



**HAL**  
open science

## Mesures par Imagerie de Résonance Magnétique en sciences pour l'ingénieur

Jean-Christophe Perrin, Sébastien Leclerc, Maude Ferrari, Christian Moyne,  
Didier Stemmelen

► **To cite this version:**

Jean-Christophe Perrin, Sébastien Leclerc, Maude Ferrari, Christian Moyne, Didier Stemmelen. Mesures par Imagerie de Résonance Magnétique en sciences pour l'ingénieur. C2i 2019: 8ème Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation, Jan 2019, Talence, France. hal-02124298

**HAL Id: hal-02124298**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-02124298v1>**

Submitted on 9 May 2019

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

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

# Mesures par Imagerie de Résonance Magnétique en sciences pour l'ingénieur

*Jean-Christophe Perrin, Sébastien Leclerc, Maude Ferrari, Christian Moyne, Didier Stemmelen*

Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

Le champ d'application de la Résonance Magnétique Nucléaire est vaste : elle est utilisée couramment comme méthode spectroscopique d'analyse en chimie, pour la résolution de structures d'échantillons solides et biologiques ou encore, plus récemment, pour des études métaboliques. Le grand public connaît l'existence de la RMN par les images anatomiques et fonctionnelles dans le domaine médical. Si ces méthodes ont conquis une grande variété d'utilisateurs, c'est parce qu'elles donnent accès à des paramètres à la fois à l'échelle moléculaire et macroscopique et qu'elles permettent de suivre des phénomènes dans le temps. L'imagerie par résonance magnétique (IRM) permet notamment d'accéder aux hétérogénéités structurales à l'échelle de quelques centaines de microns, aux cartographies de concentration, de vitesse, voire de température. Alors que l'IRM est utilisée de façon efficace dans des systèmes du génie civil et de l'agroalimentaire [1], nous développons ici quelques exemples d'études dans le domaine des sciences pour l'ingénieur au sens large : transport en milieux poreux, rhéologie de fluides complexes et transport d'eau dans des membranes polymères. Ces études ont en commun de mettre en œuvre des appareillages et méthodologies dédiés aux objets et aux conditions expérimentales. Elles ont été réalisées sur des spectromètres opérant à des champs magnétiques de 2.34 T (Bruker Biospec 24/40, 100 MHz) et 14.1T (Bruker AVANCE III à large entrefer, 600 MHz).

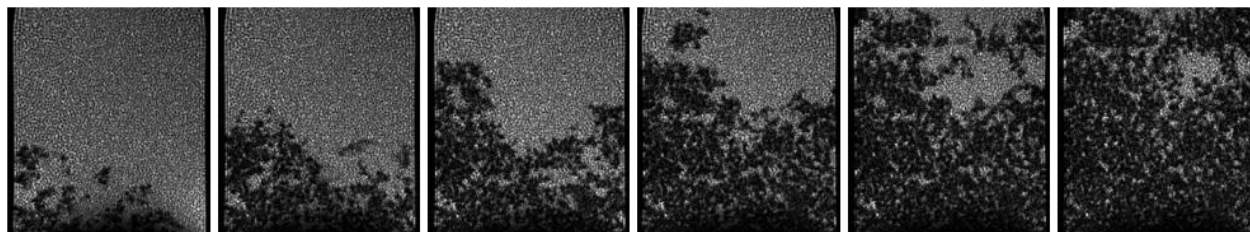
## Écoulements diphasiques en milieu poreux

L'étude des écoulements diphasiques en milieu poreux revêt un intérêt considérable dans l'industrie pétrolière (estimation des réserves exploitables, optimisation des techniques de récupération...) mais également dans le secteur de l'industrie chimique (réacteurs catalytiques, séparation et extraction) ou dans le domaine de l'hydrogéologie (pollution des aquifères par les NAPL). Ceci explique l'importance des travaux visant à améliorer la description des écoulements multiphasiques en milieu poreux. En particulier, l'écoulement simultané de deux fluides non miscibles (eau-huile) dans un milieu poreux n'est pas toujours bien décrit par la loi de Darcy généralisée qui ne prend en compte que la saturation en eau-huile en tant que variable descriptive supplémentaire.

