



**HAL**  
open science

# Formulation et caractérisation chimique et rhéologique des mortiers imprimables en 3D à base de mélanges de ciments Portland et sulfoalumineux

Noura Khalil

► **To cite this version:**

Noura Khalil. Formulation et caractérisation chimique et rhéologique des mortiers imprimables en 3D à base de mélanges de ciments Portland et sulfoalumineux. Génie civil. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2018. Français. NNT : 2018MTLD0014 . tel-02900865

**HAL Id: tel-02900865**

**<https://theses.hal.science/tel-02900865>**

Submitted on 16 Jul 2020

**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.

IMT LILLE DOUAI



UNIVERSITE DE LILLE



## THESE

présentée en vue d'obtenir  
le grade de

## DOCTEUR

en

## Génie civil

par

**Noura KHALIL**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE  
DELIVRE PAR IMT LILLE DOUAI

# Formulation et caractérisation chimique et rhéologique des mortiers imprimables en 3D à base de mélanges de ciments portland et sulfoalumineux

Soutenue le 10 Décembre 2018 devant le jury d'examen :

<b>Président</b>	<b>Eric WIRQUIN, Professeur, Université d'Artois</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Arnaud PERROT, Maître de conférences HDR, Université de Bretagne Sud</b>
<b>Rapporteuse</b>	<b>Céline CAU DIT COUMES, Ingénieur de recherches HDR, CEA Marcoules</b>
<b>Membre</b>	<b>Eric WIRQUIN, Professeur, Université d'Artois</b>
<b>Membre</b>	<b>Jean-Louis GALLIAS, Professeur, Université de Cergy-Pontoise</b>
<b>Membre</b>	<b>David BULTEEL, Professeur, IMT Lille Douai</b>
<b>Membre</b>	<b>Khadija EL-CHEIKH, Docteur, Université de Gand</b>
<b>Directeur de thèse n°1</b>	<b>Georges AOUAD, Professeur associé HDR, Université de Balamand</b>
<b>Directeur de thèse n°2</b>	<b>Sébastien REMOND, Professeur, IMT Lille Douai</b>

Laboratoire d'accueil :

LGCgE Laboratoire Génie Civil en géo-Environnemental de IMT Lille Douai

Ecole Doctorale SPI 072 (Univ. Lille, Univ. Artois, ULCO, Univ. Polytech.  
Hauts de France, Centrale Lille, IMT Lille Douai)



*Be POSITIVE!!! Keep a SMILE!!! Be PATIENT!!!*

*This PhD work is offered to my Father **Hayssam**, my mother **Sahar**,  
my sister **Nawal**, my brother **Stephanos**  
and my future **K** family!*

*FAMILY is a nature masterpiece!*

♥ I LOVE YOU ETERNALLY ♥



# REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre du projet MATRICE, cofinancé par la région « Hauts de France » et l'Union européenne avec le Fonds européen de développement régional. Les matériaux ont été fournis gracieusement par les sociétés Vicat, Sika et Carrières du Boulonnais.

Pendant les 3 ans j'ai vécu à Douai le petit village du Nord de la France reconnu pour le froid. De nombreuses personnes ont contribué à me réchauffer en augmentant ma chaleur (d'hydratation ☺) par leurs supports et à me donner un comportement élastique sous les cisaillements appliqués.

Je tiens tout d'abord à remercier Celine Cau Dit Coumes et Arnaud Perrot pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je remercie beaucoup ... de me donner l'honneur de présider le jury.

Surement, je remercie Eric Wirquin, Jean-Louis Gallias, David Bulteel et Khadija El-cheikh pour être des membres de ce jury.

Ce mémoire n'aurait jamais aperçu la lumière sans Georges Aoud mon directeur de thèse et Sébastien Rémond mon co-directeur. J'apprécie beaucoup la direction de cette thèse et votre aide pour rentrer dans le monde de la recherche après mon parcours de structuriste. Votre patience est précieuse particulièrement en fin de rédaction avec mon Français :P. Sébastien un merci spécial pour les conseils que tu m'as donné concernant les entretiens de travail qui m'ont aidé énormément.

Sur le plan professionnel, j'en profite pour remercier tous les membres de ce département. Je commence par le chef du département M. Abriak, en plus tous les enseignant chercheurs qui étaient toujours une source de motivation et de joie ; Frédéric (spécialement la dernière semaine), David (le sens de l'humour), Rachid (pendant les discussions), Clair et Mahfoud (le sourire toujours sur le visage).

Je remercie aussi tous les techniciens qui trouvais les Libanaises comme une source de joie au labo avec notre esprit positif Ghislain, Damien, Johanna et Michael.

Un merci SPECIAL à Guillaume - exclu de la liste des techniciens - que considéré comme un grand frère qui m'a supporté se plaindre et pour toutes les impressions 3D en plastique qui resteront toujours chez moi.

Grands bisous à Carole et Jaja, les deux secrétaires, qui étaient toujours là pour m'aider et pour dessiner un sourire sur mon visage.

Au cours de ce travail, j'ai passé des séjours à University of Balamand au Liban avec mon directeur de thèse. J'en profite pour remercier Najib Gerjes, le Doyen du Département de Génie Civil, pour votre accueil. N'oubliant pas Katia, Nina et Richard. Spécialement, je voudrais dire un grand merci à Marianne Saba pour sa confiance en moi.

Maintenant, je passe au plan personnel.

Je commence par mon SUPPORT ETERNEL ma FAMILLE. Vous remercier en quelques phrases est très dure. Mon père Hayssam et ma mère Sahar, mon deuxième père Joseph et ma deuxième mère Geneviève ; j'espère que je vous rends fiers. Votre amour et votre support pendant toute la durée de cette thèse me donne une leçon de sacrifice des parents pour leurs enfants ♥ . Mes sœurs Nawal, Nissa\*, Marianne\* et Tatiana\* (\*mes cousines) et mon frère Stephanos vous n'avez jamais manqués d'être ma colonne vertébrale. Nawal à chaque fois que j'étais bouleversée tu me soulevais par tes conseils (strictes ☺) et surtout par « BE POSITIVE » ! Stephanos merci pour ton support surtout scientifique ; FOREVER PROUD SISTER Good Luck in your Masters in the USA ! Nissa tu étais mon BIGGEST SUPPORT quand j'avais le plus besoin d'aide. Marianne ton nom me fait penser qu'à me plaindre pour les CALORIES et ne pas avoir le temps d'aller au GYM ☺ Tatiana je n'arrive pas à croire que tu deviens une adolescente; pour moi tu resterais mon petit chouchou que j'ADORE ! Tous mes autres cousins et cousines je vous remercie et vous savez vos notre place dans mon cœur surtout ceux et celles qu'on parlait presque au quotidien : Steve, Fadi, Noura, Miriar, Fouad, Madona, Nadia et Odine. Par contre, quand je parle de famille, c'est surtout Ahlam et Charbel ! des amis de plus de 9 ans sont des frères et des sœurs ! Je sais... je comprends... je passais la moitié de mon temps au Liban avec vous mais c'est parce que vous êtes mon FAVORITE COUPLE !!!

Ensuite, M. Georges Inaty mon professeur et père qui n'arrêtait jamais de me donner des conseils, que ton âme repose en paix ! Je te remercie beaucoup !

Je tiens ensuite à remercier les personnes qui m'ont accueilli à mon arrivé et m'ont aidé à ne pas sentir le mal du pays ; Georges Aouad mon directeur de thèse, Mariam Aouad et surtout Matteo qui me remplissait le manque de tous les enfants de ma famille (même tu m'as oublié après ton départ au Liban mais je ne pourrais jamais oublier tes regards 😊). Georges et Mariam merci infiniment (parce que mes mots ne seront pas suffisants) pour le coté amical, non-professionnel et exceptionnel que j'avais la chance d'avoir.

Des parents de substitution !! je n'avais jamais pensé à cette possibilité... je suis arrivée je n'avais pas de famille en France... trois ans après j'ai deux nouveaux couples de parents ; un Libanais et un autre Français. Rania et Roy vous êtes une bénédiction et j'ai bien compris que je n'ai que le choix de revenir vers vous toujours ☺ (Sola et Ralf vous êtes inclus). Brigitte et Dominique c'est un honneur de faire votre connaissance et de toujours me traiter comme votre enfant. Bien sûr, Marie merci de nous attendre les dimanches pour se rassurer que tout va bien avec nous ! Merci à vous tous d'avoir la porte toujours ouverte pour nous accueillir !

Maya Karam ! Je ne sais pas comment te classifier... une enseignante depuis les classes primaires ? une mère ? une sœur ? une amie toujours là pour moi ? Chaque moment avec ta famille et toi est toujours apprécié pour moi !

Merci pour toutes mes collègues de soirés : Marie, Mathilde, Tristan, Philippe, Lorène et ceux du département : Iyas, Cyril, Ahmed, Océane, Fawzi, Mokran, Karim et surtout Thomas. En effet, Thomas merci pour toutes les corrections de rédactions de mail que tu m'as effectué surtout pour l'alarme déclenchée. En outre, je n'oublie pas Houda qui m'as manqué beaucoup après son départ à Nantes. Les voyages avec Reine et ma mère me manquent beaucoup ! Estelle, Marion, Nicole, Mahmoud, Bilal et Dory je vous ai promis d'un remerciement et le voilà ! Edwina j'avoue que tout ce que tu m'as appris à propos de l'expérience de la thèse est 100% correcte ! Je te merci pour tout tes conseils !

Vivre 3 ans sans les jeunes de ma famille et mes amis était la mission impossible que vous étiez là pour accomplir ! Reine (les câlins 😊), Eliane (your heart), Balsam (your funny



attitude), Adrien (coffee partner), Marc (jeux de cartes) et Joseph (sécuriste) (le groupe de Libanais Adrien inclus) je ne pourrais jamais demander des meilleurs amis ! Je voudrais envoyer un bisou à l'ORIGINAL TRIO ; Reine et Adrien je sais que c'était dure de me supporter mais merci beaucoup ! Mais je suis désolée ce cauchemar ne finira jamais ☺ !

Ensuite, Joelle Kleib - « IRREPLACEABLE » - je suis interloquée quand je cherche les mots pour te remercier. Déjà tu m'as supporté même avant mon arrivé en France. Je ne me rappelle pas d'un moment que j'ai vécu en France sans toi (quand tu étais là). Tu étais mon fantôme sur les plans scientifiques et personnels. J'ai hâte qu'« on raconte un jour nos histoires à nos enfants » : le séjour à Condorcet est inoubliable avec toute la pluie et la neige, les peurs, les surnoms qu'on s'est donné et surtout les rires jusqu'à pleurer ☺.

Pour la personne qui m'a encouragé le plus avant de commencer ma thèse, désolée j'étais toujours prise par ma thèse. Marie-Rose Grand Merci et j'espère te voir en Décembre avec ma petite nouvelle nièce qui va voler mon cœur.

Majed et Sharbil merci pour notre CONCRETE FRIENDSHIP qui ne s'est jamais arrêtés !

Si on apprécie quelqu'un, on apprécie ceux qu'il aime. Juste avant mon dernier mois de rédaction, Joelle m'a fait la connaissance d'un groupe de jeunes hommes (ses amis) qui sont devenus très rapidement un groupe que je ne peux pas m'en échapper de parler tout le temps avec ! Charbel et Tony vous êtes des frères adorables ! Charbel merci pour le chargement continue en matériels... mdr. Tony c'est vrai que tu es parfois un fun breaker mais tu es professionnel de réalisation de surprises (quand moi je les prépare ☺ ). Jihad merci pour tous les encouragements mais stp ne joue plus jamais soap soccer ! Michael, je sais tu étais jaloux à chaque fois que je passe le temps avec Joelle en France mais ça va tu auras le temps dès maintenant. Par contre, je n'arrêterai jamais d'être votre THIRD-WHEEL ! Alan mon MOTIVATION ENGINE ! Ta passion au travail m'a donné l'énergie les deux dernières semaines afin de travailler de 6h jusqu'à minuit ! Merci beaucoup !

Pamela Mattar pour la continuité après ma thèse tu étais mon STRESS KILLER. En fin, je finis par une citation que j'aime le plus et que je souhaite toujours vivre : « LIFE is a LAUGH » ! J'ai l'apparis par Pamela et Jessica Mattar qui trouvent qu'un grand sourire est la solution pour tous les problèmes.

# TABLE DES MATIERES

## Contents

REMERCIEMENTS	i
TABLE DES MATIERES	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
INTRODUCTION	1
Chapitre I Synthèse bibliographique et axes de recherche	3
I.1. L'impression 3D	3
I.1.1. Différents types d'impression 3D	3
I.1.2. Applications de l'impression 3D en construction	7
I.1.3. Avantages et opportunités apportés par l'Impression 3D	8
I.1.4. Paramètres d'impression	9
I.2. Hydratation des ciments portland et sulfoalumineux	15
I.2.1. Hydratation du Ciment Portland	15
I.2.2. Hydratation du ciment sulfoalumineux	17
I.2.3. Application des mélanges OPC/CSA	22
I.2.4. Hydratation des mélanges OPC/CSA	23
I.3. Caractérisation Rhéologique	27
I.3.1. Rhéologie et thixotropie	28
I.3.2. Seuil de cisaillement et impression 3D	37
I.4. Conclusion	39
Chapitre II Formulation et caractérisation de mortiers imprimables	41
II.1. Introduction	41
II.1. Matériaux	41
II.1.1. Ciments OPC et CSA	41
II.1.2. Sable	42
II.1.3. Superplastifiant	42
II.2. Méthodologie de formulation	42
II.2.1. Dispositif manuel d'impression 3D au laboratoire	43
II.2.2. Cahier des charges	43
II.2.3. Mesure de l'extrudabilité	44

II.2.4.	Mesure de constructibilité	46
II.2.5.	Mesure de la résistance à la compression	47
II.3.	Formulations testées	49
II.4.	Propriétés à l'état frais	51
II.4.1.	Caractérisation à l'état frais au pistolet	51
II.4.2.	Essais au Cône MBE	51
II.4.3.	Cisaillement estimé à partir du plongeur de Vicat au repos	53
II.4.4.	Enfoncement au Fall cône avec malaxage	54
II.5.	Temps de prise des mortiers OPC/CSA	56
II.6.	Effet du matériau et de la technique d'impression 3D sur les propriétés mécaniques	57
II.7.	Impression à grande échelle	59
II.7.1.	Facteurs réglés au cours de l'impression	59
II.7.2.	Progression de l'impression à grande échelle	61
	Conclusion	65
Chapitre III	Influence du dosage en CSA sur l'hydratation des liants CEMI/CSA	67
III.1.	Introduction	67
III.2.	Formulation des pâtes de ciments	67
III.3.	Cinétique d'hydratation	70
III.3.1.	Flux de chaleur d'hydratation des pâtes de ciment	70
III.3.2.	Consistance mécanique et temps de prise	78
III.4.	Identification du mécanisme réactionnel	80
III.4.1.	Arrêt d'hydratation	80
III.4.2.	Identification des hydrates par DRX	80
III.4.3.	Identification des hydrates par ATG/DTG	84
III.5.	Lien avec l'impression 3D	90
	Conclusion	90
Chapitre IV	Influence des paramètres de formulation des pâtes CEMI/CSA sur leur comportement rhéologique	93
	Introduction	93
IV.1.	Protocole expérimental	93
IV.1.1.	Descriptif du protocole de mesure	93
IV.1.2.	Justificatif du protocole de mesure	97
IV.2.	Formulation des pâtes de ciment	103

