

Nous mesurons sur les images obtenues en *Figure 1-16* que les couches issues de compaction par rouleau sont globalement de 3 mm d'épaisseur comme attendu, mais les couches issues de la compaction dans la boîte sont plus épaisses, ce qui explique ainsi l'augmentation de la hauteur totale du cube. Nous pouvons également remarquer la présence de fissures au sein de la couche, qui constituent autant de points de fragilité du cube. Le protocole de compaction pourra profiter d'une automatisation dans l'imprimante, qui permettra de mieux contrôler la répartition homogène de la poudre et d'appliquer une pression précise pour éviter la formation de fissures liée au processus de compaction par exemple.

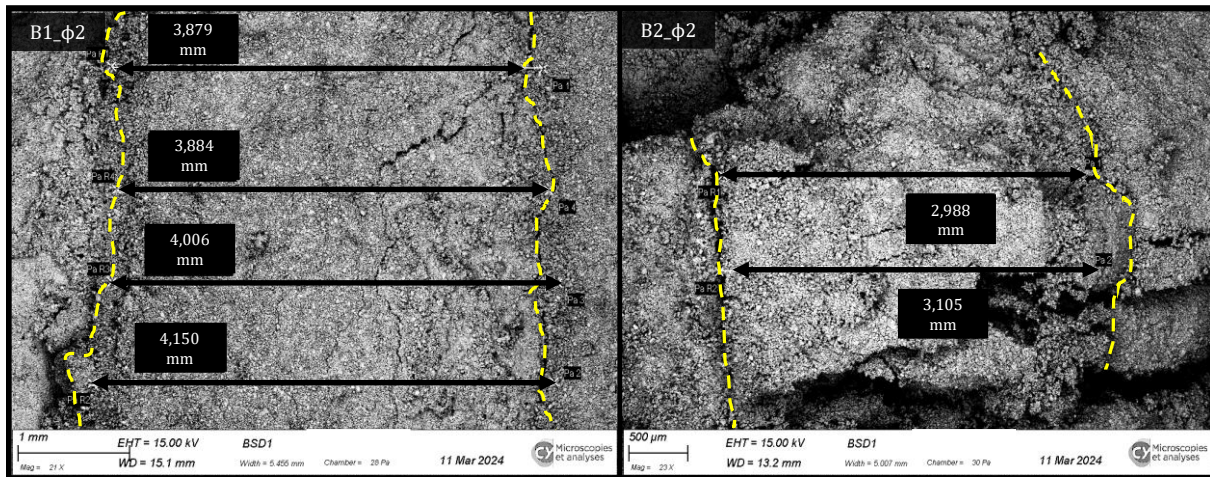


Figure 1-16 : Observation des couches d'impression au MEB selon le type de buse et la compacité de 37% (compacté dans la boîte). Sens du dépôt des couches : de gauche à droite.

Par ailleurs, nous n'avons observé aucune différence entre les couches imprimées par goutte à goutte et celles par jet quand la compacité est faible car la poudre ne résiste jamais à l'impact de l'eau. En revanche, quand on compacte le lit de particules, il semble que les couches obtenues par le goutte à goutte aient mieux résisté à la découpe que dans le cas du jet, ce qui pourrait être expliqué par le fait que le jet est puissant et déstructure le lit.

La Figure 1-17 compare les images grossies au niveau du bas et du centre de la couche. Nous remarquons ainsi que le bas des couches est toujours plus poreux que le centre de la couche. Nous remarquons souvent dans les images du bas de la couche, qu'une fissure s'est formée dans la zone de l'interface (sauf pour B2_φ1). L'essai B1_φ2 pour lequel le lit a été compacté montre une fissure plus mince dans le cas du goutte à goutte, et aucune pour le jet.