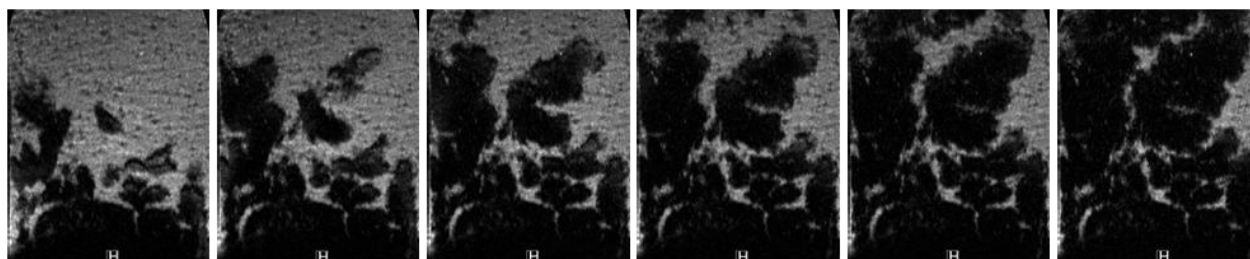
En utilisant la technique d'IRM, nous avons cherché à étudier le déplacement de deux fluides non miscibles, l'eau et l'huile, dans un milieu poreux en examinant les effets simultanés des forces de gravité, de viscosité et de tension superficielle [2]. Il est connu que le caractère mouillant ou non-mouillant de chacun des fluides, à l'égard de la phase solide composant le milieu poreux, est un facteur important et joue par exemple un rôle essentiel dans la récupération assistée des hydrocarbures. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la dynamique du front de déplacement eau-huile, à sa déformation et au piégeage de l'huile.

L'IRM a été utilisée pour observer expérimentalement le déplacement de l'huile par de l'eau dans des milieux poreux modèles, à savoir des colonnes cylindriques de diamètre 34 mm et de longueur 100 mm constituées de billes de verre, de billes en polystyrène ou de sable compacté. L'eau est injectée par le bas à l'aide d'un pousse-seringue et chasse l'huile vers le haut. La technique IRM utilisée a consisté à diluer une faible quantité de chlorure de manganèse ( $MnCl_2$ ) dans l'eau injectée afin d'en raccourcir les temps de relaxation RMN et d'éteindre très rapidement le signal de l'eau. Ceci permet d'obtenir des images IRM où le signal observé provient uniquement de l'huile (en gris clair sur les images) et non de l'eau (en noir sur les images). Les images ont été obtenues sur le spectromètre fonctionnant à 600 MHz et équipé d'un dispositif de micro-imagerie. Elles correspondent à des coupes d'une épaisseur de 1 mm, subdivisées en pixels de taille 0.2 mm x 0.2 mm. La durée d'acquisition des images est d'environ 4 minutes pour les images dans le plan vertical. Huit coupes horizontales, espacées entre elles de 4 mm, sont également réalisées simultanément sur une durée totale d'environ 4 minutes. Ces durées d'acquisition sont relativement courtes au regard de la durée complète de

l'expérience (une vingtaine d'heures). L'ensemble de ces images nous donne une information très complète de la dynamique de progression des deux fluides dans le milieu poreux.



**Figure 1.** Coupes verticales d'une expérience de déplacement eau-huile dans un modèle de billes en polystyrène (diamètre 0.6 mm) avec un débit d'injection d'eau de 0.12 ml / min. L'acquisition du signal IRM a été faite toutes les 15 minutes. L'eau est injectée par le bas. Le milieu saturé en huile apparaît en gris clair et saturé en eau, en noir.