IV.3.	Effet du pourcentage de CSA _____	104
IV.3.1.	Variation du seuil de cisaillement au cours des 60 premières minutes. _____	104
IV.3.2.	Variation du seuil de cisaillement pour les premières 25 minutes _____	106
IV.3.3.	Interprétation des résultats _____	109
IV.4.	Effet du rapport eau/ciment _____	112
IV.4.1.	Variation du seuil de cisaillement dans les 60 premières minutes _____	112
IV.4.2.	Variation du seuil de cisaillement pour les premières 25 minutes _____	113
IV.4.3.	Interprétation des résultats _____	116
IV.5.	Effet du super plastifiant sur le seuil de cisaillement _____	119
IV.5.1.	Variation du seuil de cisaillement pour les premières 60 minutes _____	119
IV.5.2.	Variation du seuil de cisaillement pour les premières 25 minutes _____	122
IV.5.3.	Interprétation des résultats _____	125
	Conclusion _____	126
	CONCLUSION _____	128
	PERSPECTIVES _____	132
	REFERENCES _____	134
	Annexe A – Fiche technique du CSA _____	144
	Annexe B – Fiche technique du CEM I _____	146
	Annexe C – Fiche technique du superplastifiant _____	148
	ABSTRAT / RESUME _____	1



# LISTE DES FIGURES

Figure 0-1. Différents modules et contributeurs au projet MATRICE _____	1
Figure I-1. Différents types de prototypage rapide (Feng et al., 2015) _____	4
Figure I-2. Réalisations en impression 3D (figure a-g (Bos et al., 2016)) (figure h (xtreee.eu/projects/)) _____	8
Figure I-3. Relation entre les paramètres de l'impression 3D (Wolfs, 2015) _____	11
Figure I-4. Différence entre le type des matériaux imprimés (Bos et al., 2016) _____	12
Figure I-5. Différentes modes de déposition des couches (Bos et al., 2016) _____	12
Figure I-6 . Produit d'hydratation du ciment Portland _____	15
Figure I-7. Chaleur d'hydratation et hydrates d'un ciment Portland (Boivin, 1999) _____	16
Figure I-9. Hydratation de la ye'elimite en fonction du taux de gypse (Winnefeld and Barlag, 2010) _____	22
Figure I-10. Effet de l'ajout du gypse sur les produits d'hydratation du clinker CSA (Glasser and Zhang, 2001) _____	22
Figure I-11. Effet du pourcentage de CSA sur la formation des hydrates durant les 7 premiers jours (Chaunsali, 2015) _____	24
Figure I-12. Effet du pourcentage en CSA sur la porosité des mélanges OPC/CSA (Chaunsali, 2015) _____	27
Figure I-13. Schématisation de l'écoulement laminaire de cisaillement d'un fluide _____	29
Figure I-14. Schématisation des courbes d'écoulement pour les différents comportements rhéologiques (Nguyen, 2007) _____	30
Figure I-15. Schéma du comportement thixotrope (Barnes, 1997) _____	31
Figure I-16. Evolution de la structuration d'une pâte de ciment au cours du temps (Roussel et al., 2012) _____	32
Figure I-17. Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation (Roussel et al., 2012) _____	33
Figure I-18. Evolution des contraintes de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour un cisaillement entre a) 0 et 15% et b) entre 0 et 0.4%(Roussel et al., 2012) _____	34
Figure I-19. Comparaison de l'évolution du seuil de cisaillement entre le modèle de Roussel et celui de Perrot (Perrot, Rangedard and Pierre, 2016) _____	35
Figure I-20. Evolution du seuil de cisaillement au cours du temps d'une pâte de ciment OPC (Roussel et al., 2012) _____	35
Figure I-21. Exemple de l'évolution du seuil de cisaillement au cours du temps à l'aide d'un rhéomètre à béton BTRheom (Ovarlez and Roussel, 2006) _____	36
Figure I-22. Paramètres utilisés pour maîtriser le processus d'impression (Wangler et al., 2016) _____	38
Figure I-23. Evolution des hauteurs des structures imprimées au cours du temps (Wangler et al., 2016) _____	38
Figure II-1. Courbe granulométrique du sable _____	42
Figure II-2. Pistolet utilisé pour l'impression 3D manuelle _____	43
Figure II-3. Blocage de la buse à cause du durcissement du mortier _____	45
Figure II-4. Exemple d'un matériau trop fluide _____	45

Figure II-5. a) mortier trop fluide et considéré comme non constructible b) mortier constructible permettant la superposition d'une dizaine de couches_____	46
Figure II-6. a) Effondrement d'un mortier constructible (environ 8 couches) en raison d'une instabilité de structure et b) construction « manuelle » d'une pièce de plus de trente couches avec l'encre rapide développée dans la thèse _____	47
Figure II-7. Développement de spécimens 4x4x16cm imprimés pour les essais mécaniques____	48
Figure II-8. Schématisation du cahier des charges_____	49
Figure II-9. Schématisation du cône MBE et de l'affaissement « d » _____	52
Figure II-10. Cône MBE test réalisé sur le mortier 93/7 en laissant le mortier au repos à 20, 30, 45 et 60 minutes respectivement _____	52
Figure II-11. Seuil de cisaillement de M100/0 et M93/7 _____	54
Figure II-12. Résultats du Fall cône M100/0 et M93/7_____	55
Figure II-13. Début et fin de prise avec l'aiguille de Vicat pour M100/0 et M93/7 _____	57
Figure II-14. Résistance à la compression de M100/0, M100/0-P, M93/7 et M93/7-P _____	58
Figure II-15. Malaxeur pour les impressions à grande échelle_____	61
Figure II-16. Impression manuelle à grande échelle pour vérifier l'extrusion et la constructibilité des motifs_____	62
Figure II-17. Détermination de la largeur des cordons _____	62
Figure II-18. Défaillance à cause de la non stabilité de la structure _____	63
Figure II-19. Premières réalisations avec le robot avec des cordons non réguliers_____	63
Figure II-20. Amélioration de l'aspect des couches imprimées avec le robot _____	64
Figure II-21. Robot développé par Polytech Lille pour réaliser des impressions à grande échelle (restitution MATRICE)_____	64
Figure II-22. Impressions réalisées avec un ciment blanc (en haut à gauche) avec de l'encre rapide (en haut à droite) _____	65
Figure III-1. Accélération de l'hydratation de P100/0 _____	71
Figure III-2. Accélération de l'hydratation de P0/100 _____	71
Figure III-3. Accélération de l'hydratation de P93/7 _____	71
Figure III-4. Flux de chaleur des 3 pâtes de ciment P100/0, P93/7 et P0/100 au cours des 48 premières heures _____	72
Figure III-5. Evolution des flux de chaleur des différentes pâtes de ciment durant les 2 premières heures_____	73
Figure III-6. Evolution du flux de chaleur cumulé des pâtes de ciments durant les 2 premières heures_____	74
Figure III-7. Evolution du flux de chaleur cumulé en fonction du pourcentage de CSA durant les 2 premières heures _____	74
Figure III-8. Effet du rapport E/C sur le flux de chaleur cumulé des pâtes P100/0 et P93/7 pendant la première heure_____	75
Figure III-9. Flux de chaleur des mélanges P100/0 avec et sans SP _____	77
Figure III-10. Flux de chaleur des mélanges P0/100 avec et sans SP _____	77
Figure III-11. Flux de chaleur des mélanges P93/7 avec et sans SP _____	78
Figure III-12. Enfoncements pour déterminer le temps de prise initial et final avec le test de Vicat pour les pâtes de ciments P93/7 et P100/0 _____	79

Figure III-13. Diagrammes DRX de P100/0 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours (E : Ettringite, G : Gypse, BR : Brownmillerite, C <sub>3</sub> S : Silicate tricalcique, C <sub>2</sub> S : Silicate bicalcique, P : Portlandite)	81
Figure III-14. Diagrammes DRX de P93/7 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours (E : Ettringite, G : Gypse, BR : Brownmillerite, C <sub>3</sub> S : Silicate de Calcium, P : Portlandite, Y : Ye'elimite)	81
Figure III-15. Diagrammes DRX de P0/100 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours (E : Ettringite, G : Gypse, Y : Ye'elimite, A : Anhydrite, C <sub>2</sub> S : Silicate bicalcique Pe : Perovskite)	82
Figure III-16. DTG de P100/0 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7, 28 et 60 jours	86
Figure III-17. DTG de P93/7 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7, 28 et 60 jours	87
Figure III-18. DTG de P0/100 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7, 28 et 60 jours	88
Figure III-19. ATG et DTG du pic d'Ettringite de P100/0, P93/7 et P0/100 à 20 minutes (trait plein DTG trait pointillé ATG)	89
Figure IV-1. Schéma de la cellule plan-plan du rhéomètre ; a. éléments et outils utilisés b. éléments assemblés c. cellule en fonctionnement	94
Figure IV-2. Schéma de la protection de la cellule du rhéomètre	96
Figure IV-3. Effet de la couverture sur l'évolution du seuil de cisaillement au cours du temps (mélange P100/0 répété 2 fois pour chacun des deux essais)	97
Figure IV-4. Effet des surfaces rugueuses sur l'évolution du seuil de cisaillement (mélange P100/0 répété 2 fois pour chacun des deux essais)	98
Figure IV-5. La cellule du rhéomètre a) sans utilisation de SR b) après le début de l'essai au bout de 10 minutes	99
Figure IV-6. Diagrammes des contraintes de cisaillement de P100/0 et P93/7 en fonction du temps à différents intervalles (à noter que les périodes de repos sont rétrécies entre deux mesures consécutives)	100
Figure IV-7. Plateaux de la variation des seuils au cours du temps de deux exemples de mélanges	101
Figure IV-8. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment CEMI/CSA pour E/C=0.5 durant la première heure	105
Figure IV-9 . Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment CEMI/CSA pour E/C=0.5 durant la première heure et comparaison avec le model exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)	106
Figure IV-10. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment CEMI/CSA pour E/C=0,5 durant les premières 1500 secondes et comparaison avec le model exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)	107
Figure IV-11. Evolution du seuil de cisaillement en fonction du dosage en CSA pour E/C=0,5 pour les premières 1500 secondes et comparaison avec le model linéaire de Roussel (Roussel, 2006)	108
Figure IV-12. Augmentation de Athix en fonction du pourcentage de CSA	111
Figure IV-13. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment P100/0 pour différents E/C durant la première heure	113
Figure IV-14. Effet du rapport E/C sur l'évolution du seuil de cisaillement de P93/7 pendant la première heure	113



Figure IV-15. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment P100/0 pour différents E/C durant les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)	114
Figure IV-16. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment P93/7 pour différents E/C durant les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)	115
Figure IV-17. Evolution du seuil de cisaillement pour les pâtes de ciments P100/0 pour différents E/C pour les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle linéaire de Roussel (Roussel, 2006)	116
Figure IV-18. Evolution du seuil de cisaillement pour les pâtes de ciments P93/7 pour différents E/C pour les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle linéaire de Roussel (Roussel, 2006)	116
Figure IV-19. Evolution linéaire du Athix en fonction du E/C pendant les 1500 premières secondes pour P100/0 et P93/7	119
Figure IV-20. Seuil de cisaillement de P100/0 pour différents dosages en SP avec E/C=0.35 pour la première heure	120
Figure IV-21. Seuil de cisaillement de P93/7 pour différents dosages en SP pour E/C=0.35 pour la première heure	120
Figure IV-22. Les plans du rhéomètre a) à la fin de l'essai sans SP b) à la fin de l'essai en utilisant du SP	121
Figure IV-23. Effet du dosage en SP sur P100/0 pour E/C=0.35 pendant les premières 25 minutes et comparaison à l'équation exponentielle (Perrot et al., 2015)	122
Figure IV-24. Effet du dosage en SP sur P93/7 pour E/C=0.35 pendant les premières 25 minutes et comparaison à l'équation exponentielle (Perrot et al., 2015)	123
Figure IV-25. Evolution du seuil de cisaillement de P100/0 en fonction du pourcentage de SP pour E/C=0.35 et comparaison avec le model linéaire de Roussel (Roussel, 2006)	124
Figure IV-26. Evolution du seuil de cisaillement de P93/7 en fonction du pourcentage en SP pour E/C=0.35 et comparaison avec le modèle linéaire de Roussel (Roussel, 2006)	124

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Détails concernant les technologies d'impression 3D utilisées en construction (Wu, Wang and Wang, 2016)	5
Tableau I.2. Procédures utilisées dans les différentes méthodes d'impression 3D de matériaux cimentaires (Lim et al., 2012)	6
Tableau I.3. Opportunités technologiques de la production additive, d'après (Weller et al., 2015)	9
Tableau I.4. Conditions des mélanges imprimables et des procédés d'impression d'après (Bos et al., 2016)	10
Tableau I.5. Caractéristiques des matériaux utilisés en impression 3D dans la littérature	14
Tableau I.6. Comparaison des propriétés de l'OPC et du CSA (Traduit de Juenger et al., 2011)	18
Tableau I.7. Compositions minéralogiques d'un ciment portland et d'un ciment sulfoalumineux (Taylor, 1997; Odler, 2000; Gartner and Guanshu, 2006; Zhou et al., 2006)	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau I.8. Consommation d'eau et d'anhydrite et production d'ettringite à partir d'une mole de ye'elimité avec et sans chaux (Trauchessec, 2013)	26
Tableau I.9. Equations des différents modèles rhéologiques	30
Tableau II.1. Compositions chimiques du CEM I et du CSA	41
Tableau II.2. Compositions minéralogiques et principales caractéristiques du CEM I et du CSA	41
Tableau II.3. Compositions des mélanges de M100/0 et M93/7	50
Tableau II.4. Résultats de pénétration du test de Fall cône	56
Tableau III.1. Dénominations des pâtes de ciments utilisées dans ce chapitre	68
Tableau III.2. Phases identifiées en DRX dans chaque pâte de ciment à chaque échéance	83
Tableau III.3. Les principales pertes de masse de chaque pâte de ciment P100/0, P93/7 et P0/100 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7, 28 et 60 jours	85
Tableau IV.1. Dénominations de pâtes de ciments utilisées pour l'étude rhéologique	104
Tableau IV.2. Valeurs de Athix et R <sup>2</sup> des pâtes de ciment pour les différents pourcentages de OPC/CSA pendant les première 1500 secondes et la première heure	110
Tableau IV.3. Taux de structuration des BAP (Roussel, 2006)	111
Tableau IV.4. Valeurs de Athix et R <sup>2</sup> des pâtes de ciment pour les différents rapports E/C pendant les première 1500 secondes	117
Tableau IV.5. Effet du E/C sur l'évolution du Athix et sur la chaleur d'hydratation de P100/0 et P93/7	118
Tableau IV.6. Coefficient de structuration Athix et R <sup>2</sup> des différents dosages en SP pour les mélanges P100/0 (25minutes) et P93/7 (15minutes)	125



# INTRODUCTION

Ce doctorat a été réalisé dans le cadre du projet MATRICE, financé par la région Hauts-de-France et le fonds Feder et piloté par l'IMT Lille Douai en coordination avec l'ENSAPL. Huit institutions d'enseignement supérieur et de recherche de la région Hauts de France se sont ainsi réunies sur deux ans afin de délivrer une preuve de concept de l'application de la fabrication additive au domaine de la construction. Le travail était divisé en quatre modules de travail techniques et un cinquième était destiné à la diffusion des résultats. Ces modules et leurs contributeurs sont présentés dans la Figure 0-1.

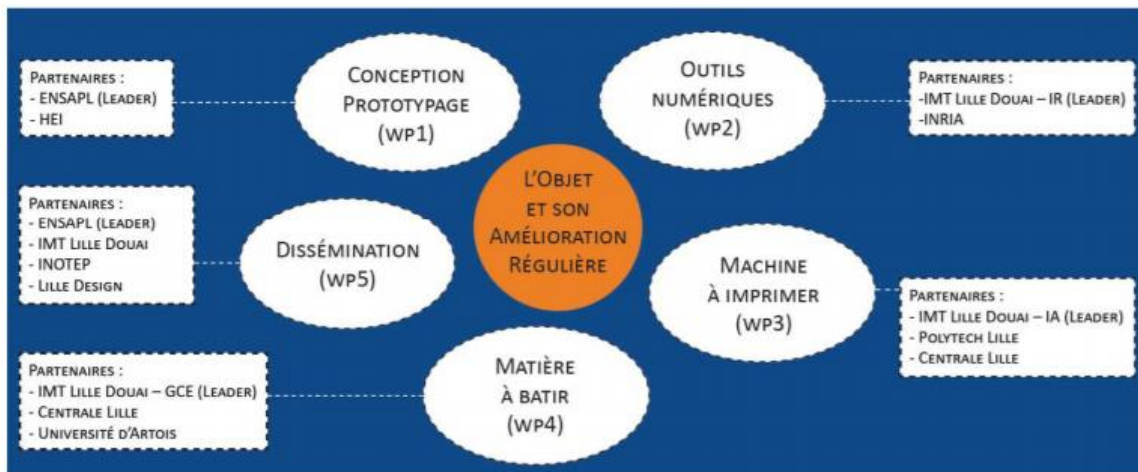


Figure 0-1. Différents modules et contributeurs au projet MATRICE

IMT Lille Douai - Département Génie Civil et Environnemental était responsable du module de travail sur la matière à bâtir. Dans ce projet, deux types de matériaux à base de ciment et de la terre ont été développés. Ce travail de thèse a porté sur les matériaux à base cimentaires, il avait pour principaux objectifs de :

- Formuler des mortiers cimentaires imprimables à partir d'une imprimante 3D
- Développer une méthodologie de formulation de ces mortiers pour adapter les formulations aux exigences d'impression et/ou au type de matériau utilisé.