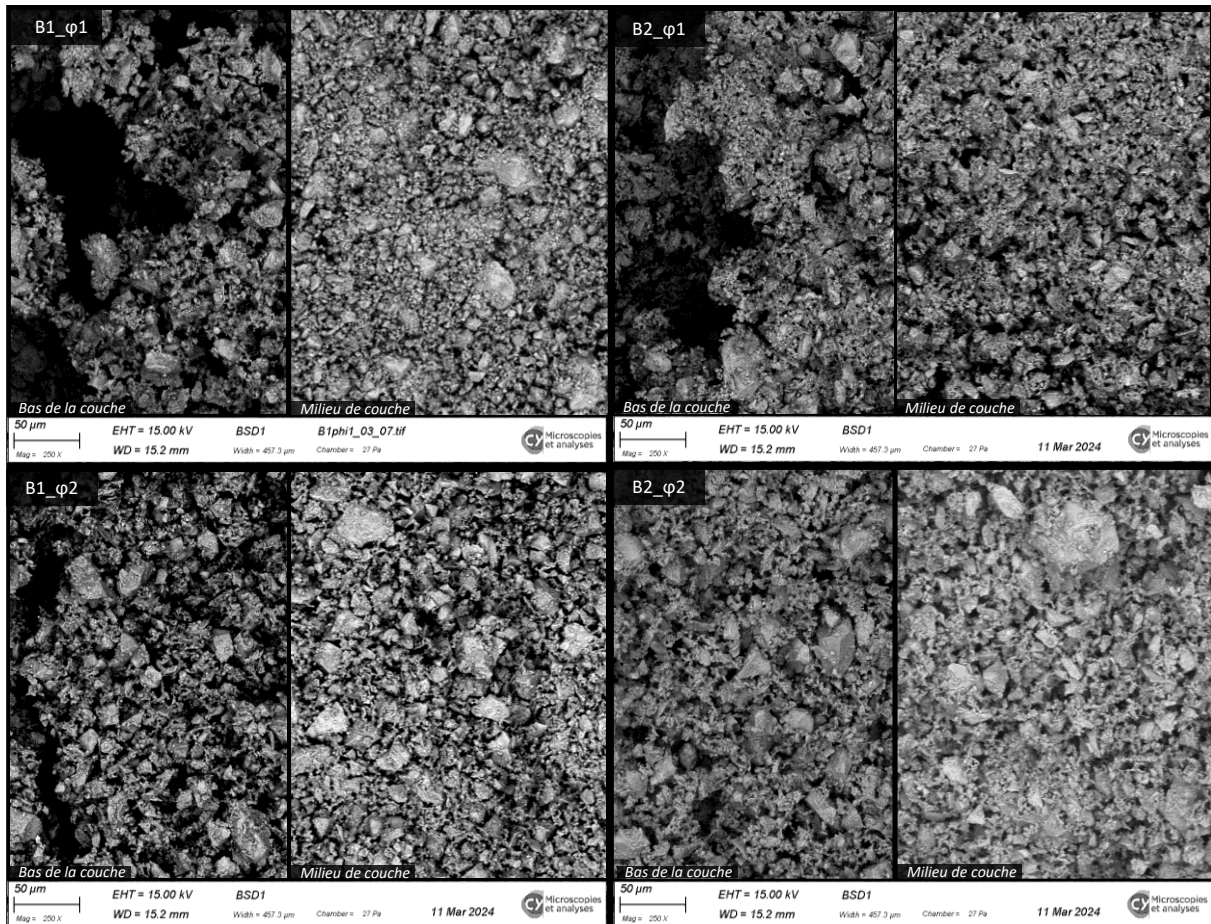


Figure 1-17 : Observation du bas et du centre de la couche au MEB selon le type de buse et la compacité du lit de poudre.

Nous en concluons que les couches ne sont pas bien liées les unes aux autres, même si la compaction diminue de manière efficace la distance entre les couches. Il semblerait enfin que le jet, de par sa puissance, participe à la bonne liaison, en forçant l'hydratation en profondeur.

2. AJOUT D'ADDITIFS POUR L'AMÉLIORATION DE LA PRÉCISION D'IMPRESSION

Au cours de ce mémoire, nous avons pu observer que le comportement des particules de chanvre reste complexe. A partir des essais d'imbibition du Chapitre 7 nous avons pu remarquer que lorsque du chanvre est présent dans le milieu poreux, le front d'imbibition se propage moins vite et de manière plus uniforme. Dans ce contexte d'impression sur lit de poudre, ces propriétés peuvent être considérées comme des caractéristiques intéressantes pour le contrôle de la diffusion. Nous souhaitons donc observer l'évolution de la forme des pièces imprimées selon la quantité de chanvre ajoutée à la formulation de poudre. De sorte à comparer l'efficacité de ces particules sur la précision, une série complémentaire est imprimée sur une poudre contenant de l'éther de cellulose. Les impressions qui en sont issues seront également étudiées pour qualifier l'évolution de la précision d'impression.