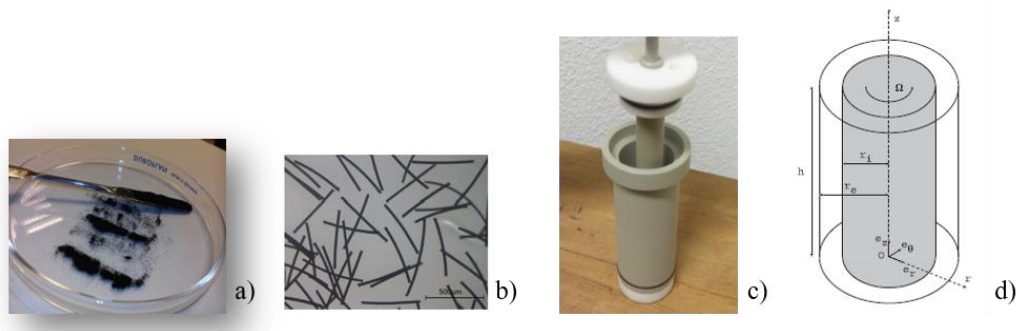
**Figure 2.** Coupes verticales d'une expérience de déplacement eau-huile dans une colonne de sable compacté (grains entre 0.05 mm et 0.16 mm) avec un débit d'injection d'eau de 0.12 ml / min. L'acquisition du signal IRM a été faite toutes les 15 minutes. L'eau est injectée par le bas. Le milieu saturé en huile apparaît en gris clair et saturé en eau, en noir.

Les résultats obtenus (fig. 1 et 2) montrent des comportements très différents suivant la mouillabilité des surfaces solides, mais également une très grande sensibilité aux effets d'hétérogénéité du milieu poreux (variation de granulométrie, présence de fractures, chemins préférentiels...). L'outil IRM est aussi d'une grande utilité pour obtenir une description statistique et quantitative de la répartition des deux fluides dans la matrice poreuse et notamment pour évaluer la fraction résiduelle d'huile en fin d'essai. Nous avons également mené des essais pour quantifier l'influence de l'ajout de polymères dans l'eau pour en augmenter la viscosité ou de tensio-actifs pour modifier les effets de capillarité, et notamment en vue d'une comparaison des fractions résiduelles d'huile.

## Rhéologie de suspensions de fibres.

Les suspensions de fibres non-browniennes sont couramment utilisées dans des procédés industriels, en particulier dans la fabrication du papier et l'industrie du textile. La caractérisation de la rhéologie de ces suspensions n'est pas triviale. En effet, elles ont un comportement thixotrope, c'est-à-dire que leur viscosité varie au cours du temps lorsqu'elles sont sous contrainte. La rhéologie globale obtenue classiquement avec un rhéomètre n'est pas suffisante pour prédire la courbe d'écoulement d'un tel système. Afin d'avoir accès à la rhéologie locale, et en raison de l'opacité des suspensions de fibres, les profils de vitesse sont obtenus par mesures IRM. L'étude est menée pour différents taux de cisaillement et fractions volumiques [3].

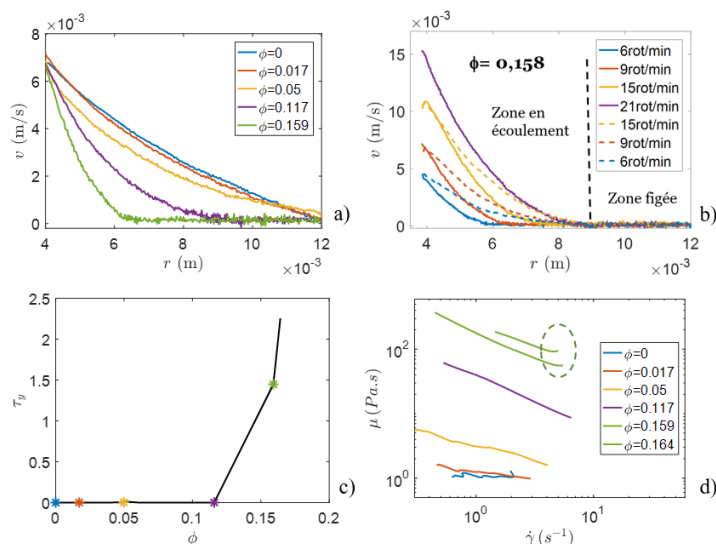
Les fibres étudiées sont des fibres textiles teintées en polyamide (fig. 3 a) b)). Elles mesurent 500  $\mu\text{m}$  et ont un diamètre de 18  $\mu\text{m}$ . Elles sont ajoutées à un mélange eau / glycérol isodense. Les suspensions utilisées dans cette étude ont une fraction volumique  $\phi$  comprise entre 0 et 0.164. L'étude de l'écoulement de ces suspensions se fait dans un dispositif de Taylor-Couette à large entrefer (fig. 3c) d)) où seul le cylindre intérieur tourne. Il a été spécialement conçu pour être utilisé à la fois en IRM et dans un rhéomètre. Il est ainsi possible de comparer les mesures de rhéologie globale et locale dans les mêmes conditions expérimentales.