Une étude bibliographique est présentée dans le premier chapitre. D'abord, les différents types d'impression 3D, quelques applications, les avantages et l'influence de divers paramètres d'impression sont présentés. Afin de pouvoir imprimer, des changements du

comportement rhéologique des matériaux sont requis et peuvent nécessiter l'utilisation de nouveaux liants. Ainsi, les réactions d'hydratation des ciment Portland (CEM I) et Sulfoalumineux (CSA) (utilisés pour le développement des matériaux imprimables dans la suite de la thèse) sont présentées dans la deuxième partie. Finalement, l'évolution du comportement rhéologique des pâtes de ciment est étudiée dans la dernière partie ainsi que son effet sur l'impression 3D.

Le deuxième chapitre décrit tout d'abord les matériaux utilisés et la méthodologie de formulation suivie au cours de ce travail. Les mortiers formulés sont ensuite présentés et caractérisés aux états frais et durci. Enfin, des exemples de réalisations imprimées dans le cadre du projet MATRICE à partir des matériaux formulés sont illustrés ainsi que les conclusions et les difficultés rencontrées à grande échelle. Afin de formuler des mortiers imprimables, une solution basée sur le mélange de petites quantités de ciment sulfoalumineux incorporées dans du ciment Portland a été testée et s'est révélée très pertinente. Ces mélanges permettent une modification de la cinétique de prise et du comportement rhéologique du matériau à l'état frais. Une étude détaillée des comportements chimique et rhéologique des mélanges CEM I / CSA a ainsi été menée.

Le chapitre 3 s'intéresse à la caractérisation chimique des pâtes de ciments en étudiant la chaleur d'hydratation des mélanges CEM I/CSA. En outre, après différents arrêts d'hydratation, les phases sont identifiées en DRX et ATG afin de mieux comprendre le comportement des pâtes de ciment des mortiers imprimables à base de ces mélanges.

Les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment sont présentées dans le chapitre 4.

L'évolution de la thixotropie en fonction des différents composants de la pâte de ciment est étudiée.

Finalement une conclusion générale des résultats de la thèse est présentée et des perspectives de recherche sont dégagées.

# **Chapitre I Synthèse bibliographique et axes de recherche**

## **I.1. L'impression 3D**

### **I.1.1. Différents types d'impression 3D**

L'impression 3D (ou 3D printing, 3DP) est définie par l'ASTM comme un processus de fabrication additive (ou additive manufacturing, AM) consistant à « assembler des matériaux pour fabriquer des objets à partir de données de modèles 3D, généralement couche après couche » (American Society for Testing and Materials (ASTM), 2013). C'est donc un processus automatisé consistant à réaliser des objets conçus en 3D avec un logiciel de CAO, en les imprimant couches par couches, de bas en haut.

En 1983, l'idée de l'impression 3D à l'aide de la lumière UV est née menant à l'invention de la stéréolithographie avec Charles W. Hull (Kietzmann et al., 2015; Hager et al., 2016). Ce fut la première technique de construction reproductible d'objets à haute précision. Cette technique s'est ensuite propagée rapidement vers d'autres domaines d'application (Hager et al., 2016).

De nombreuses méthodes d'impression 3D ont été développées depuis pour plusieurs types de matériaux (Vardhan et al., 2013) tels que les métaux (Allen and Sachs, 2000), les céramiques (Ohji et al., 2017) et les polymères (Schwaiger et al., 2013). Par exemple, l'impression 3D a connu un développement remarquable dans les industries aéronautique, médicale et alimentaire (Schwaiger et al., 2013; Feng et al., 2015; Ohji et al., 2017). Dans ces secteurs, elle a permis de développer le prototypage rapide. La Figure I-1 présente différents types de prototypage rapide (Feng et al., 2015).

Trois grands types de prototypage rapide sont définis ; 'additive', 'additive/subtractive' et 'subtractive'. Le premier consiste de déposer des couches par extrusion à travers une buse d'impression (Labonnote et al., 2016). Le troisième consiste à enlever la matière excédentaire à partir d'un bloc monolithique (Buswell et al., 2007; Wolfs, 2015). Le second

est une combinaison des deux méthodes précédentes en imprimant par la première méthode et éliminant l'excès par la troisième (Du et al., 2016).

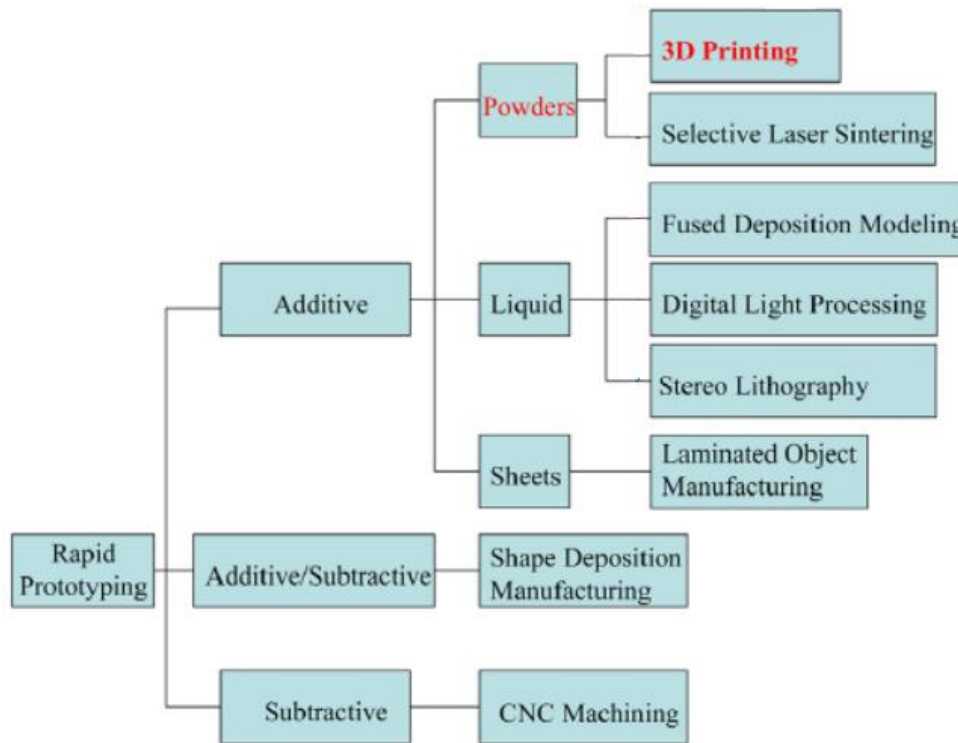


Figure I-1. Différents types de prototypage rapide (Feng et al., 2015)

L'impression 3D dont il est question dans cette thèse est une technique de fabrication additive, quelques méthodes spécifiques de cette technique sont expliquées ci-dessous.

Le Tableau I-1 présente des principales techniques d'impression 3D d'après (Wu *et al.*, 2016).

La toute première technique est la stéréo lithographie qui a déjà été présentée précédemment.

Le dépôt de fil fondu ou « fused deposition modeling » (FDM) est la deuxième méthode d'impression 3D (Kietzmann et al., 2015) inventée suite à la stéréo lithographie. Cette technique utilise une buse à double tête ; l'une contenant le matériau à imprimer et l'autre un matériau support qui est enlevé en fin d'impression (Allen and Sachs, 2000). La buse est munie d'un dispositif de chauffage permettant la fusion de matériaux thermoplastiques qui sont ensuite extrudés (Gans et al., 2004).

L'impression sur lit de poudre ou « inkjet powder printing » permet l'impression de couches en 2D en ajoutant une couche de poudre sur la couche déjà imprimée. Un liant est injecté sur les zones qui doivent être solidifiées. Une fois que toutes les couches sont déposées, l'objet réalisé est soumis à un traitement thermique et la poudre non liée est récupérée (Sachs et al., 1990) .

Une autre méthode d'impression 3D, par Frittage de Poudre ou « Selective laser sintering » (SLS) dans laquelle un laser fait fondre une poudre pour créer des objets (Hager et al., 2016) a ensuite été développée.

**Tableau I.1. Détails concernant les technologies d'impression 3D utilisées en construction (Wu, Wang and Wang, 2016)**

3-D printing technologies	Components	The printing process	Cost index <sup>1</sup>	Printing time index <sup>2</sup>	Smallest feature <sup>3</sup> (µm)	Printing materials
Stereolithography	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A perforated platform</li> <li>• A container of a liquid UV-curable polymer</li> <li>• A UV laser</li> </ul>	Using a beam of UV laser to harden the liquid polymer and lower the platform to create multiple layers.	200–400	100–120	1–366	Liquid photosensitive resins
Fused deposition modeling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A printer head</li> <li>• Printing material</li> <li>• Support material</li> </ul>	Printing material is fed to the printer head to deposit the material to the layers.	100	100	260–700	Acrylonitrile butadiene styrene (ABS); Elastomer; Wax; Metal
Inkjet powder printing	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A printer head</li> <li>• Printing material in the powder form</li> <li>• Binder</li> <li>• An oven</li> </ul>	Printing material in the powder form is deposited. Binder is then sprayed, heated and dried. The product will be cured in an oven when completed.	40–80	20	350–500	Polymers; metal
Selective laser sintering and selective heating sintering	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Focused laser beam</li> <li>• Printing material in the powder form</li> </ul>	Printing material in the powder form is deposited. It is then consolidated using a focused laser beam. The process is repeated from layer to layer.	200–400	100–120	45–100	Nylon based materials; rapid steel; sand form
Contour crafting	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A gantry system</li> <li>• A nozzle</li> <li>• Printing material</li> <li>• Trowels</li> </ul>	Printing material is extruded from the nozzle and then troweled. The gantry system is computer controlled and moves with the nozzle.	N/A	4 mins/m <sup>2</sup>	N/A	Ceramics materials; concrete

Trois grands types de fabrication additive de matériaux cimentaires ressortent dans la littérature (Lim *et al.*, 2012; Gosselin *et al.*, 2016) (Tableau I.2).

Les matériaux cimentaires n'étaient pas considérés dans le domaine de l'impression 3D avant Pegna (Pegna, 1997) qui a réalisé les premiers essais de fabrication additive.

Le « Contour Crafting » est un type de fabrication additive dans lequel une buse portée par un portique se déplace sur deux voies parallèles et peut imprimer des structures complètes (Khoshnevis, 2004). Des éléments de mur de 2 m x 13,5 cm ont ainsi été imprimés avec une vitesse d'un mètre carré par heure (Lim et al., 2012; Zhang and Khoshnevis, 2013). En revanche, cette technique présente de faibles liaisons entre les couches dues aux faibles propriétés mécaniques du matériau utilisé (Le et al., 2012).



À l'Université de Loughborough, une technique similaire au « Contour crafting » et nommée « Concrete Printing » a été développée (Lim et al., 2012). Une plus grande liberté d'impression 3D est permise, grâce à la finesse des couches déposées. Ainsi, les géométries internes et externes des éléments imprimés sont mieux contrôlées, le finissage final dépendant étroitement de l'épaisseur des couches. Des murs de 2x0,9x0,8 m avec une vitesse de 20 minutes/couche ont été réalisés (Walter, 2008).

Dans le projet « D-shape » développé par Enrico Dini, des couches de sables sont tout d'abord mises en place et compactées, ensuite la tête d'impression portée par un portique dépose un agent de liaison sur le sable aux endroits où le matériau doit être solidifié pour créer des objets. Ensuite, on dépose une nouvelle couche de sable et on recommence afin de produire l'objet final (Lim et al., 2012). Cette technique est très similaire à l'impression sur lit de poudre décrite précédemment (Tableau 1).

**Tableau 1.2. Procédures utilisées dans les différentes méthodes d'impression 3D de matériaux cimentaires (Lim et al., 2012)**

	Pegna [14]	Contour Crafting	Concrete Printing	D-Shape
Process	3D Printing	Extrusion	Extrusion	3D Printing
Use of mould	No	Yes (Becomes a part of component)	No	No
Build material	Sand	• Mortar mixture for mould • Cementitious material for build	In-house Printable Concrete	Granular material (sand / stone powder) Chorline-based liquid
Binder	Portland cement (activated by water)	None (Wet material extrusion and backfilling)	None (Wet material extrusion)	
Nozzle diameter	1 mm	15 mm	9–20 mm	0.15 mm
Nozzle number	unknown	1	1	6 300
Layer thickness	unknown	13 mm [21]	6– 25 mm	4–6 mm
Reinforcement	No	Yes	Yes	No
Mechanical properties	Tested with zero degree (0°) of layer orientation, which means the force was given from the top of the printed surface			
Compressive strength	28.30 MPa	unknown	100 110 MPa	235 242 MPa
Flexural strength	14.52 MPa	unknown	12–13 MPa	14–19 MPa
Print size	>1 m dimension	>1 m dimension	>1 m dimension	>1 md dimension
Pre / Post processing	• Removal of unused material	• Reinforcement per 125 mm vertically • Backfill the mould with a cementitious material per 125 mm height	• Reinforcement after printing	• Compression of the powder for next layer by a roller with light pressure prior to the deposition • Removal of unused material
Pros	• First attempt for freeform construction	• Smooth surface by trowel	• High strengths • Minimum printing process; deposition & reinforcement	• High strengths
Cons	• Massive material placement • Removal of unused material	• Extra process (moulding) • Weak bonding between batches due to segmented backfilling batches by one hour interval	• Limited printing dimension by the printing frame, 5.4 m (L) × 4.4 m (W) × 5.4 m (H)	• Slow process • Rough surface • Limited printing dimension by the printing frame • Massive material placement • Removal of unused material

### **I.1.2. Applications de l'impression 3D en construction**

L'impression 3D appliquée à la construction a déjà été utilisée dans certains pays. Ci-dessous, quelques exemples emblématiques de réalisations en impression 3D (illustré dans la Figure I-2):

- a) Children's Castle, Minnesota, États-Unis, achevé en août 2014, par Total Kustom (Totalkustom.com 2016b).
- b) Série de 10 maisons, à Suzhou, Chine, par Winsun, 2014 (Wu *et al.*, 2016).
- c) Maisons réalisées par une imprimante 3D géante KamerMaker, par Dus Architects, une société de design hollandaise (3dprintcanalhouse.com, 2014)
- d) Villa de 1100 m<sup>2</sup>, à Suzhou, en Chine, par Winsun, achevée début 2015.
- e) Immeuble de cinq étages à Suzhou, en Chine, achevé en janvier 2015 par Winsun (Cnet.com 2016b).
- f) Intérieur d'une suite d'hôtel mesurant 12,5 × 10,5 × 4 m, aux Philippines, achevée le 20 septembre 2015, par Total Kustom (Totalkustom.com 2016a).
- g) Maison de deux étages en Chine de 400 m<sup>2</sup>, construite par Hua Shang Tengda à Beijing en 2016 (3dprint.-com 2016b).
- h) Poteau et collecteur d'eau pluviales par XtreeE (xtreee.eu/projects/, 2017).

Les photos des réalisations ne présentent que le travail final et les détails concernant la méthode d'impression et les matériaux utilisés ne sont généralement pas fournis.