2.1. ÉTHER DE CELLULOSE

Par conséquent, une première série d'impressions est menée en présence d'éther de cellulose, utilisé ici pour sa capacité à imposer un seuil d'écoulement au fluide à partir d'une certaine concentration (8% par rapport à la masse de ciment de la formulation). Pour éviter de boucher la buse, l'éther de cellulose est directement malaxé avec le ciment et le sable. Le taux d'éther de cellulose est calculé par rapport à la masse de ciment et nous avons étudié son influence d'après [10] de 0 à 8 %. Ces essais sont tous menés en contenant du sable pour éviter toute désorganisation de la poudre.

La *Figure 2-1* illustre les photographies des échantillons obtenus pour les différentes proportions de chanvre ou d'éther de cellulose et elle permet d'appréhender la différence d'aspect des différents blocs.

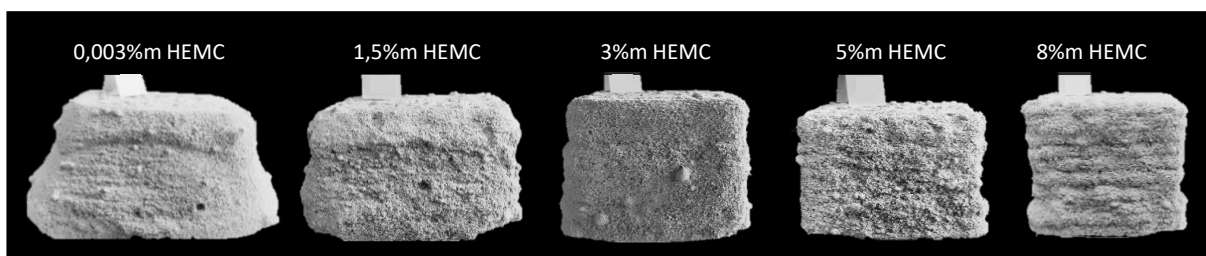


Figure 2-1 : Photos des cubes imprimés à différents taux d'éther de cellulose contenu dans le lit.

Dans le cas des blocs contenant de l'éther de cellulose, les impressions sont plus solides. On remarque également que les couches d'impression apparaissent progressivement en augmentant la teneur d'éther de cellulose, et ce dès 5%. Si la forme des cubes de chanvre semble également correcte, les couches ne sont pas devenues visibles comme dans le cas de l'éther de cellulose. L'origine de cette précision de l'impression est le fait que le déplacement de l'eau est rapidement

limité par l'éther de cellulose et reste donc cantonnée à la zone où la goutte a été initialement déposée par la buse. La mesure des dimensions des cubes et par conséquent la précision de l'impression est obtenue à partir du calcul de l'indice de forme des cubes (voir Figure 2-4).

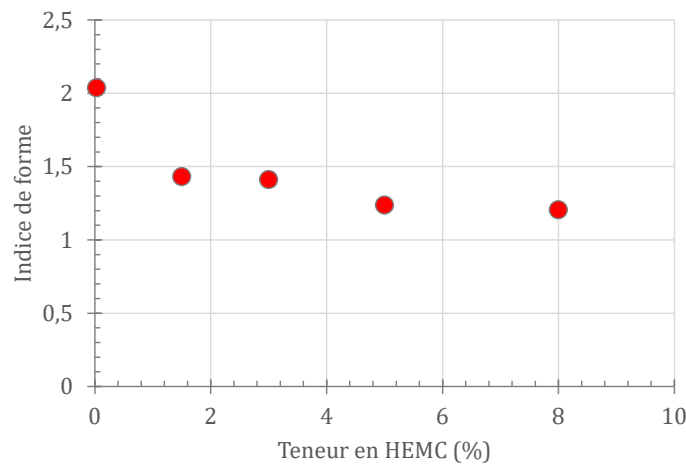


Figure 2-2 : Evolution de la précision des impressions selon le taux massique d'éther de cellulose contenu dans le lit.

L'effet est notable avec l'éther de cellulose, car même pour les plus faibles concentrations, l'indice passe sous les 1.5 dès 1.5% d'éther de cellulose. L'éther de cellulose constitue donc un additif très adéquat pour améliorer la précision des blocs.