**Figure 3.** Dispositifs expérimentaux a) Fibres de textile teintées en polyamide b) Image au microscope des fibres ( $d=18\mu\text{m}$ ,  $l=500\mu\text{m}$ ) c) Cellule de Taylor-Couette en plastique compatible avec le spectromètre IRM d) Géométrie du dispositif :  $r_i=7.5\text{mm}$ ,  $r_e=15.5\text{mm}$  et  $h=84\text{mm}$ .

Les profils de vitesse [4] sont acquis sur le spectromètre Bruker Avance III 600 à l'aide d'une séquence de type spin-écho avec encodage de la vitesse [5,6]. Les profils obtenus ont une résolution spatiale d'environ  $30\mu\text{m}$ . La rotation est assurée par un dispositif de Rhéo-RMN fabriqué par Magritek. Le protocole expérimental est le suivant : la vitesse angulaire suit une rampe croissante (6, 9, 15, 21, 30 et 42 tr/min) puis une rampe décroissante. Chaque étape est maintenue jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint et un profil de vitesse est acquis (fig. 4 a)).

Nous avons ainsi pu mettre en évidence que pour des faibles concentrations ( $\phi < 0.017$ ), la suspension se comportait comme un fluide newtonien (fig. 4 a)) : tout le fluide est en écoulement, les fibres n'ont pas d'interaction entre elles et la viscosité est constante. Pour des fractions volumiques plus élevées ( $0.017 < \phi < 0.05$ ), le fluide devient alors rhéofluidifiant et se comporte comme un fluide à seuil (écoulement au-dessus d'une certaine contrainte). Pour des fractions volumiques supérieures à 0.117 seule une partie du fluide est en écoulement, l'autre se trouve figée (fig. 4 b)). Les fibres s'organisent et s'orientent ce qui confère à la suspension un caractère irréversible. Comme les fibres sont non-browniennes, l'orientation qu'elles ont prise lors du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  le plus élevé, est conservée au cours de la phase décroissante de la vitesse du cylindre intérieur. Ainsi, la zone d'écoulement est fixe pendant la décroissance de la rampe de vitesse. Enfin lorsque la fraction volumique atteint 0.159, le système se bloque (« jamming transition ») à des taux de cisaillement élevés. C'est ce que montre la figure 4 c) où la contrainte de cisaillement  $\tau_y$  augmente brutalement. La viscosité apparente de la suspension diverge (fig. 4 d) ) et on atteint alors la fraction volumique critique [7].



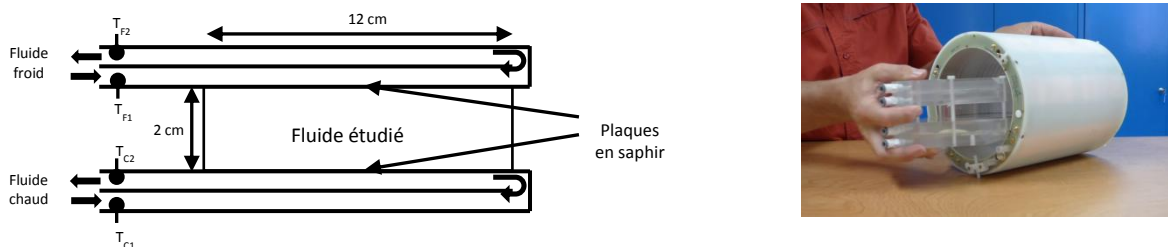
**Figure 4.** Résultats expérimentaux a) Profils de vitesse obtenus par IRM pour différentes fractions volumiques avec une vitesse angulaire de 9 rot/min b) Profils de vitesse obtenus par IRM pour une fraction volumique à différentes vitesses de rotation (vitesses croissantes (-) et décroissantes (--)) c) Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la fraction volumique d) Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement

Cet exemple montre comment il a été possible de caractériser la rhéologie locale d'une suspension de fibres non-browniennes à partir de profils de vitesse obtenus par IRM.