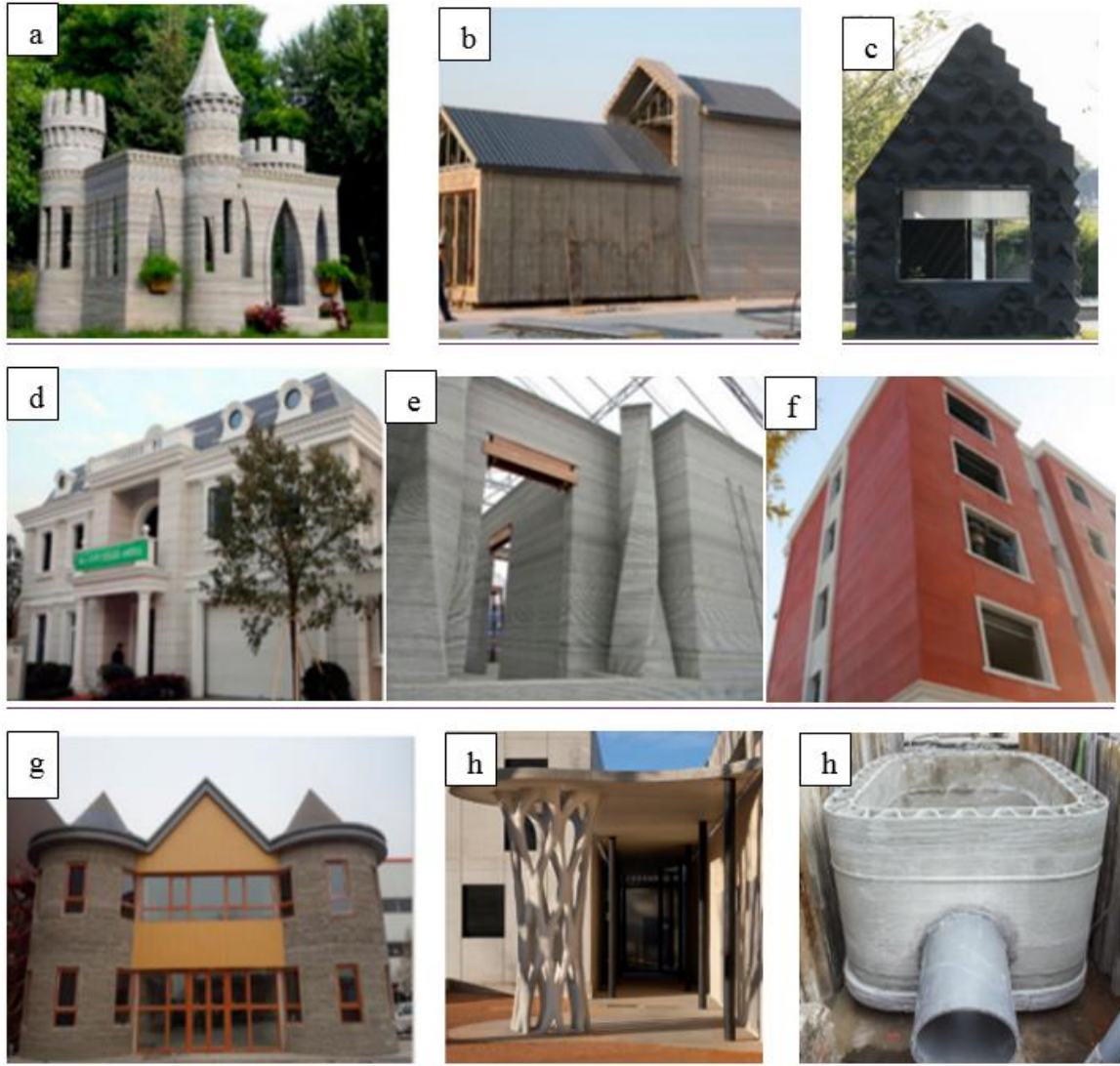


Figure I-2. Réalisations en impression 3D (figure a-g (Bos et al., 2016)) (figure h ([xtreee.eu/projects/](http://xtreee.eu/projects/)))

### **I.1.3. Avantages et opportunités apportés par l'Impression 3D**

La fabrication additive a lancé une nouvelle révolution industrielle. En construction, cette méthode est également appelée « Freeform construction » (Buswell et al., 2007; Lim et al., 2009).

L'impression 3D présente des caractéristiques technologiques ouvrant de nouvelles opportunités par rapport à la construction traditionnelle (Figure I-3). Elle vise à briser les limites des architectes en ce qui concerne les formes complexes qu'ils peuvent construire

(Berman, 2012; Lloret et al., 2015; Gosselin et al., 2016). L'impression 3D pourrait réduire les besoins en travail d'assemblage en limitant la construction de formes complexes à un processus en une seule étape (Barbosa and Carvalho, 2013). La main-d'œuvre et les risques pourraient également être réduits et la procédure de construction facilitée (Weller, Kleer and Piller, 2015). De plus, elle permettrait une production souple et peu coûteuse en réduisant l'utilisation d'outils et de moules (Khoshnevis, 2004; Weller et al., 2015; Bos et al., 2016). Les moules, en particulier ceux de formes complexes à usage unique (Gosselin et al., 2016), représentent en effet 35 à 60% du coût total des pièces fabriquées (Johnston, 2008).

---

#### **Opportunities**

---

- + Direct digital manufacturing of 3D product designs without the need for tools or molds
  - + Change of product designs without cost penalty in manufacturing
  - + Increase of design complexity (e.g., lightweight designs or integrated cooling chambers) without cost penalty in manufacturing
  - + High manufacturing flexibility: objects can be produced in any random order without cost penalty
  - + Production of functionally integrated designs in one-step
  - + Less scrap and fewer raw materials required
- 

Tableau I.3. Opportunités technologiques de la production additive, d'après (Weller et al., 2015)

### ***1.1.4. Paramètres d'impression***

Les filaments imprimés doivent satisfaire à un cahier des charges exigeant. Ils doivent tout d'abord être suffisamment fluides pour pouvoir sortir à travers la buse de l'imprimante sans blocages. Ensuite, les couches déposées doivent conserver leurs formes au cours de l'impression et ne pas s'affaisser sous le poids des couches supérieures pour assurer la stabilité de la structure imprimée. Ces deux exigences doivent être satisfaites tout en conservant une résistance à la compression suffisante. La première condition, appelée « extrudabilité », conditionne la maniabilité initiale du matériau. La seconde condition, appelée « aptitude à la construction », est liée au temps d'ouvrabilité du matériau imprimé.

Une illustration de la relation entre le processus d'impression et le matériau est présentée dans le tableau I.4 (Bos et al., 2016). Par exemple, la densité du matériau imprimé affecte les paramètres d'impression comme la pression et la vitesse d'impression. De même, l'âge du matériau et son temps de prise exigent l'utilisation de plusieurs gâchées résultant en une discontinuité de malaxage et de dépôt des couches. Comme les réactions du ciment sont exothermiques, le comportement à l'état frais du mélange est également influencé par les conditions environnementales.

**Tableau I.4. Conditions des mélanges imprimables et des procédés d'impression d'après (Bos et al., 2016)**

<b>Conditions</b>	<b>Process parameters</b>
<b>concrete age</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Non continuous mixing resulting in varied concrete age in the system</li> <li>-Non continuous printing influencing the age of the filament upon leaving the nozzle head</li> <li>-Stagnation: non possible to delay setting by continuous mixing</li> </ul>
<b>Mix temperature</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Environmental conditions and start temperature of the system</li> <li>-Friction in the system</li> <li>-Heat conductivity of the system</li> <li>-setting reaction itself (exothermal)</li> </ul>
<b>Density of printed material</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Compaction</li> <li>-Pressure (pump, section dimensions of subsequent parts, no slump concrete requiring a high pump pressure to move through the system)</li> <li>-Linear nozzle speed</li> </ul>
<b>Water/cement ratio</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Machine setting in mixer-pimp</li> </ul>

D'après Wolfs (Wolfs, 2015), la relation entre la forme à imprimer, le matériau cimentaire et les forces appliquées sur le produit imprimé n'est pas encore maîtrisée, un changement au niveau du matériau pouvant nécessiter des changements au niveau des paramètres de pilotage de l'imprimante. La Figure I-3 montre cette relation entre ces différents facteurs. L'impression est donc encore gérée de façon très empirique et itérative, en faisant des essais et des corrections successives pour converger vers des paramètres d'impression adéquats.

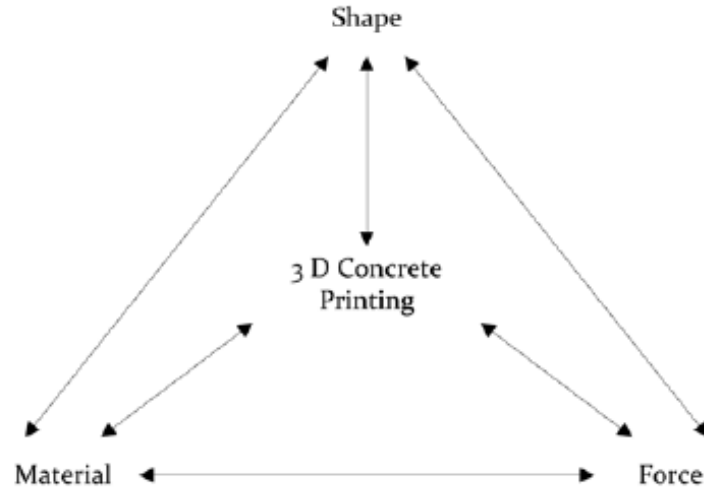


Figure I-3. Relation entre les paramètres de l'impression 3D (Wolfs, 2015)

### I.1.4.1. Blocages lors de l'extrusion

La géométrie du cordon déposé dépend étroitement des dimensions de la buse utilisée. Toutefois, pour une buse particulière, les matériaux utilisés doivent être formulés de manière à éviter les blocages lors de l'extrusion.

Dans l'étude de Maleab *et al.*, les granulats utilisés ont une dimension maximale de 2 mm ( $D_{\max}=2$  mm) et l'imprimante 3D a une buse de 2 cm de diamètre, (Malaeb et al., 2015). Une ouverture de buse de 40×10 mm avec un  $D_{\max}$  de 1mm à Eindhoven University of Technology (TU/e) (Bos et al., 2016). Des mortiers de  $D_{\max}=2$ mm en utilisant une buse circulaire de 15mm de diamètre en Contour Crafting pour obtenir une épaisseur de couche de 13 mm (Hwang and Khoshnevis, 2004). L'utilisation de buses circulaires de diamètre compris entre 6 et 20 mm permet d'imprimer des couches d'épaisseur comprise entre 6 et 25mm (Lim *et al.*, 2012). Le et al. ont utilisé un procédé d'impression contrôlé numériquement avec une buse de 9 mm ( $D_{\max}=2$  mm) (Khoshnevis, 2004; Johnston, 2008).

### I.1.4.2. Impression des couches

#### a. Stabilité

La stabilité des couches imprimées de l'élément est liée aux propriétés chimique et rhéologique du matériau lors de l'impression et au processus d'impression (notamment au

temps entre les couches imprimées). Les couches imprimées superposées dans le matériau cimentaire n'ont pas un état de durcissement similaire (Bos et al., 2016). Par conséquent, l'aptitude à la construction dépend de l'âge de la couche qui affecte sa rigidité. Par exemple, le schéma de la Figure I-4 montre l'âge de durcissement d'un plastique qui est identique tout au long de l'impression et celui des ciments qui varie en fonction du temps tout en imprimant.

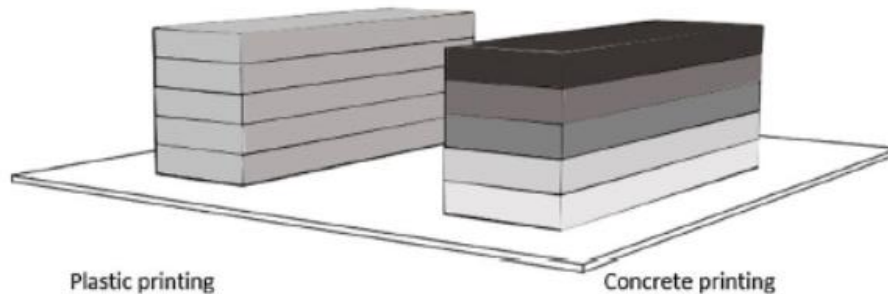


Figure I-4. Différence entre le type des matériaux imprimés (Bos et al., 2016)

### **b. Liaisons entre couches**

La liaison entre les couches et la maîtrise du traitement et du durcissement du matériau sont des paramètres cruciaux pour la résistance finale du matériau imprimé (Gosselin et al., 2016). Le dépôt de couches n'est pas toujours le même en se déplaçant d'une couche à l'autre. En fait, quatre méthodes différentes peuvent être utilisées (Figure I-5) en fonction du processus d'impression (Bos et al., 2016).

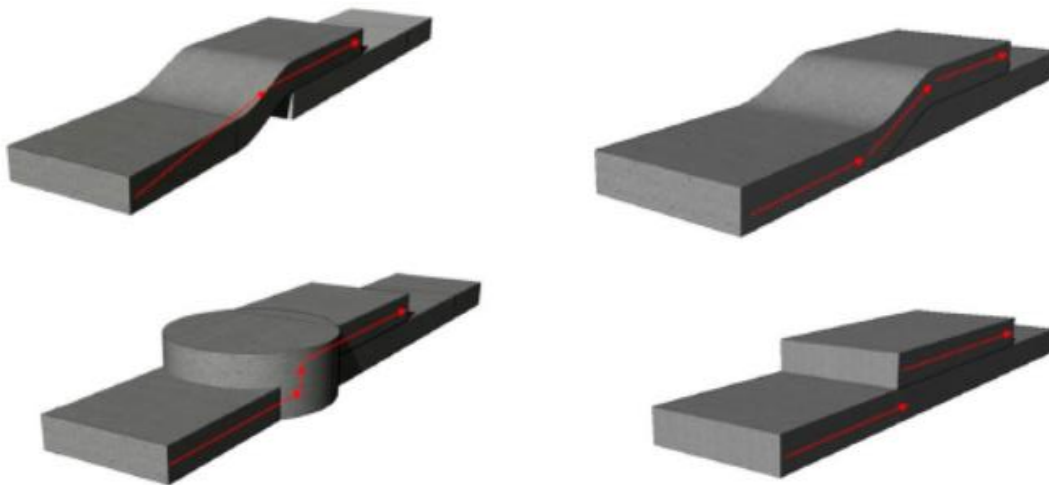


Figure I-5. Différentes modes de déposition des couches (Bos et al., 2016)

Dans la première méthode, la tête d'impression se déplace progressivement vers le haut à partir de la surface d'impression, le mouvement vers le haut étant uniformément réparti sur une majeure partie du plan de dépôt du filament. La deuxième méthode est similaire mais le déplacement vertical s'effectue sur une longueur beaucoup plus petite que la première. Cette stratégie est utilisée par Eindhoven University of Technology (TU/e) puisqu'elle résulte en des couches ayant des zones de discontinuité relativement petites (Wolfs, 2015). Dans la troisième méthode, le déplacement vertical s'effectue sans mouvement dans la direction horizontale et résulte ainsi en un dépôt de matériau supplémentaire dans cette zone. Enfin, un mécanisme d'interruption sophistiqué pourrait permettre l'impression d'une seule couche en arrêtant l'impression verticalement avant de poursuivre la couche suivante. Théoriquement, cela produirait les aspects les plus lisses (Bos et al., 2016).

### **I.1.4.3. Compositions et propriétés des mortiers imprimables**

Comme nous l'avons vu précédemment, l'impression 3D en construction se développe rapidement et de nombreuses réalisations ont déjà été fabriquées avec cette technologie dans le monde. Toutefois, il n'existe pas de normes pour la qualification des matériaux imprimés. L'un des obstacles à la mise en œuvre de l'impression 3D dans le domaine de la construction concerne ainsi le manque de spécifications pour les matériaux imprimés, comme discuté par Wu et al. (Wu et al., 2016).