2.2.CHANVRE

D'autre part, des cubes comportant 0 à 20% de chanvre (en volume ajouté par rapport au volume de sable) sont également imprimés pour étudier l'influence de sa présence dans la formulation sur la précision d'impression. Pour chaque essai, trois cubes sont imprimés, dont les photos sont données en Figure 2-3.

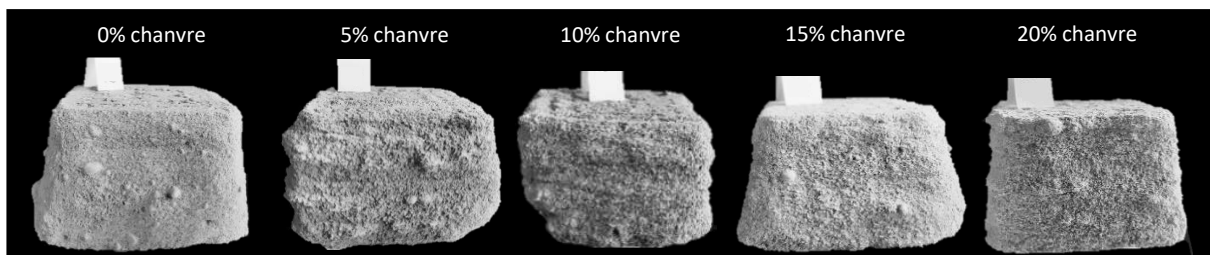


Figure 2-3 : Photo des cubes imprimés à différents taux de chanvre.

La texture des cubes contenant du chanvre atteste au toucher de la présence de chanvre car ils s'effritent aisément lors des manipulations. Ces observations ne nous surprennent pas étant donné le nombre d'études (voir *Chapitre 1 – Bibliographie*) concernant la perte de résistance mécanique des bétons de chanvre. Nous ne parvenons pas à distinguer les couches successives, quelle que soit la quantité de chanvre présente dans l'échantillon. Cette observation pourrait

suggérer que le chanvre réduit la profondeur pénétrée par le front dans le milieu poreux par d'autres mécanismes que ceux advenant en présence d'éther de cellulose.

Nous pouvons remarquer (voir *Figure 2-4*) que l'indice de forme diminue légèrement avec l'augmentation du taux de chanvre dans la formulation, pour passer de 1.6 à 1.3 quand la formulation comprend 20% de chanvre.

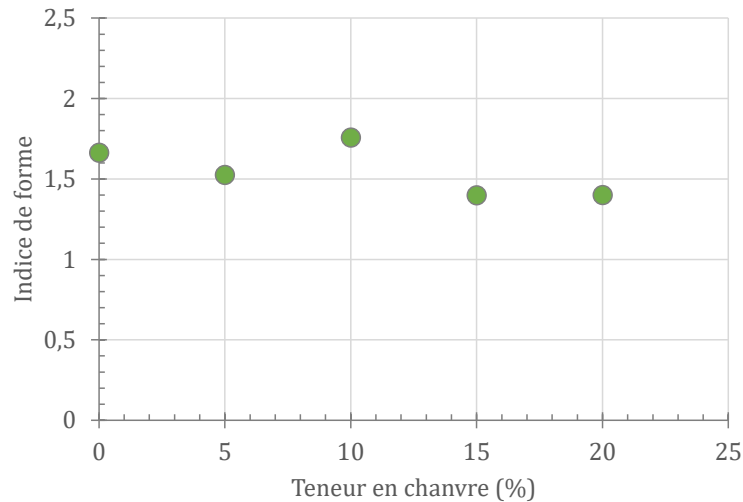


Figure 2-4 : Indices de formes des impressions contenant du chanvre.

Le chanvre ne semble donc pas modifier les propriétés physico-chimiques de la poudre et du liquide de la même manière que l'éther de cellulose. Certes, une faible amélioration de l'indice de forme est possible en ajoutant du chanvre, probablement en raison de ses capacités à absorber l'eau pendant l'imbibition (voir *Chapitre 6, Section 3.1.*). L'éther de cellulose, en ajoutant du seuil au liquide, limite la longueur pénétrée par le fluide, jusqu'à l'arrêter totalement à forte concentration, ce qui explique que l'eau déposée sur la poudre reste confinée à sa zone d'impact et d'étalement.