## Observation de la convection naturelle dans des fluides complexes.

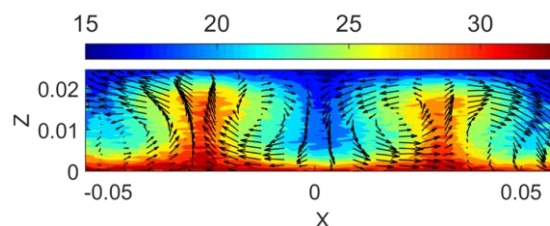
L'étude des transferts thermiques par conduction et convection représente un vaste champ d'applications industrielles et environnementales. L'apparition et l'évolution des instabilités thermoconvectives ainsi que leur dynamique représentent un intérêt majeur car les transferts thermiques sont améliorés lors du passage du régime conductif au régime convectif. Dans cette étude, la configuration étudiée est celle de Rayleigh-Bénard, pour laquelle l'origine de l'instabilité convective est due à un gradient vertical de température entre deux plaques horizontales. Lorsque la différence de température est faible et le fluide visqueux, le régime est purement conductif et il n'y a pas d'écoulement du fluide. Passé une certaine différence de température, des structures convectives se forment et l'écoulement démarre. La forme de ces structures (polygones, rouleaux, bifurcations...) va dépendre des propriétés du fluide considéré ainsi que de l'écart de température entre les deux plaques. L'IRM est une technique intéressante pour étudier ce phénomène car il est possible de cartographier différentes grandeurs physiques caractéristiques, notamment la vitesse d'écoulement [8] et la température [9].

Afin de réaliser ces expériences, nous avons construit un dispositif (fig. 5) qui s'insère dans une antenne IRM commerciale (Doty Scientific Inc.) de 15.5 cm de diamètre. Ce dispositif est composé d'une cavité centrale cylindrique en PMMA de 12 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur contenant le fluide à observer. De chaque côté de la cavité, nous avons disposé une enceinte permettant la circulation des fluides nécessaire à la régulation de la température. Des plaques en saphir assurent la conduction thermique entre la cavité et les fluides en circulation. Des thermocouples sont placés aux entrées et sorties afin de contrôler la température de ces fluides. Les matériaux ont été choisis afin de répondre aux contraintes de l'IRM : ils doivent être amagnétiques à proximité de l'imageur et non conducteurs dans la zone de détection. Les plaques en saphir ont été préalablement testées afin de vérifier qu'elles n'entraînent pas de distorsion des images à leur surface. En effet, les mesures aux parois du dispositif sont critiques si l'on souhaite quantifier correctement les transferts thermiques dans le système.



**Figure 5.** Schéma du dispositif expérimental (gauche) et disposition dans l'antenne de mesure (droite).

Le système a été testé sur un fluide newtonien afin de mettre au point les cartographies de vitesse et de température [10]. Nous avons obtenu un excellent accord entre les mesures de vitesse et de température (fig. 6). La précision des mesures de température est de l'ordre du degré. Nous avons aussi utilisé ce dispositif avec des fluides complexes tels que le xanthane [11], qui présente un caractère rhéofluidifiant. Dans les deux cas, nous avons pu observer l'apparition de structures convectives dont la forme varie avec la température. Dans le cas du glycérol, il apparaît d'abord des rouleaux aux faibles écarts de températures, puis des bifurcations ont lieu lorsque cet écart augmente. Dans le cas du xanthane, en plus de ces structures, on observe la présence de polygones lorsque l'écart de température est très faible, avant l'apparition de rouleaux.