Quelques exemples de matériaux testés en impression 3D, leurs compositions, leurs propriétés rhéologiques et mécaniques et les machines utilisées pour leurs impressions sont présentés dans le Tableau I.5. Ce tableau montre que la plupart des mélanges sont réalisés à base de ciment portland. Les autres composants comme les cendres volantes, la fumée de silice, les accélérateurs, les retardateurs ou d'autres adjuvants sont utilisés pour régler le comportement rhéologique et la prise des matériaux à imprimer. Des études ont déterminé des intervalles du seuil de cisaillement et de viscosités pour lesquels l'extrudabilité des matériaux est favorisée. Par exemple, des seuils de cisaillement compris entre 0,27 et 0,7 KPa et des viscosités comprises entre 30 et 40 Pa.s sont mesurés pour un mortier de géopolymère développé par Panda et al. (Panda and Tan, 2018). Les matériaux et les



machines utilisés ainsi que les diamètres de buses et les vitesses d'impression variables ont montré leur influence sur le diamètre du filament. Ainsi, le diamètre des couches imprimées peut être plus large que celui de la buse selon le débit d'extrusion. Les résistances à la compression sont affectées par la direction d'impression par rapport à la direction de la force appliquée. Ces valeurs varient entre 20 MPa et 56 MPa dans les exemples présents dans le Tableau I.5.

Tableau I.5. Caractéristiques des matériaux utilisés en impression 3D dans la littérature

Ref.	Yield stress (kPa)	Plastic viscosity (Pa.s)	nozzle (mm)	filament (mm)	Speed	Compressive strength (Mpa)*	Material	Machine
(Panda <i>et al.</i> , 2018)	0.6-1	30-40	-	20x20, 30x15	80mm/s	25	class F fly ash, Ground granulated blast-furnace slag, Alkaline reagent, River sand	grout screw pump and a 4-axis gantry concrete printer
(Zhang <i>et al.</i> , 2018)	0.7-1.8	3.5-4.5	20	22-24	8000 mm/min		Tap-water, type II 52.5 PC, nano clay, SF	3D printing concrete machine(3.8x2.7x2.8 m frame) with mobile platform along the Z and Y axis
<a href="https://d-shape.com/">https://d-shape.com/</a>	-	-	-	2.5-5	1-5 cm/hour	33-37	granular material and fibers with diam= 0.1-4 mm, Ink binder	
(Malaeb <i>et al.</i> , 2015a)	-	-	20	-	18.76 cm/sec	40-56	Aggregates of Dmax= 2mm, cement type 1, superplasticizer, accelerator, retarder	tri-axial plane (x-y-z) 3D printer
(Bao <i>et al.</i> , 2018)			8	10	5-10 mm/s	25-43	Type 1 PC, CAC, fly Ash, silica fume, silica sand, flour silica, PVA fiber, VMA, HRWR, TiO2, ANC	manual : caulk gun
(Marchment and Sanjayan, 2018)	-	-	25x25	25	12mm/s	20	GP, OPC, sand type 11(16/30) sand type 2 (30/60), retarder/ viscosity modifying agent/ slump retainer	custom-made 3D printer with 45 degree nozzle with rectangular opening
(Nematollahi <i>et al.</i> , 2018)	-	-	30x15	30	1mm/min	20-35	Fly ash, slag, solid activator, sand fine (avg 172microm) and coarse (avg 898microm)	custom-made 3D printer with 45 degree nozzle with rectangular opening

La formulation de ces mortiers est basée sur l'étude de l'effet des constituants sur les réactions d'hydratation et les comportements rhéologiques. L'augmentation du seuil de cisaillement (thixotropie) peut être contrôlée en modifiant la chimie du matériau développé. Dans notre étude, du ciment sulfoalumineux est utilisé pour changer le

comportement du mortier à imprimer. Nous présentons donc par la suite une bibliographie de l'hydratation des ciments portland et sulfoalumineux ainsi que celle des mélanges de ces deux ciments.

## I.2. Hydratation des ciments portland et sulfoalumineux

### I.2.1. Hydratation du Ciment Portland

L'étude de l'hydratation du ciment portland (OPC) n'est pas encore complètement connue en raison des différents mécanismes réactionnels qui se produisent comme la dissolution des anhydres, la formation des hydrates, la diffusion des ions dans les pores (Bullard et al., 2011). Les principaux constituants du clinker Portland sont l'alite ( $C_3S$ ), la belite ( $C_2S$ ), l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et l'alumino-ferrite tétracalcique ( $C_4AF$  ou brownmillerite) en plus le clinker contient quelques pourcentages de sulfates alcalins, de chaux libre ou de périclase (Trauchessec, 2013). L'hydratation commence une fois que l'eau est mise en contact avec le ciment. Les principaux hydrates qui se forment au sein des pâtes de ciment Portland sont présentés dans la Figure I-6.

Dans toute la suite, les notations cimentaires suivantes seront utilisées : C = CaO, A =  $Al_2O_3$ , S =  $SO_3$ , H =  $H_2O$ , F =  $Fe_2O_3$ , S= $SiO_2$ ,

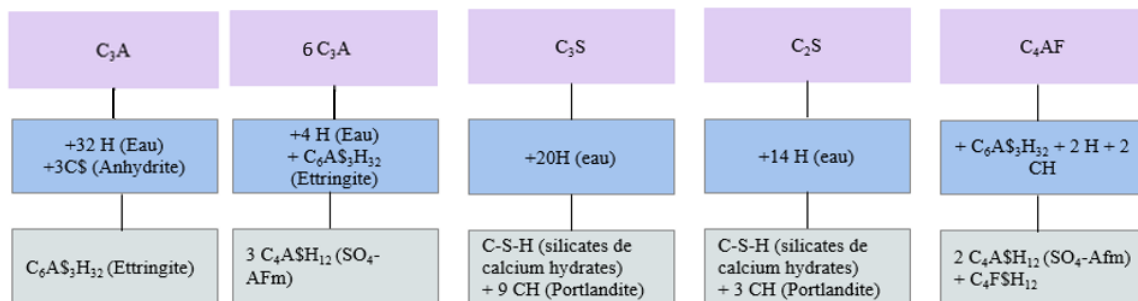


Figure I-6 . Produit d'hydratation du ciment Portland

L'étude calorimétrique permet de suivre le processus de dissolution des ciments dans l'eau comme ce processus est exothermique. Quatre phases (Figure I-7) peuvent être définies dans des conditions standard pour l'hydratation du ciment Portland (Boivin, 1999).

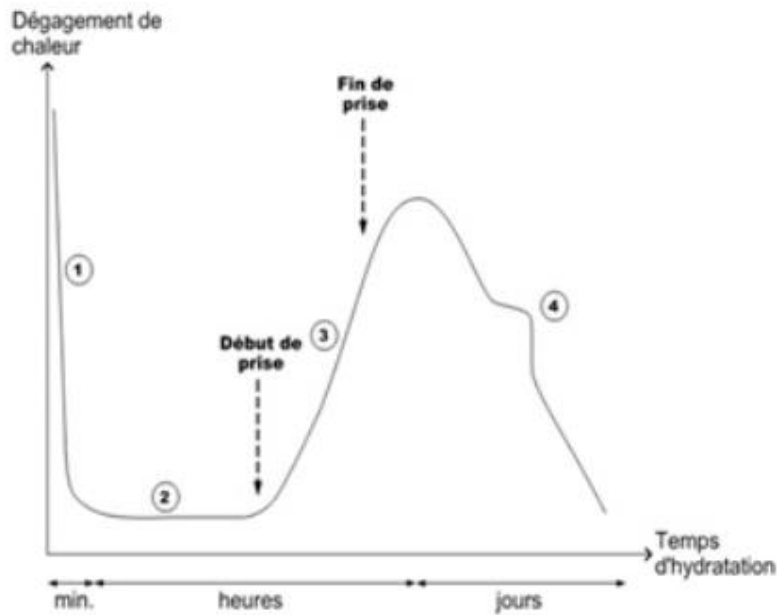


Figure I-7. Chaleur d'hydratation et hydrates d'un ciment Portland (Boivin, 1999)

Pendant les premières minutes (phase 1 sur la Figure I-7), une forte émission de chaleur se produit lorsqu'une partie du clinker (notamment  $C_3A$  et  $C_3S$ ) et le gypse, se dissout rapidement dans l'eau. Des ions comme le  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$  et  $SO_4^{2-}$  sont libérés dans la solution. Le ralentissement de l'hydratation du  $C_3A$  en présence de l'Ettringite résulte de l'adsorption des sulfates sur les sites de dissolution du  $C_3A$  (Minard et al., 2007, Pourchet et al., 2009) (Equation I.1).



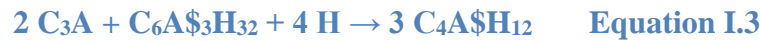
$C_3A$  est très réactif et son hydratation dégage beaucoup de chaleur, bloquer le  $C_3A$  entraîne donc un ralentissement de l'hydratation. C'est la phase dormante ou phase d'induction (phase 2 sur la Figure I-7) caractérisée par son faible dégagement de chaleur dû à la dissolution lente des anhydres. Cette période qui précède le début de la prise permet la mise en œuvre du mélange. En présence de gypse, la solution interstitielle est rapidement sursaturée en ions calcium par rapport au C-S-H conduisant à la précipitation rapide des C-S-H et de la portlandite. Cette dernière déclenche l'accélération de l'hydratation (phase 3 sur la Figure I-7).

L'hydratation de l'alite ( $C_3S$ ) et la formation du gel amorphe (C-S-H) et de portlandite (CH) (Equation I.2) assurent la cohésion de la pâte de ciment conduisant au début de prise

puis au durcissement de la pâte.



L'épuisement du gypse est reflété par un pic exothermique qui est relié au taux de gypse ; une augmentation de ce dernier signifie un délai de ce pic. Ensuite, une fois le gypse épuisé, l'hydratation des aluminates reprend suite à la dissolution de l'ettringite, devenue instable en raison du manque d'ions sulfates. Du monosulfoaluminate se forme donc (Equation I.3) et est reflété par l'épaulement au début de la décélération du second pic de chaleur (phase 4 sur la Figure I-7).



Ensuite, le dégagement de chaleur décélère progressivement. L'hydratation de  $\text{C}_2\text{S}$  est plus lente que  $\text{C}_3\text{S}$  et conduit à la formation des mêmes hydrates ( $\text{C-S-H}$  et  $\text{CH}$ ) mais à des stades ultérieurs selon l'Equation I.4. Elle se poursuit pendant plusieurs mois ou années.



$\text{C}_4\text{AF}$  est hydraté à long terme pour former de l'AFm où le fer peut remplacer l'aluminium (Equation I.5).



La quantité de sulfate de calcium ajoutée affecte l'hydratation et les propriétés mécaniques et elle est liée au type de sulfate (anhydrite, gypse) et à sa finesse (vitesse de dissolution). L'absence de sulfate de calcium peut empêcher la formation d'ettringite.

## ***I.2.2. Hydratation du ciment sulfoalumineux***

### **I.2.2.1. Production du Ciment Sulfoalumineux**

La production de ciment Portland est responsable de 5% des émissions mondiales de  $\text{CO}_2$  (Juenger et al., 2011). On peut lui attribuer une augmentation du réchauffement climatique de 15% entre 1960 et 2000 (Shiet al., 2011). Par conséquent, la recherche de nouveaux clinkers, générant moins de  $\text{CO}_2$  lors de leur production, est devenue une nécessité. Le clinker sulfoalumineux est un clinker prometteur pour atteindre cet objectif et il est parfois considéré comme du « ciment vert » (Zhang and Khoshnevis, 2013; Wu et al., 2016). Les

avantages écologiques du ciment sulfoalumineux (CSA) et son potentiel dans de nombreuses applications par remplacement total ou partiel du ciment portland ont favorisé l'intérêt des chercheurs (Sharp et al., 1999; Gartner, 2004). Premièrement, son clinker est constitué de seulement 40% de calcaire. Ainsi, la décarbonatation qui est la cause principale de l'émission des deux-tiers du CO<sub>2</sub> par le ciment portland est-elle réduite lors de la production de clinker sulfoalumineux par rapport au clinker portland. Deuxièmement, la cuisson du clinker sulfoalumineux est réalisée vers 1200°C, ce qui nécessite une consommation d'énergie fossile réduite par rapport au portland. La quantité de CO<sub>2</sub> émise pour la production d'une tonne de ye'elime (composant principal du CSA) est trois fois plus faible que celle émise pour la production d'une tonne d'alite et de bélite (composants principaux du portland). En plus, ce clinker est plus friable que celui du portland et nécessite moins d'énergie pour le broyage. Le Tableau I.6 présente les avantages et les inconvénients de chacun des deux ciments (Traduit de Juenger *et al.*,2011).

Tableau I.6. Comparaison des propriétés de l'OPC et du CSA (Traduit de Juenger et al.,2011)

	Portland	Sulfoalumineux
Matière première	Calcaire (80 %) et argile	Calcaire (50 %), bauxite, et sulfate
Température de clinkérisation	1450 °C	1200 °C
Composition	Alite, bélite	Ye'elime, bélite
Avantages	Prix Norme Durabilité	Faibles émissions de CO <sub>2</sub> Montée en résistance rapide
Inconvénients	Importantes émissions de CO <sub>2</sub>	Prix Norme, recul sur la durabilité

La société Poliet et Chausson a publié le premier brevet en 1936 à Paris sur la compensation de la contraction du portland par du CSA. Henry Lossier a ensuite publié des articles sur la compensation du retrait du ciment portland en utilisant l'anhydrite et l'aluminate de calcium (C<sub>5</sub>A<sub>3</sub>) pour former l'ettringite (Lafuma, 1954). Après ces études et dans le même but, Klein et Troxell ont utilisé différentes sources de calcium, d'aluminium et de soufre avec différentes méthodes de préparation pour créer des ciments de sulfoaluminate (Klein et al., 1958). Ils ont déposé les brevets de ce nouveau ciment avec un composant principal appelé "Klein composite" ou ye'elime (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>\$) en 1966. Kasselouri et al. (Kasselouri et al., 1995) ont étudié l'utilisation de ce ciment seul et non comme additif. En 1970, le ciment

sulfoalumineux a commencé à être produit en Chine sous le nom de « Third Cement Series » (Zhang et al., 1999) à l'échelle industrielle par l'Académie chinoise des matériaux de construction (China Building Materials Academy).

Le temps de prise, la résistance et la stabilité dimensionnelle des ciments sulfoalumineux ont fait l'objet de nombreuses études (Péra and Ambroise, 2004). Lors de leur application, les CSA ont des propriétés différentes en fonction de leur composition en matières premières (bauxite, matière recyclée, argile, etc.). Par exemple, en Europe, Alispid Piste, un ciment sulfoalumineux (avec près de 60% de ye'elinite) a été produit par le groupe Italcementi pour réparer les aéroports car il présente une prise rapide et une grande résistance à la compression à court terme. Il est également proposé d'utiliser le CSA dans la stabilisation/solidification des métaux lourds et des déchets radioactifs (Peysson, 2005). Le ciment sulfoalumineux est utilisé dans ce cas comme système de ciment alternatif en fournissant une chimie d'hydratation différente permettant à travers l'Afm et l'ettringite qui se lient aux métaux lourds d'encapsuler les déchets (Zhou et al., 2006). Récemment, le ciment sulfoalumineux a été utilisé pour la fabrication de bétons à hautes résistances initiales, de mortiers auto-plaçants et de composites à hautes performances renforcés de fibres de verre (Péra and Ambroise, 2004).

Cependant, comme le montre le Tableau I.6, le manque de normes est un frein important à l'utilisation du CSA en Europe, en plus du coût plus élevé dû aux sources d'aluminium (bauxite) qui sont moins abondantes et plus chères que le calcaire (Trauchessec, 2013).

Les fours rotatifs utilisés pour la fabrication du ciment Portland peuvent être utilisés pour la fabrication du clinker du ciment sulfoalumineux. Les matières premières, calcinées entre 1250°C et 1350°C sont le calcaire, la bauxite ou l'argile et le gypse ou l'anhydrite (Okushima et al., 1968; OSHA, 2004). Par contre, la composition de ces mélanges est très variable. Après la préparation du clinker, il est refroidi et mélangé avec des sulfates de calcium (gypse ou anhydrite) pour obtenir le ciment sulfoalumineux (Berger, 2009).