D'un autre côté, le chanvre absorbe et réduit donc la quantité d'eau qui permet la progression du front. La longueur pénétrée est donc moindre, et la précision d'impression meilleure, mais cela au détriment d'autres phénomènes important, tels que l'hydratation.

CONCLUSION

Pour conclure, nous avons pu observer l'impact du choix de la buse, entre un goutte à goutte et un jet sur la forme imprimée. Nous en déduisons qu'il est essentiel de compacter les couches afin de les maintenir droites et renforcer la cohésion entre elles, quelque soit le type de buse. Le choix entre la buse de type jet ou de type goutte à goutte repose principalement sur la puissance d'impact de l'eau à la surface de la poudre. Les essais que nous avons effectués, atteignant 37% de compacité (poudre de ciment seule), permettent déjà d'observer une nette augmentation de la qualité de la microstructure, bénéfique pour améliorer la résistance mécanique des impressions. D'autres études complémentaires pourraient permettre de poursuivre l'étude, notamment sur la diffusion de l'eau lorsqu'un jet est utilisé afin de mieux comprendre comment cette buse permet d'obtenir les couches les moins poreuses.

En termes de précision d'impression, nous avons pu constater que l'essai avec le goutte à goutte et la poudre peu compactée permettait d'obtenir la meilleure précision. Cependant, après l'étude au MEB de l'interface entre les couches, nous préférons définir l'utilisation de goutte à gouttes sur poudres compactées comme la méthode la plus prometteuse.

En effet, notre étude s'est inscrite dans une démarche d'observation des impacts du type de dépôt de liquide, en travaillant sans sable dans la formulation et en injectant des gouttes volumineuses (14 mg) ou un jet puissant. Dans une démarche d'amélioration de la qualité d'impression pour une formulation déterminée, il serait intéressant d'optimiser le procédé en disposant d'un rang de buse injectant des gouttes de très petites tailles et nombreuses afin d'éviter l'impact à la surface de la poudre et de correctement couvrir la surface à hydrater.

Nous avons pu mettre en pratique les conclusions des chapitres précédents pour mieux comprendre comment le chanvre pouvait impacter la cinétique de propagation du front dans le lit de poudre. A présent, les impressions réalisées pour des taux de chanvres allant de 0% à 20% ont fait preuve d'une précision d'impression correcte, qui augmente avec l'augmentation de la teneur en chanvre. Cependant la perte de résistance mécanique due à l'hydratation retardée du liant reste problématique.

Des études complémentaires, sont données en *Annexe* pour les rapports des porosimétries au mercure de cubes contenant 0% de chanvre et 20% de chanvre et la mesure de la résistance thermique des cubes selon la teneur en chanvre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, et P. Coussot, « How water retention in porous media with cellulose ethers works », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 11, p. 1501-1512, nov. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.08.010.
- [2] S. Amziane, F. Collet, M. Lawrence, C. Magniont, V. Picandet, et M. Sonebi, « Recommendation of the RILEM TC 236-BBM: characterisation testing of hemp shiv to determine the initial water content, water absorption, dry density, particle size distribution and thermal conductivity », *Mater Struct*, vol. 50, n° 3, p. 167, juin 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1029-3.
- [3] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, et C. Brumaud, « The origins of thixotropy of fresh cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 1, p. 148-157, janv. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.09.004.
- [4] A. L. B. Cokely, S. Marceau, G. Mouille, S. Amziane, et F. Farcas, « Influence of bioresource variability on the hydration of mineral binders ».
- [5] A. Sellami, M. Merzoud, et S. Amziane, « Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers », *Construction and Building Materials*, vol. 47, p. 1117-1124, oct. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.073.
- [6] S. Amziane, F. Collet, et International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures, Éd., *Bio-aggregates based building materials: State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 236-BBM*. in RILEM State of the Art reports, no. Volume 23. Dordrecht: Springer, 2017. doi: 10.1007/978-94-024-1031-0.
- [7] H. Bessaies-Bey, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, et N. Roussel, « Organic admixtures and cement particles: Competitive adsorption and its macroscopic rheological consequences », *Cement and Concrete Research*, vol. 80, p. 1-9, févr. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.10.010.
- [8] D. Lowke *et al.*, « Material-process interactions in particle bed 3D printing and the underlying physics », *Cement and Concrete Research*, vol. 156, p. 106748, juin 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106748.
- [9] D. Lowke *et al.*, « Particle bed 3D printing by selective cement activation – Applications, material and process technology », *Cement and Concrete Research*, vol. 134, p. 106077, août 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106077.
- [10] W. Zuo, C. Dong, E. Keita, et N. Roussel, « Penetration Study of Liquid in Powder Bed for 3D Powder-Bed Printing », in *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*, vol. 28, F. P. Bos, S. S. Lucas, R. J. M. Wolfs, et T. A. M. Salet, Éd., in RILEM Bookseries, vol. 28. , Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 379-386. doi: 10.1007/978-3-030-49916-7_39.