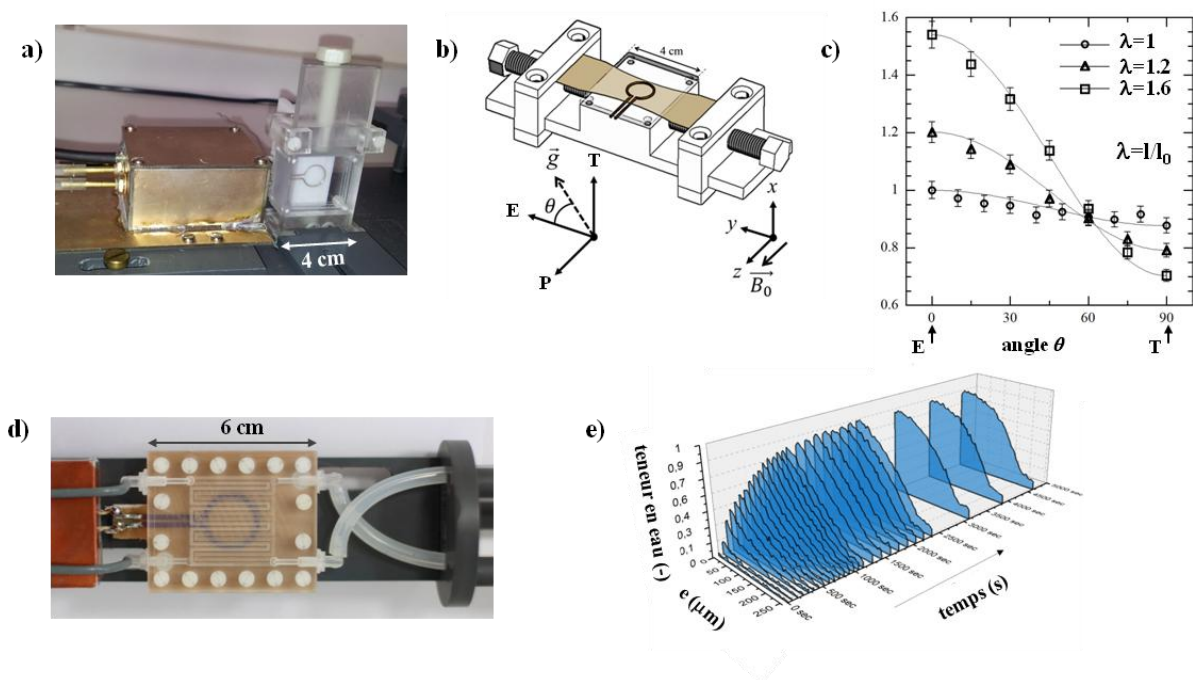


**Figure 6.** Superposition des cartes de vitesse et de température dans du glycérol pour un écart de température de 13.5 °.

Les premiers résultats obtenus avec ce dispositif sont très encourageants, et nous allons par la suite étudier des fluides plus complexes tels que des matériaux à changement de phase dans le cadre d'études sur le stockage de la chaleur.

## Diffusion de l'eau dans les membranes électrolytes pour piles à combustible.

L'eau joue un rôle crucial dans le fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Il s'agit en effet à la fois du principal produit de la conversion énergétique dans la pile et du milieu de transport ionique ( $H^+$ ) à travers la membrane électrolyte. Actuellement, les membranes à base de polymère PFSA (Perfluoro Sulfonic Acid Membranes, dont le Nafion<sup>®</sup>) sont les plus utilisées car elles présentent à la fois de bonnes propriétés de transport vis-à-vis des ions  $H^+$  et une bonne stabilité chimique et mécanique. Depuis plusieurs années, nous utilisons des méthodes RMN et IRM pour étudier le transport d'eau dans ces matériaux et comprendre en particulier les relations structure/transport [12,13] ainsi que l'influence de vieillissements sur les propriétés [14]. Le polymère Nafion étant perfluoré, il représente un bon système d'étude pour la RMN car le signal détecté provient uniquement de l'eau dans la membrane, non des chaînes polymères. La faible épaisseur des membranes (20 à 250  $\mu m$ ), par contre, représente une difficulté expérimentale et l'accès aux propriétés de l'eau dans une membrane unique passe nécessairement par le développement de bobines radiofréquences adaptées à la géométrie du système (2D). C'est le cas des spires de surface utilisées pour la mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans des membranes sous traction (fig. 7 a)) et pour l'imagerie de la teneur en eau à travers la membrane (fig. 7 d)). Ces bobines sont des circuits résonants servant ici à la fois à l'excitation du système et la réception du signal de résonance magnétique. La résistance du circuit doit être de 50  $\Omega$ , valeur de l'impédance du câble coaxial. L'inductance et la résistance sont utilisées pour réaliser l'« accord » de la sonde. Le facteur de qualité Q de la spire est lié à la sensibilité de la réception et est déterminé notamment par la longueur des impulsions radiofréquences et le temps mort.