## I.2.2.2. Réactions d'hydratation du Ciment Sulfoalumineux

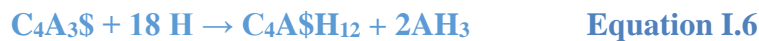
De nos jours, malgré le large éventail de CSA, la ye'elinite est l'élément commun à tous les ciments sulfoalumineux (Lan and Glasser, 1996; Quillin, 2007). En plus de la ye'elinite, ces ciments contiennent des sulfates de calcium (gypse ou anhydrites), de la bélite (absence totale d'alite), peu d'aluminate tricalcique et du ferro-aluminate de calcium (se trouve en grande teneur dans certains ciments). Ces composants sont présentés dans le Tableau I.7 comparés à ceux du portland (Taylor, 1997; Odler, 2000; Gartner and Guanshu, 2006; Zhou et al., 2006) .

Tableau I.7 Compositions minéralogiques d'un ciment portland et d'un ciment sulfoalumineux (Taylor, 1997; Odler, 2000; Gartner and Guanshu, 2006; Zhou et al., 2006)

	C	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> AS	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> A	CA	C <sub>2</sub> A <sub>x</sub> F <sub>(1-x)</sub>	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	CŠH <sub>v</sub>
<b>Ciment sulfo-alumineux</b>	0-25	/	5-62	0-16	0-10	0-1	0-10	0-40	5-70	0-25
<b>Ciment Portland</b>	/	50-70	15-30	/	/	5-15	/	5-15	/	1-5

L'hydratation de la ye'elinite dépend de la composition du mélange étudié comme le taux et la nature des sulfates de calcium (gypse et/ou anhydrite) et de chaux (Sahu et al., 1991; Péra et al., 2003; Chaunsali, 2015).

La ye'elinite s'hydrate en absence de sulfate de calcium pour donner du monosulfoaluminate (AFm) et de la gibbsite (AH<sub>3</sub>) selon l'Equation I.6.



En présence de sulfate de calcium, s'il n'y a pas de chaux (CH), l'ettringite et la gibbsite sont les produits de l'hydratation de la ye'elinite et du sulfate de calcium (Equation 7) (Winnefeld et Lothenbach, 20010 ; Zhang, 2000 ; Collepardi et al. 1972 ; Collepardi et al., 1972a).



De même, le taux de chaux a un impact sur l'hydratation de la ye'elinite (Mehta, 1973) L'ettringite se forme dès le premier jour en l'absence de chaux. En présence de chaux et en absence de sulfate de calcium, la ye'elinite s'hydrate selon l'Equation I.9.



La présence de chaux et de suffisamment de sulfates de calcium Equation I.9 conduit à la formation d'une plus grande quantité d'ettringite (3 molécules d'ettringite par l'équation I.8 au lieu de 1 par l'équation I.7) (Colleparidi et al., 1972)



Si la quantité de sulfates n'est pas suffisante pour favoriser l'hydratation de la ye'elinite selon l'équation I.8, du monosulfoaluminate est formé (Equation I.10)



De plus, la morphologie de l'ettringite est également affectée par la présence de chaux. En effet, Mehta indique que lorsque la chaux est présente, la taille des cristaux d'ettringite est petite et de nature colloïdale (P. K. Mehta, 1973) et conduit à l'adsorption de l'eau (P. K. Mehta, 1973; P.K. Mehta, 1973).

Le gypse a aussi un rôle sur l'hydratation de la ye'elinite. La Figure I-8 montre la chaleur d'hydratation de la ye'elinite sans et avec différents taux de gypse (Winnefeld and Barlag, 2010). Ces auteurs expliquent que le premier pic est dû au contact de l'eau avec le ciment. Les gels formés couvrent les hydrates du clinker et ralentissent leur hydratation provoquant la phase dormante. Les principales réactions d'hydratation sont responsables de la chaleur dégagée au second pic.

L'augmentation de la quantité de gypse réduit la durée de la période dormante. Le second pic résulte de la déplétion du gypse et ainsi de l'hydratation de la ye'elinite en monosulfate. Ce pic s'estompe lorsque le gypse est ajouté en plus grande quantité (Winnefeld and Barlag, 2010). Selon ces auteurs, comme le CSA contient deux types de sulfate de calcium : le gypse et l'anhydrite, l'hydratation de la ye'elinite dépend de la cinétique de dissolution de chacun (Sahu et al., 1991): le gypse accélère l'hydratation car il se dissout plus rapidement (Winnefeld and Barlag, 2010).

Cependant, l'addition du gypse jusqu'à un certain niveau peut aboutir à la formation d'ettringite seule. Par exemple, à partir de 30% de gypse, l'AFt est produit sans AFm dans un clinker CSA particulier utilisé par Glasser et Zhang (2001) comme le montre la Figure I-9.



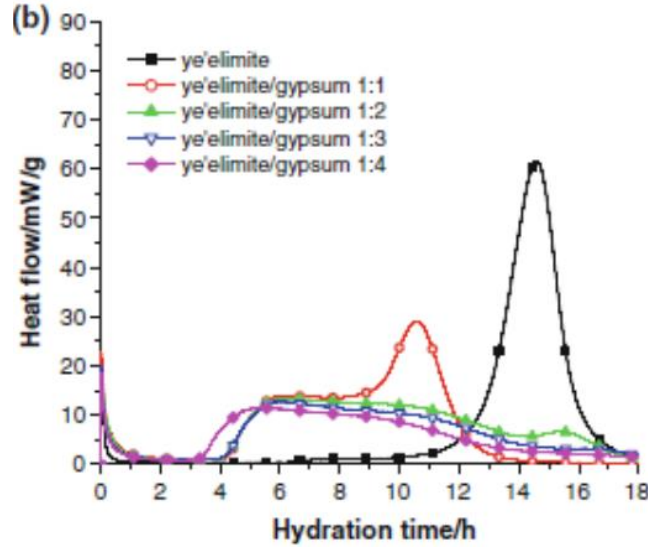


Figure I-8. Hydratation de la ye'elimite en fonction du taux de gypse (Winnefeld and Barlag, 2010)

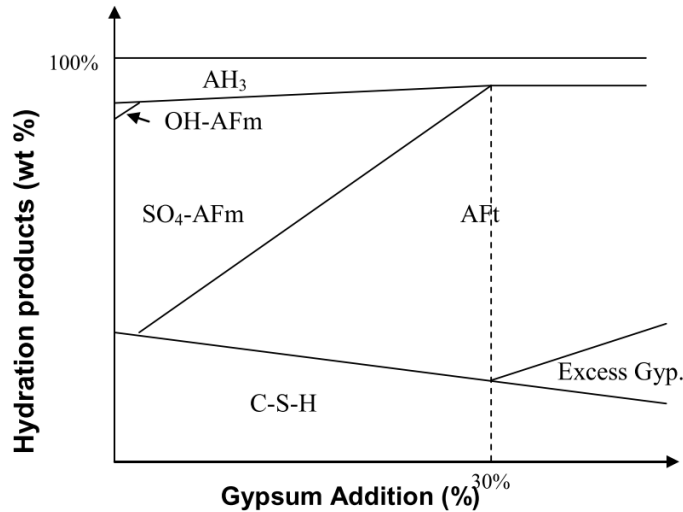


Figure I-9. Effet de l'ajout du gypse sur les produits d'hydratation du clinker CSA (Glasser and Zhang, 2001)

### ***1.2.3. Application des mélanges OPC/CSA***

Les deux types de ciment présentés précédemment sont utilisés dans des applications spéciales, sous forme de mélanges. Ces mélanges d'OPC et de CSA ont été utilisés par exemple aux Etats-Unis et au Japon dans les années soixante afin de produire des ciments expansifs. Dans ce cas, l'expansion due au CSA permet de compenser le retrait dû au portland (Klein, A., et Troxell, 1958; P.K. Mehta, 1973; Nagataki and Gomi, 1998). En effet, le portland montre du retrait seul. L'expansion du CSA est liée à la formation de l'ettringite. Ainsi, pour les mélange OPC/CSA, la présence de portlandite entraîne la

formation de plus petits cristaux d'ettringite et à l'expansion (P.K. Mehta, 1973). Ainsi, au lieu d'avoir une hydratation de la ye'elinite selon l'Equation I.6 pour former de l'AFm, l'ettringite sera formée selon l'Equation I.8 (Kasselouri et al., 1995; Chaunsali and Mondal, 2016; Bentur and Ish-Shalom, 1974). Selon Bentur et al., il y a deux théories pour expliquer l'expansion ; une théorie rapporte le gonflement à la formation colloïdale de l'ettringite qui est accélérée en présence de chaux (dans des conditions humides). L'eau adsorbée à la surface de l'ettringite causerait donc son expansion. Une autre rapporte le gonflement à l'augmentation du volume dû à la formation de l'ettringite à la surface des grains de ye'elinite (Bentur and Ish-Shalom, 1974).

### ***1.2.4. Hydratation des mélanges OPC/CSA***

Les mélanges de ciment sulfoalumineux et de ciment Portland sont aussi appelés des ciments de type K (Chaunsali and Mondal, 2016; ACI 223R, 2010; Chaunsali, 2015) résultant du mélange de ciment Portland avec de la ye'elinite, du sulfate de calcium et de la chaux (Folliard et al., 1994). Leurs principales phases anhydres sont alors l'alite ( $C_3S$ ), de l'OPC, et la ye'elinite ( $C_4A_3S$ ) du CSA ainsi que la bélite ( $C_2S$ ), l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ), la brownmillerite ( $C_4AF$ ), les alcalins, la chaux libre (C) et le sulfate de calcium ( $C\$, C\$H_2$ ). Ainsi, l'hydratation de ces phases conduit à la formation des hydrates suivants ; ettringite ( $C_6A_3H_{32}$ ), gibbsite ( $AH_3$ ), portlandite (CH), C-S-H, AFm (monosulfoaluminate etc.) ou katoite ( $C_3AH_6$ ).

#### **1.2.4.1. Effet des pourcentages de OPC et CSA dans les mélanges OPC/CSA**

Les phases anhydres et les hydrates sont liés aux compositions des ciments utilisés et à leurs pourcentages dans les mélanges. Par conséquent, le pourcentage d'utilisation de chacun de ces ciments affecte l'hydratation et la nature des hydrates formés (Trauchessec, 2013). Une faible concentration en OPC peut conduire à la formation d'ettringite, de monosulfoaluminate et de gibbsite (Pelletier et al., 2010). L'hydratation des mélanges OPC/CSA est similaire à celle d'un portland seul pour les faibles dosages en CSA (Trauchessec, 2013). Avec l'augmentation du pourcentage en OPC, la gibbsite diminue

lentement, la strätlingite augmente puis diminue lentement jusqu'à la formation de la portlandite, et la quantité de C-S-H augmente progressivement. La formation de strätlingite est plus tardive que celle de l'ettringite et son domaine de stabilité est restreint à certains mélanges de C<sub>3</sub>S et de ye'elinite. Sa formation dépendra donc fortement du pourcentage de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux (Trauchessec, 2013). En raison de la présence de l'OPC dans ces ciments, la portlandite libérée a un effet sur l'hydratation de la ye'elinite.

Par exemple, la Figure I-10 présente les masses des anhydres et des hydrates en fonction du dosage en CSA. La masse de l'ettringite augmente avec l'augmentation du pourcentage en CSA à 1 jour. Par contre, au cours du temps, pour 0% et 7% de CSA la masse d'ettringite diminue en se transformant en monosulfate, la quantité est la même pour 15% de CSA mais pour 30% elle augmente.

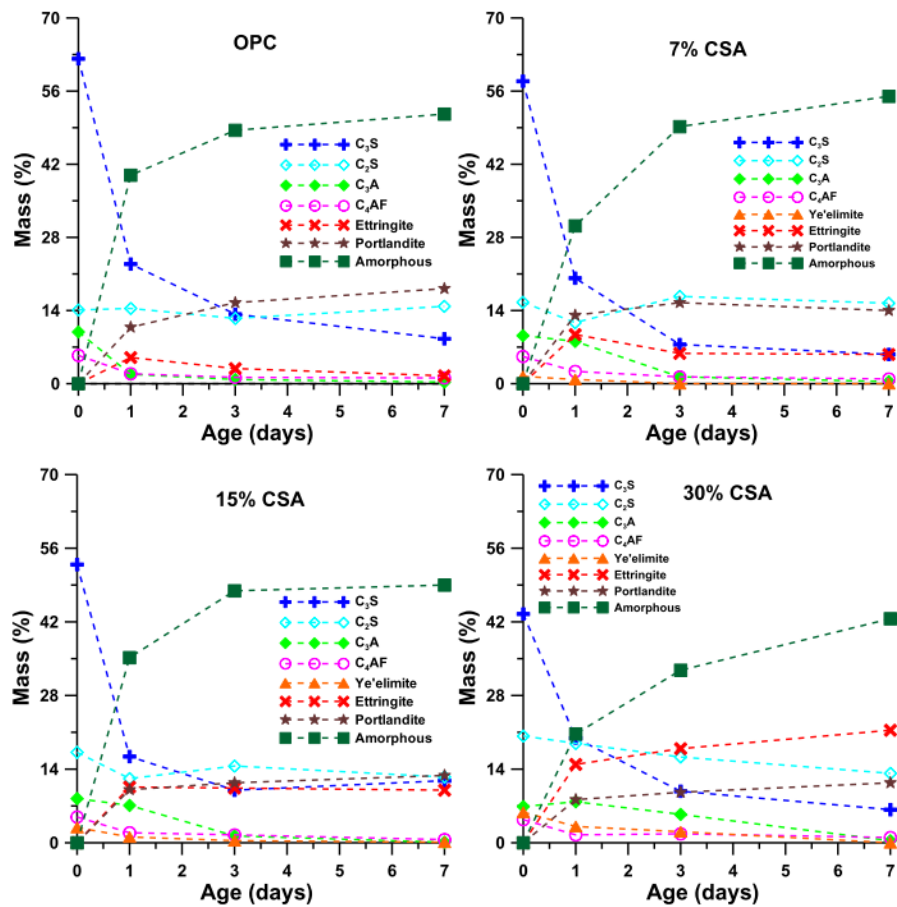


Figure I-10. Effet du pourcentage de CSA sur la formation des hydrates durant les 7 premiers jours (Chaunsali, 2015)

### **I.2.4.2. Effet des sulfates sur l'hydratation des mélanges OPC/CSA**

En absence de chaux et présence d'un faible dosage d'OPC, la ye'elinite réagit comme dans les ciment CSA (Pelletier et al., 2010).

L'effet de suffisamment de sulfates de calcium sur l'hydratation de la ye'elinite en présence de chaux est celui de l'équation 8. En présence de chaux, si la quantité de sulfates ne suffit pas alors l'ettringite et la ye'elinite donnent de l'AFm par Equation I.10.

Cette réaction est suivie par l'hydratation du Portland. L'alite et la gibbsite forment de la portlandite et la strätlingite (Equation I.12) (Damidot et al., 2004). Ainsi, les ions calcium et hydroxydes libérés peuvent former de l'AFm en réagissant avec la ye'elinite (Equation I.8 Equation I.11) ou avec la gibbsite (Pelletier et al., 2010) et l'ettringite est susceptible de se transformer en partie en AFm Equation I.3).



Lorsque la gibbsite est épuisée, les C2S se transforment en C-S-H et en CH (Equation I.4) et la strätlingite thermodynamiquement instable se dissout en hydrogrenat (Equation I.13).