ANNEXE A : Etudes complémentaires : Porosimétrie au mercure des cubes contenant du chanvre



MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION

AutoPore IV 9500 V1.10

Serial: 1459

Port: 2/1

Page 1

Sample ID: **Cube : 0%chanvre**
 Operator: mb
 Submitter: insa
 File: C:\9500\DATA\GABRIEL\001-501.SMP

LP Analysis Time: 08/06/2022 20:43:16
 HP Analysis Time: 09/06/2022 10:05:27
 Report Time: 09/06/2022 10:05:27

Sample Weight: 2.4180 g
 Correction Type: None
 Show Neg. Int: No

Summary Report

Penetrometer parameters

Penetrometer:	11-0996		
Pen. Constant:	28.098 $\mu\text{L/pF}$	Pen. Weight:	59.5160 g
Stem Volume:	1.8360 mL	Max. Head Pressure:	0.030682 MPa
Pen. Volume:	7.4350 mL	Assembly Weight:	141.8150 g
Adv. Contact Angle:	130.000 degrees	Rec. Contact Angle:	130.000 degrees
Hg Surface Tension:	485.000 dynes/cm	Hg Density:	13.5460 g/mL

User Parameters

Param 1:	0.000	Param 2:	0.000	Param 3:	0.000
----------	-------	----------	-------	----------	-------

Low Pressure:

Evacuation Pressure:	60 μmHg
Evacuation Time:	10 mins
Mercury Filling Pressure:	0.0033 MPa
Equilibration Time:	20 secs
Maximum Intrusion Volume:	20.000 mL/g

High Pressure:

Equilibration Time:	40 secs
Maximum Intrusion Volume:	20.000 mL/g

No Blank Correction

(From Pressure 0.0007 to 413.6854 MPa)

Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	0.2422 mL/g
Total Pore Area =	4.858 m^2/g
Median Pore Diameter (Volume) =	21949.8 nm
Median Pore Diameter (Area) =	6.9 nm
Average Pore Diameter (4V/A) =	199.4 nm
Bulk Density at 0.0033 MPa =	1.5722 g/mL
Apparent (skeletal) Density at 199.9676 MPa =	2.5388 g/mL
Porosity =	38.0742 %
Stem Volume Used =	32 %

Pore Structure Summary

Threshold Pressure:	0.0169 MPa (Calculated)
Characteristic length =	73641.9 nm
Conductivity formation factor =	0.140
Permeability constant =	0.00442
Permeability =	3368.1286 mdarcy
BET Surface Area =	230.0000 m^2/g
Pore shape exponent =	1.00
Tortuosity factor =	1.792
Tortuosity =	3.6843
Percolation Fractal dimension =	2.978
Backbone Fractal dimension =	2.823

Mayer Stowe Summary

Interstitial porosity =	39.9724 %
Breakthrough pressure ratio =	4.5585



MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION

AutoPore IV 9500 V1.10

Serial: 1459

Port: 2/1

Page 1

Sample ID: Cube : 20%chanvre
Operator: mb
Submitter: insa
File: C:\9500\DATA\GABRIEL\001-502.SMP

LP Analysis Time: 09/06/2022 14:06:57
HP Analysis Time: 09/06/2022 19:44:07
Report Time: 09/06/2022 19:44:08

Sample Weight: 1.8100 g
Correction Type: None
Show Neg. Int: No

Summary Report

Penetrometer parameters

Penetrometer:	11-0996		
Pen. Constant:	28.098 $\mu\text{L/pF}$	Pen. Weight:	59.5050 g
Stem Volume:	1.8360 mL	Max. Head Pressure:	0.030682 MPa
Pen. Volume:	7.4350 mL	Assembly Weight:	138.3640 g