**Figure 7.** Dispositifs expérimentaux pour la mesure du coefficient d'autodiffusion a), b), c) et de l'évolution temporelle de la teneur en eau d) et e) dans une membrane polymère électrolyte utilisée dans les piles à combustible.

Dans le cas de la mesure de l'autodiffusion de l'eau dans les membranes sous traction, la spire ( $\varnothing = 10$  mm) est positionnée sous l'échantillon étiré par deux mords coulissants (fig. 7b)). L'application d'impulsions de gradients de champ magnétique ( $g$ ) intenses le long de différents axes permet de caractériser l'anisotropie de la diffusion dans la structure contrainte. La figure 7 c) présente ainsi l'évolution du coefficient de diffusion normalisé en fonction de la direction de mesure  $\theta$  et pour

différents rapports d'étirement  $\lambda$  et montre l'accélération de la diffusion le long de la direction d'étirement E et son ralentissement dans la direction transverse T [12].

Pour réaliser l'imagerie de la teneur en eau au travers du plan d'une membrane fine avec de bonnes résolutions spatiales ( $\sim 6 \mu\text{m}/\text{point}$ ) et temporelles ( $< 1 \text{ min}/\text{profil}$ ) une spire en cuivre de diamètre 2 cm a été gravée sur un support en Teflon<sup>®</sup> (fig. 7d)) [15]. Les faces supérieures et inférieures de la membrane peuvent être mises au contact de flux d'air humides à hygrométrie contrôlée grâce à des plaques en PMMA dans lesquelles sont gravés des canaux d'alimentation en serpentin. La figure 7 e) montre l'évolution temporelle de profils de teneur en eau dans une membrane de 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur initialement sèche et soumise à  $t = 0$  à un flux d'air humide à HR  $\sim 90\%$  sur sa face supérieure (à gauche sur la figure). L'analyse de la forme des profils donne accès à l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en eau de la membrane. Cette relation peut ensuite être utilisée pour alimenter les modèles de transport des PEMFC en fonctionnement.

## Références

1. F. Mariette, S. Rodts, P. Faure, P. Moucheront, M. Musse, A. Davenel, G. Collewet, T. Lucas, *L'actualité chimique* n°364-365 (2012).
2. J. Fannir, S. Leclerc, I. Panfilov, D. Stemmelen, *Conférence ECMOR XVI, Barcelone 3-6 sept. 2018*.
3. M. Jenny, M. Ferrari, N. Gaudel, S. Kiesgen de Richter, *EPL*, 121 34003 (2018).
4. S. Rodts, F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain, P. Moucheront, *Comptes Rendus Chimie*, 7 275 (2004).
5. A. Hanlon, S. Gibbs, L. Hall, D. Haycock, W. Frith, S. Ablett, *Magnetic Resonance Imaging*, 16 953 (1998).
6. J. Raynaud, P. Moucheront, J. Baudez, F. Bertrand, J. Guilbaud, P. Coussot, *Journal of Rheology*, 46 709 (2002).
7. A. Fall, F. Bertrand, D. Hautemayou, C. Mezière, P. Moucheront, A. Lemaître, G. Ovarlez, *Physical Review Letters*. 114 098301 (2015).
8. P.T. Callaghan, *Reports on Progress in Physics*, 62, 599-670 (1999).
9. V. Rieke, K. Butts Pauly. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 27-2, 376-390 (2008).
10. S. Leclerc, C. Métivier, *Experiments in Fluids*, 59 :34 (2018).
11. M. Darbouli, C. Métivier, S. Leclerc, C. Nouar, M. Bouteera, D. Stemmelen, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 95, 742-754 (2016).
12. M. Klein, J.-C. Perrin, S. Leclerc, L. Guendouz, J. Dillet, O. Lottin, *Macromolecules* 46 23 9259 (2013).
13. A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, T. Colinard, C. Moyne, S. Leclerc, L. Guendouz, O. Lottin, *Macromolecules*, 49 19 7296 (2016).
14. M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, S. Leclerc, O. Lottin, *Journal of the Electrochemical Society*, 165 6 F3219 (2018).
15. M. Klein, J.-C. Perrin, S. Leclerc, L. Guendouz, J. Dillet, O. Lottin, *ECS Transactions*, 58 1 283 (2013).