### **I.2.4.3. Effet du taux de chaux sur l'hydratation des mélanges OPC/CSA**

La composition minéralogique de l'OPC affecte les réactions d'hydratation des mélanges OPC/CSA. Les influences de la quantité et de la nature du sulfate ajouté au CSA et aux mélanges OPC/CSA pour obtenir l'ettringite sont étudiées par de nombreux chercheurs (Pelletier et al., 2010; Chaunsali and Mondal, 2016). Les caractéristiques de ces liants sont fortement affectées par la nature en C\$ (Sahu et al., 1991; Pelletier-Chaignat et al., 2011). La cinétique d'hydratation est l'un de ces facteurs qui changent selon la nature du C\$. En fait, l'ettringite se forme plus rapidement lorsque le gypse et les hémihydrates sont utilisés plutôt que l'anhydrite. L'Equation I.9 et l'Equation I.10 indiquent que si C\$ n'est pas présent dans l'hydratation de la ye'elinite, (Damidot and Glasser, 1993) le

monosulfoaluminate se forme lentement (Equation I.6) (Winnefeld and Barlag, 2010) puis se décompose en katoïte et ettringite (Equation I.14). Par conséquent, pour former de l'ettringite et favoriser la prise rapide, une source de C\$ est ajoutée.



De plus, le Tableau I.8 présente l'effet de la chaux sur l'hydratation d'une mole de ye'elimate. L'hydratation d'une mole de ye'elimate avec l'eau et l'anhydrite et la formation d'ettringite sont plus intenses en présence de chaux. La présence de chaux conduit alors à la consommation de 4 fois plus d'anhydrite et la formation de 3 fois plus d'ettringite. En plus, à partir de l'Equation I.1, le rapport molaire stœchiométrique  $\text{SO}_3 \text{ (Anhydrite)}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (C}_3\text{A)}$  est de 3 indiquant une hydratation plus intense du  $\text{C}_3\text{A}$  et une formation plus intense de l'ettringite.

Tableau I.8. Consommation d'eau et d'anhydrite et production d'ettringite à partir d'une mole de ye'elimate avec et sans chaux (Trauchessec, 2013)

Nombre de moles consommées ou produites	Ye'elimate	Eau	Anhydrite	Ettringite	\$/A
Réaction 15 (avec chaux)	1	90	8	3	3
Réaction 11 (sans chaux)	1	38	2	1	1

L'hydratation de la ye'elimate dans le CSA est affectée par la chaux libre apportée par l'OPC (Gastaldi et al., 2011) et par la portlandite qui résulte de l'hydratation de l'OPC influençant les propriétés mécaniques à court terme des mélanges OPC/CSA. De même, les  $\text{C}_3\text{S}$  dans le portland entraînent une formation de strätlingite lors de la réaction avec la gibbsite (Equation I.12).  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  dans l'OPC peuvent convertir l'ettringite en monosulfoaluminate (Equation I.3, Equation I.5).

#### I.2.4.4. Effets de la composition des mélanges OPC/CSA sur les porosités

L'ettringite primaire (formée pendant les premiers jours) a une morphologie en aiguilles et n'affecte pas les propriétés mécaniques. Ce type d'ettringite est formé par le  $\text{C}_3\text{A}$  et le sulfate de calcium en tant que régulateur de prise (Equation I.1) et évite la fausse prise (Equation I.3) pour le OPC ou à partir de l'hydratation de la ye'elimate pour le CSA. L'Afm

est formé à un stade plus avancé sous formes de feuillets. Les propriétés mécaniques sont affectées par la quantité de C\$ conduisant à la conversion de l'AFm en ettringite et vice versa (Trauchessec et al., 2015). Le pourcentage de CSA a un effet sur la porosité comme montré sur la Figure I-11 (Chaunsali, 2015). Les porosités des mélanges contenant 0 et 7% de CSA sont proches à tous les âges. Un remplacement de 15% du portland par du CSA présente une porosité légèrement supérieure à 1 jour et plus faible à 7 jours. La porosité des mélanges de 30% CSA augmente entre 1 et 3 jours puis diminue à 7 jours. De même, lorsque la quantité de C\$ augmente, on produit de l'ettringite avec un volume moléculaire plus élevé que du monosulfoaluminate, ce qui conduit à une diminution de la porosité. La stabilité dimensionnelle est obtenue si une quantité adéquate de gypse est utilisée (Desbois et al., 2010) et une résistance plus élevée peut alors être obtenue (Pelletier et al., 2010).

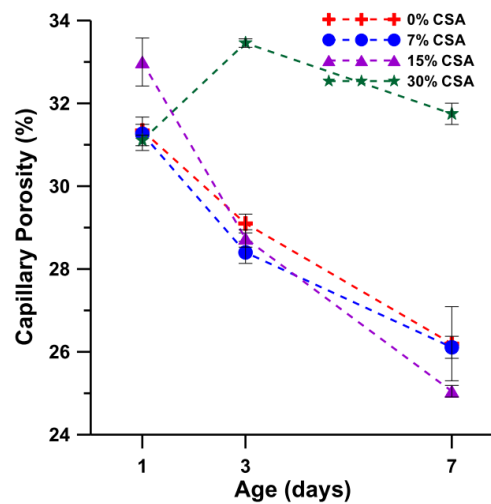


Figure I-11. Effet du pourcentage en CSA sur la porosité des mélanges OPC/CSA (Chaunsali, 2015)

### I.3. Caractérisation Rhéologique

La partie I.5 montre l'importance du comportement rhéologique des matériaux utilisés en impression 3D. Cette partie résume ce que présente la bibliographie de la relation entre la rhéologie et l'impression 3D.

## **I.3.1. Rhéologie et thixotropie**

### **I.3.1.1. Eléments de rhéologie**

La rhéologie étudie l'écoulement des matériaux. Les courbes d'écoulement ou rhéogrammes décrivent la relation entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , le gradient de vitesse étant la dérivée par rapport au temps  $t$  de la déformation de cisaillement  $\gamma$  en tenant compte de l'histoire d'application de la contrainte

$$\dot{\gamma}(x, t) = \frac{d\gamma(x, t)}{dt}.$$

#### **a. Rhéomètre de type Couette**

Le comportement rhéologique des matériaux est déterminé au moyen de rhéomètres. Dans ce travail où l'étude concerne les coulis cimentaires, on est intéressé par les rhéomètres permanents de type Couette. Deux surfaces solides retiennent le fluide étudié, l'une étant fixe et l'autre mobile, comme le montre la Figure I-12. Ainsi en fonction de la forme de l'échantillon cisailé et des surfaces solide, les rhéomètres de type Couette sont classés en 4 variantes : rhéomètres plans à translation, rhéomètres rotatifs à cylindres coaxiaux, rhéomètres rotatifs à cône-plateau, rhéomètres rotatifs à plateau-plateau.

La déformation de cisaillement est considérée sur le schéma suivant (Figure I-12) pour une section droite quelconque. L'écoulement est considéré en couches planes et parallèles et s'effectue à une vitesse  $V$  constante au niveau de la surface mobile et à une vitesse nulle au niveau de la couche fixe. Deux particules infiniment voisines l'une de l'autre à distance  $x$  et  $x+dx$  du plan immobile respectivement à un instant  $t$  auront pour déplacement  $u(x, t)$  et  $u(x, t)+du(x, t)$  à l'instant postérieur  $t + dt$ . La déformation de cisaillement est ainsi définie par  $\gamma(x, t) = \frac{du(x, t)}{dx}$ . Dans le cas du cisaillement plan, la vitesse de cisaillement peut être calculée en fonction de la vitesse d'écoulement  $V$  sous forme de  $\dot{\gamma}(x, t) = \frac{dV(x, t)}{dx}$ .

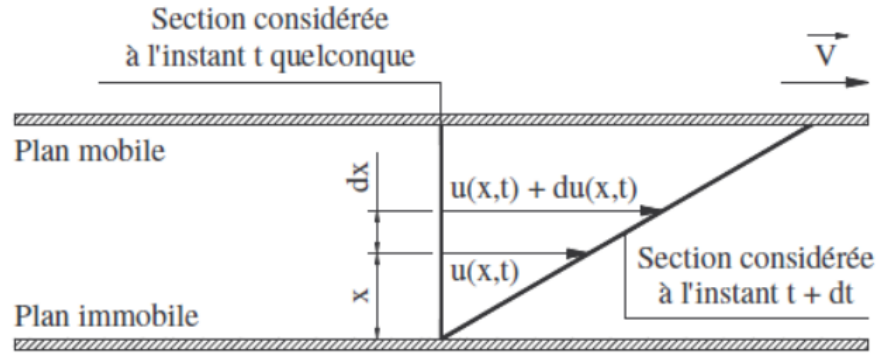


Figure I-12. Schématisation de l'écoulement laminaire de cisaillement d'un fluide entre deux plans parallèles en mouvement relatif (l'un immobile et l'autre mobile)

Pour exploiter les rhéogrammes et déterminer les caractéristiques rhéologiques intrinsèques, plusieurs hypothèses sont ainsi nécessaires :

- 1- Homogénéité et incompressibilité
- 2- Ecoulement laminaire de cisaillement où les couches de matières glissent les unes sur les autres, sans transfert de matières, produisant la déformation du matériau
- 3- Absence de glissement

#### b. Comportements rhéologiques

Les matériaux possèdent un comportement visqueux lorsque l'écoulement se produit pour de très faibles valeurs de la contrainte de cisaillement. Lorsque ces contraintes doivent dépasser une valeur minimale appelée seuil de cisaillement  $\tau_0$  pour que l'écoulement se produise, le comportement est qualifié de viscoplastique.

Quand le rhéogramme est linéaire (proportionnalité de la contrainte de cisaillement avec le gradient de vitesse) les matériaux visqueux ont un comportement newtonien. Dans le cas des matériaux viscoplastiques, le comportement est binghamien. Pour les deux comportements visqueux et viscoplastique, si la concavité des courbes d'écoulement est dirigée vers l'axe des vitesses de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , le comportement est rhéo-fluidifiant. Dans le cas d'une concavité vers l'axe des contraintes de cisaillement, il est rhéo-épaississant. La Figure I-13 ci-dessous présente les différents comportements rhéologiques (Nguyen, 2007).



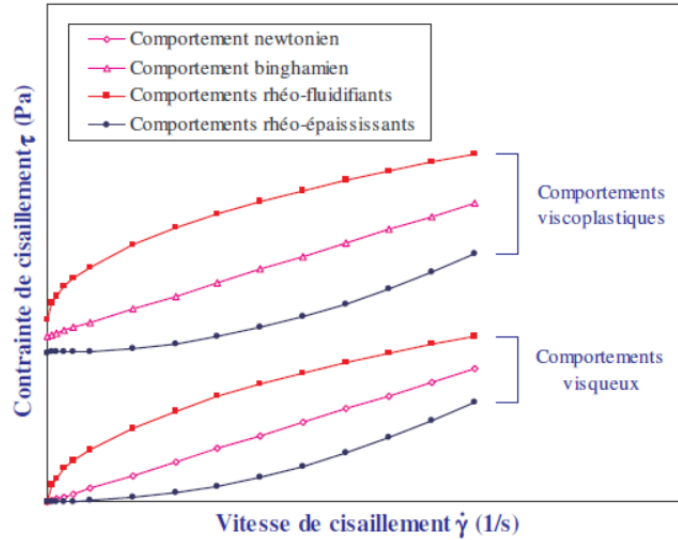


Figure I-13. Schématisation des courbes d'écoulement pour les différents comportements rhéologiques (Nguyen, 2007)

Les modèles rhéologiques les plus courants correspondant aux comportements précédents sont présentées dans le Tableau I.9.

Tableau I.9. Equations des différents modèles rhéologiques

Comportements	Equations	Paramètres
Modèle Newtonien	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	$\mu$ viscosité dynamique constante (viscosité absolue) $\dot{\gamma}$ vitesse de cisaillement
Visqueux rhéo-fluidifiant (Modèle d'Ostwald)	$\tau = K \dot{\gamma}^n$	K consistance n exposant < 1
Visqueux rhéo-épaississant (Modèle d'Ostwald)	$\tau = K \dot{\gamma}^n$	n exposant > 1
Modèle Binghamien	$\dot{\gamma}' = 0$ si $\tau < \tau_0$ $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}'$ si $\tau > \tau_0$	$\tau_0$ seuil d'écoulement $\eta$ viscosité plastique
Visco-plastique rhéo-fluidifiant (Herschel-Bulkley)	$\dot{\gamma}' = 0$ si $\tau < \tau_0$ $\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}'^n$ si $\tau > \tau_0$	n exposant < 1
Visco-plastique rhéo-épaississant (Herschel-Bulkley)	$\dot{\gamma}' = 0$ si $\tau < \tau_0$ $\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}'^n$ si $\tau > \tau_0$	n exposant > 1

### c. Comportement rhéo-fluidifiant et rhéo-épaississant

Les pâtes de ciments sont des suspensions denses constituées de particules de ciment en suspension dans l'eau. Les forces entre l'eau et les particules de ciment, ou entre les particules de ciment entre elles, sont liées à plusieurs facteurs comme la nature et la concentration des ions en solution, la nature minéralogique des particules ... Ces forces affectent la structure de la suspension d'une manière non-uniforme pour former des agglomérats. Le malaxage, provoquant un cisaillement très élevé, casse ces agglomérats qui se reforment continuellement. Ce comportement est à l'origine du caractère rhéo-fluidifiant ou 'shear thinning' des suspensions cimentaires.

#### d. Définition et origine microstructurales

Pendant la période dormante de l'hydratation des ciments, l'évolution du comportement rhéologique est réversible. Au repos le seuil de cisaillement des pâtes de ciment augmente continuellement. Si, sous un cisaillement fort ou un malaxage, les matériaux reviennent à un état de référence, alors ils présentent un comportement 'thixotrope' (Lapasin et al., 1979; Otsubo et al., 1980; Tattersall and Banfill, 1983; Papo, 1988; Barnes, 1997; Roussel, 2005, 2006, 2007). La 'thixotropie' provient de la combinaison des deux mots Grec 'thixis' (agitation) et 'trepo' (rotation ou changement) (Barnes, 1997). Elle est décrite par le mot 'structuration' puisque ce dernier n'est pas associé à un phénomène physique spécifique (Roussel, 2005, 2006). La Figure I-14 représente un schéma du comportement réversible de la thixotropie.

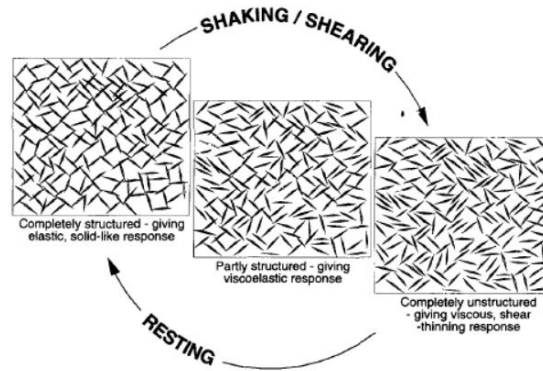


Figure I-14. Schéma du comportement thixotrope (Barnes, 1997)

### I.3.1.2. Evolution des liaisons au sein de la pâte de ciment

La Figure I-15 présente les différentes phases de l'évolution de la pâte de ciment pendant la phase dormante. D'abord, les particules sont dispersées après le malaxage (a). Après quelques secondes, les particules de ciment se rassemblent à cause des forces attractives colloïdales (noir foncé). Le réseau de particules peut alors résister aux contraintes jusqu'à une valeur critique appelé seuil de cisaillement et présenter un module élastique (b). Ce seuil est probablement dû aux forces de corrélation ionique (Roussel and Bessaies-Bey, 2015). En outre, ces forces sont considérées comme dominantes par rapport aux forces hydrodynamiques pour les faibles taux de déformations (Roussel et al., 2010). En même

temps, ces liaisons forment un réseau solide dans le matériau et des liaisons C-S-H se forment également (petits cercles noirs et blancs) même en phase dormante (Jiang et al., 1995; Platel, 2005). Les sites de nucléation transforment les interactions colloïdales en ponts de C-S-H. Ainsi, à l'échelle macroscopique, le module élastique augmente (c). L'augmentation de l'interaction entre les surfaces entraîne une augmentation du module élastique. Les forces appliquées sur le système sont transmises aux ponts de C-S-H et les contraintes se concentrent dans ces ponts (Van Damme, no date) (d).