Hg Parameters

Adv. Contact Angle:	130.000 degrees	Rec. Contact Angle:	130.000 degrees
Hg Surface Tension:	485.000 dynes/cm	Hg Density:	13.5460 g/mL

User Parameters

Param 1:	0.000	Param 2:	0.000	Param 3:	0.000
----------	-------	----------	-------	----------	-------

Low Pressure:

Evacuation Pressure:	60 μmHg
Evacuation Time:	10 mins
Mercury Filling Pressure:	0.0033 MPa
Equilibration Time:	20 secs
Maximum Intrusion Volume:	20.000 mL/g

High Pressure:

Equilibration Time:	40 secs
Maximum Intrusion Volume:	20.000 mL/g

No Blank Correction

(From Pressure 0.0007 to 413.6854 MPa)

Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	0.5621 mL/g
Total Pore Area =	0.251 m^2/g
Median Pore Diameter (Volume) =	36526.0 nm
Median Pore Diameter (Area) =	2428.8 nm
Average Pore Diameter (4V/A) =	8941.1 nm
Bulk Density at 0.0033 MPa =	1.0360 g/mL
Apparent (skeletal) Density at 206.7701 MPa =	2.4806 g/mL
Porosity =	58.2353 %
Stem Volume Used =	55 %

Pore Structure Summary

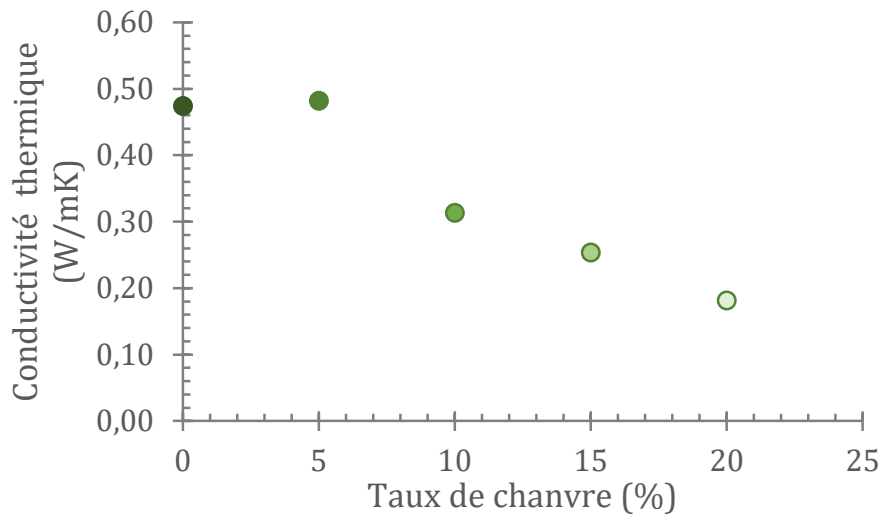
Threshold Pressure:	0.0189 MPa (Calculated)
Characteristic length =	66084.1 nm
Conductivity formation factor =	0.278
Permeability constant =	0.00442
Permeability =	5375.4570 mdarcy
BET Surface Area =	230.0000 m^2/g
Pore shape exponent =	1.00
Tortuosity factor =	1.468
Tortuosity =	3.4427
Percolation Fractal dimension =	3.000
Backbone Fractal dimension =	2.885

Mayer Stowe Summary

Interstitial porosity =	31.3844 %
Breakthrough pressure ratio =	7.0089

ANNEXE B : Etudes complémentaires : Conductivité thermique selon la teneur de chanvre

Deux cubes de chaque formulation (même lot) sont poncés de sorte à permettre l'installation de la cellule de mesure du Hot Disk. Le chanvre étant un matériau fragile, nous paramétrons des essais de 40 mW pendant 160 s.



Nous pouvons observer une nette diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation de la quantité de chanvre que contient le cube. Ce résultat est la conséquence de la grande porosité du chanvre qui en fait un excellent isolant.

Conclusion

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de propagation et d'étalement d'eau à la surface de poudres cimentaires afin de déterminer les ajustements nécessaires pour permettre l'impression de poudres contenant du chanvre.

Dans le cadre de l'impression sur lit de poudre, nous nous sommes intéressés à l'influence des propriétés physiques de la poudre sur leur comportement dans l'imprimante, soulignant l'importance de la compacité dans la garantie d'une bonne répartition de l'eau et de l'étalement des gouttes. D'abord pour l'étalement, une compacité trop faible se traduit par un étalement réduit et déviant plus ou moins d'une tâche supposément circulaire. Pour l'imbibition, cela se manifeste par des fissures qui ralentissent ou bloquent totalement la propagation du front. Dans ces circonstances, les essais quantitatifs réalisés par IRM permettent de montrer que le front perd en saturation, ce qui pourra se traduire par une altération de l'hydratation du liant et une faible liaison entre les couches ou la persistance de zones non hydratées à la surface.

Nous avons également mis en évidence que le sens d'imbibition pouvait avoir un impact sur l'imbibition. Si le modèle de Washburn est communément admis et reste robuste, l'imbibition effectuée de haut en bas semble favoriser l'apparition de ces fissures. Ces hétérogénéités sont toujours à l'origine de cinétiques de propagation qui dévient du modèle en racine du temps pour tendre vers une propagation linéaire. Une telle cinétique complique fortement le contrôle de la répartition de l'eau dans la poudre et peu encourager l'écoulement préférentiel de l'eau des couches supérieures vers les couches inférieures, réduisant la précision de l'impression.

Dès lors, la qualité des impressions sera accrue lorsque les gouttes injectées s'étalent correctement, sans former de discontinuité avec le reste de la poudre, et que l'eau pourra progresser et ralentir pour favoriser l'hydratation de la poudre en profondeur et correctement lier les couches entre elles et éviter un écoulement préférentiel de l'eau vers les couches inférieures.

La présence de granulats, et notamment du sable, dans la poudre peut avoir une influence très bénéfique sur l'imbibition car cela participe d'une part à diversifier la taille des grains du lit et encourager un meilleur empilement granulaire en limitant l'apparition de fissures. Il faut cependant veiller à la bonne compaction des échantillon lorsque la formulation contient une haute

proportion de granulats qui pourraient mal se compacter en formant des vides. Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence les mécanismes sous-jacents de l'écoulement en présence de granulats, mais nous avons constaté que la cinétique de propagation est fortement ralentie en présence de chanvre, et que le front est plus homogène. Les granulats encouragent par conséquent la diffusion d'un front saturant.

D'autre part, l'imprimante 3D sur lit de poudre développée pendant cette thèse nous a permis d'effectuer des essais visant à clarifier l'influence du type d'injection utilisé et de la compacité de la poudre sur la qualité d'impression. En choisissant une injection par goutte à goutte et un jet, nous avons montré que le dispositif par gouttes déstructure moins le lit de poudre et permet plus facilement aux gouttes de s'étaler. Le jet au contraire a injecté l'eau profondément dans l'échantillon, ce qui n'a pas permis à l'eau de s'étaler avant de pénétrer dans le lit. Nous avons pourtant constaté que les cubes imprimés étaient quoi qu'il en soit de meilleure qualité lorsque les couches sont compactées, car elles apparaissent droites et régulières, ce qui peut encourager d'adhésion.

Les impressions de béton de chanvre, comportant jusqu'à 20% de chanvre, montrent une meilleure forme que celles n'en contenant pas, mais la comparaison avec des impressions contenant de l'éther de cellulose permet de constater que le chanvre n'améliore que peu la qualité d'impression. De plus, l'impression sur lit de poudre permet effectivement de soutenir la pièce imprimée pendant le processus, ce qui a permis d'imprimer des pièces contenant jusqu'à 20% de chanvre, mais elles restent particulièrement fragiles en raison de la mauvaise hydratation du ciment.

Les perspectives d'amélioration de l'imprimante sont nécessaires pour poursuivre l'étude et permettre l'impression de pièces plus complexes. En effet, l'imprimante bénéficierait à l'avenir d'une interface commune à l'ensemble des éléments qui la compose pour permettre plus d'autonomie et de liberté pendant le design des pièces et leur impression.

De plus, l'étude de l'imbibition par IRM a un fort potentiel pour apporter de nouveaux arguments dans la compréhension des mécanismes d'absorption d'eau dans les échantillons, surtout en présence de granulats absorbants. Des études complémentaires sont à mener pour mieux identifier comment l'eau circule dans ce type de matériaux et pour comprendre comment elle se répartie entre eux et la matrice. Des essais de dépôts de gouttes sont également à poursuivre pour vérifier l'impact de la présence de particules biosourcées sur l'étalement des gouttes à la surface de la poudre.