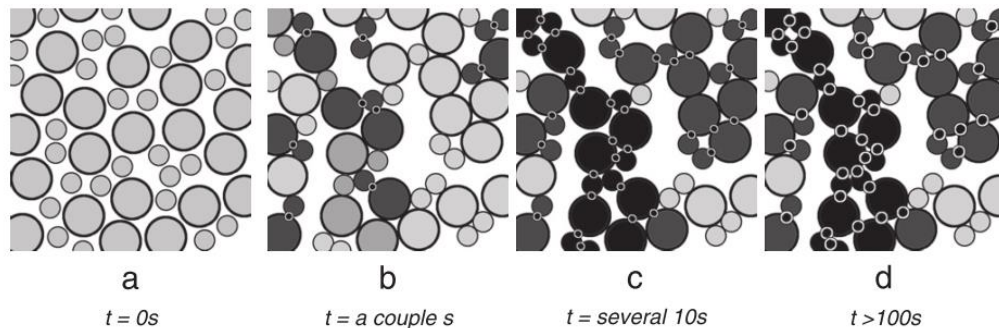


Figure I-15. Evolution de la structuration d'une pâte de ciment au cours du temps (Roussel et al., 2012)

Le volume des hydrates est supposé augmenter durant la phase dormante où le comportement rhéologique est thixotrope (le comportement macroscopique est réversible) (Banfill, 1979; Lapasin et al., 1979; Otsubo et al., 1980; Papo, 1988; Barnes, 1997b; Roussel, 2005, 2006). Au niveau macroscopique il est difficile de distinguer si la thixotropie résulte plus des ponts de C-S-H ou de la structuration colloïdale. Au niveau microscopique, les réactions chimiques ne sont pas réversibles mais les liaisons sont fragiles et peuvent être facilement détruites par le cisaillement. De plus, tant qu'il y a des espèces chimiques disponibles, de nouvelles liaisons se forment spontanément (Jiang et al., 1995; Nonat et al., 1997). L'hydratation et la thixotropie ne sont donc pas incompatibles. Ainsi, l'hydratation a un effet réversible jusqu'à ce que les forces exercées soient incapables de détruire les liaisons inter-particules, la maniabilité va ensuite décroître (Jiang et al., 1995; Nonat et al., 1997; Roussel et al., 2010).

Le type de rupture et les déformations appliquées sont associés au temps de repos ; dans une marge de 5 minutes, les déformations sont de quelque % et les ruptures se font au niveau des réseaux colloïdaux. Pour une durée de repos de 20 minutes, les déformations

sont de l'ordre de quelques centaines de % et les liaisons rigides des C-S-H sont détruites (Figure I-17).

### I.3.1.3. Mesure du seuil de cisaillement

On peut définir deux types de seuil de cisaillement selon que le matériau cisailé est initialement au repos ou en écoulement. Le seuil de cisaillement dynamique correspond à la contrainte minimale pour que l'écoulement du matériau s'arrête. Le seuil de cisaillement statique correspond à la contrainte de cisaillement minimale pour qu'un matériau initialement au repos puisse s'écouler.

Le seuil de cisaillement statique peut être mesuré en appliquant au matériau une faible vitesse de déformation constante. La contrainte de cisaillement augmente progressivement jusqu'à atteindre un pic, considéré comme le seuil de cisaillement statique (Figure I-16).

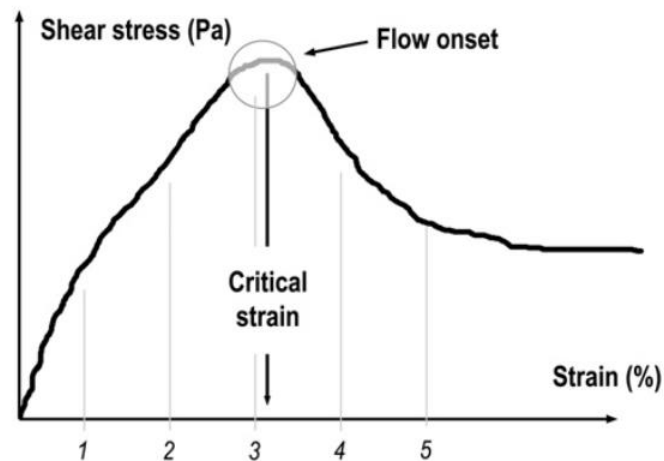


Figure I-16. Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation (Roussel et al., 2012)

La majorité des matériaux cimentaires ont une capacité à supporter une valeur de cisaillement déterminée avant de s'écouler. Cette valeur, correspondant au seuil de cisaillement est attribuée à la valeur de contrainte appliquée qui est plus grande que celle que les particules en interaction peuvent supporter (Tattersall and Banfill, 1983; Roussel, 2007). Les suspensions cimentaires sont connues pour présenter une évolution importante du seuil de cisaillement lorsqu'elles sont au repos. La connaissance du seuil de cisaillement et de son évolution temporelle est importante dans plusieurs applications, comme pour déterminer la pression exercée par les bétons auto-plaçant sur les coffrages (Assaad and

Khayat, 2004; Ovarlez and Roussel, 2006; Roussel, 2007; Telesca et al., 2014). Roussel (Roussel, 2006) indique que les comportements rhéologiques transitoires des pâtes de ciments, des mortiers et des bétons sont similaires, le sable et les gravillons étant des particules inertes non-colloïdales. Ainsi, la pâte de ciment est la seule source potentielle de la thixotropie et le seuil de cisaillement représente la structure et la force du réseau des particules de ciment (Flatt, 2004b; Roussel et al., 2010).

De petits seuils de cisaillement sont associés à la destruction des réseaux colloïdaux entre les particules de ciment qui se forment directement après l'arrêt du malaxage et de grands seuils sont associés à la destruction des hydrates formées (Roussel et al., 2012). Nachbaur et al. considèrent l'évolution du seuil de cisaillement avant la prise comme une signature de la nucléation des C-S-H considérés comme des ponts entre les particules de ciment (Nachbaur et al., 2001). Les interactions résultantes de l'attraction des réseaux colloïdaux entre les particules supportent des contraintes jusqu'à la rupture de ces réseaux pour une tension critique  $\gamma_c$  qui est de quelques % comme le présente la Figure I-17.

A court terme, plusieurs facteurs affectent le contact ou le non-contact entre particules dans les suspensions comme leur interaction par les forces de van der Waals et les forces électrostatiques (Flatt and Bowen, 2003; Flatt, 2004b, 2004a). Par exemple, l'ajout de polymères comme les super plastifiants hauts réducteurs d'eau peut aboutir à la répulsion électrostatique (Banfill, 1979; Yoshioka et al., 1997; Zingg et al., 2008).

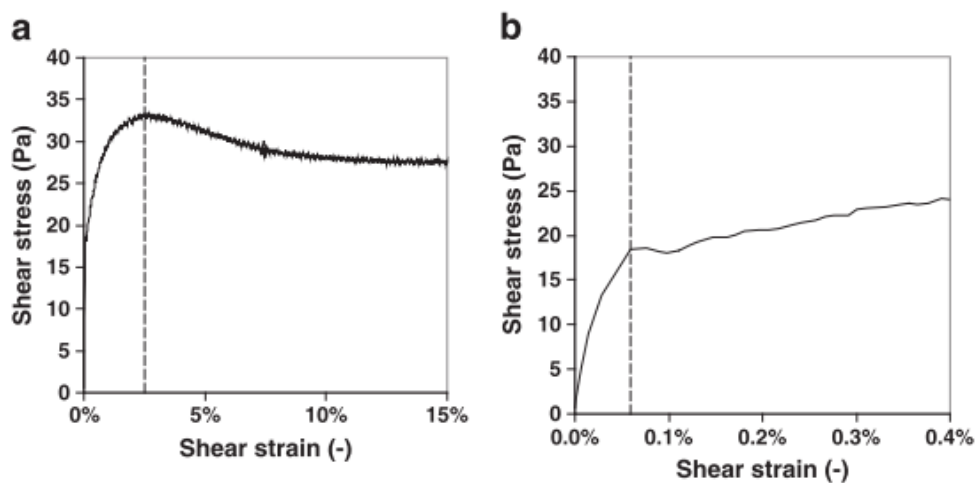


Figure I-17. Evolution des contraintes de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour un cisaillement entre a) 0 et 15% et b) entre 0 et 0.4%(Roussel et al., 2012)

### I.3.1.4. Modélisation de la thixotropie

Billberg (Billberg, 2003) et Ovarlez et Roussel (Ovarlez and Roussel, 2006) montrent que le seuil de cisaillement statique augmente avec le temps au repos. La Figure I-18 montre l'évolution du seuil de cisaillement d'une pâte de ciment au cours du temps. L'évolution du seuil ne présente pas un aspect linéaire durant les premières 75 minutes.

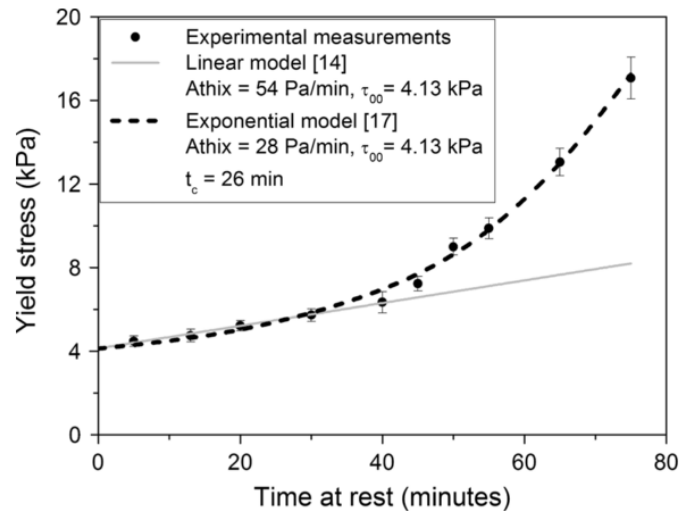


Figure I-18. Comparaison de l'évolution du seuil de cisaillement entre le modèle de Roussel et celui de Perrot (Perrot, Rangeard and Pierre, 2016)

D'après Roussel (Roussel, 2006), la thixotropie peut être considérée sur une courte période de maximum 30 minutes au cours de laquelle les aspects irréversibles de la structuration peuvent être ignorés (Figure I-19).

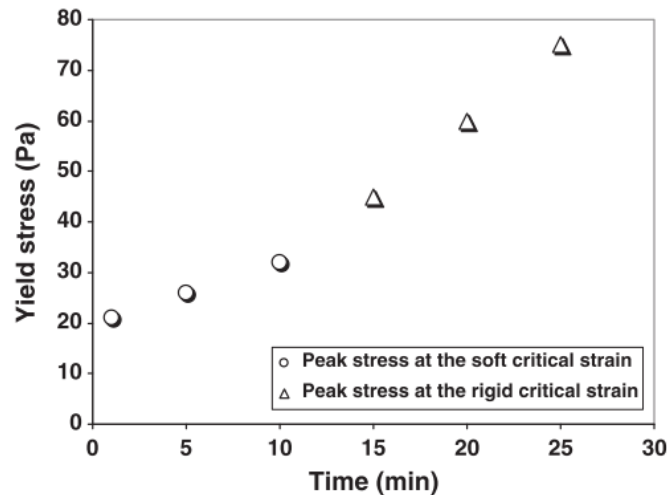


Figure I-19. Evolution du seuil de cisaillement au cours du temps d'une pâte de ciment OPC (Roussel et al., 2012)

Au cours des trente premières minutes, l'évolution du seuil de cisaillement avec le temps peut être considérée comme linéaire (Figure I-20) et Roussel et al. (Roussel, 2005, 2006) définissent le taux de structuration  $A_{thix}$  comme le taux constant d'augmentation du seuil de cisaillement en fonction du temps de repos selon l'Equation I.15)

$$\tau_0(t) = A_{thix}t + \tau_{0,0} \quad \text{Equation I.15}$$

avec  $\tau_{0,0}$  le seuil de cisaillement du matériau au temps zéro au repos.

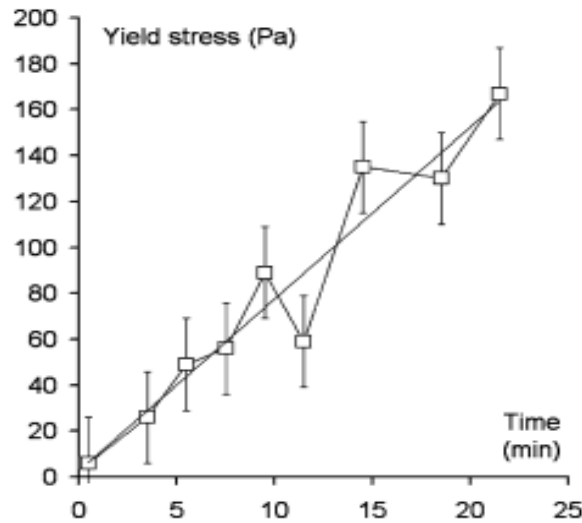


Figure I-20. Exemple de l'évolution du seuil de cisaillement au cours du temps à l'aide d'un rhéomètre à béton BTRheom (Ovarlez and Roussel, 2006)

La Figure I-20 montre les résultats obtenus par Ovarlez et Roussel (Ovarlez and Roussel, 2006) après plusieurs mesures sur différents BAP. En comparant la valeur initiale du seuil ( $\tau_{0,0}$ ) à l'évolution du seuil de cisaillement dans le temps  $\tau_{0,0}$  peut être considéré comme négligeable (Equation I.16):

$$\tau_0(t) = A_{thix}t \quad \text{Equation I.16}$$

Perrot et al. (Perrot et al., 2016) mettent l'accent sur le taux de structuration  $A_{thix}$  et son influence sur la caractérisation des matériaux cimentaires dans la construction additive. Ils proposent une contrainte d'écoulement exponentielle correspondant à l'accélération du seuil de cisaillement due à l'augmentation non linéaire de la fraction volumique solide de la pâte de ciment telle que présentée par Equation I.17 :

$$\tau_0(t) = A_{thix}t_c(e^{t_{rest}/t_c} - 1) + \tau_{0,0} \quad \text{Equation I.17}$$

où  $t_c$  est un temps caractéristique et  $\tau_{0,0}$  est la contrainte de cisaillement pour  $t_{rest}$  égal à 0, dont la valeur est fixée pour obtenir le meilleur ajustement avec les valeurs expérimentales (Billberg, 2003). La Figure I-18 présente une comparaison entre les deux modèles pour une courbe de l'évolution du seuil de cisaillement par rapport au temps pour un matériau utilisé en impression 3D.

Ovarlez et Roussel (Ovarlez and Roussel, 2006) mesurent des taux de structuration  $A_{thix}$  entre 0,1-0,2Pa/s et entre 0,3 et 1,6Pa/s respectivement pour les BAP (Assaad and Khayat, 2004).

### **I.3.2. Seuil de cisaillement et impression 3D**

Wangler et al. (Wangler et al., 2016) indiquent que la thixotropie est l'un des paramètres les plus importants en impression 3D (Figure I-22). La hauteur de béton imprimé peut être reliée au seuil de cisaillement du béton selon Equation I.18:

$$\tau = \rho g h / \sqrt{3} \quad \text{Equation I.18}$$

Dans le cas d'un matériau déposé en couches successives, le seuil de cisaillement varie au cours du temps. Ces auteurs établissent donc une relation entre les contraintes de cisaillement initiales  $\tau_{0,0} = \rho g h / \sqrt{3}$  et finales  $\tau_{0,i} = \rho g H_m / \sqrt{3}$  de la première couche imprimée de hauteur  $h$  et le nombre de couches imprimées par rapport à la hauteur finale de l'objet  $H_m$  (Equation I.19)

$$\tau_{0,i} / \tau_{0,0} = H_m / h \quad \text{Equation I.19}$$

Pour tenir compte de la variation du seuil de cisaillement au cours de l'impression, ces auteurs introduisent le taux de structuration  $A_{thix}$  selon Equation I.20:

$$A_{thix} = \rho g H_m / \sqrt{3} t_{H_m, in} = \rho g h / \sqrt{3} t_{h, min} \quad \text{Equation I.20}$$

avec  $t_{H_m, min}$  temps minimal requis pour arriver à la couche finale d'un élément de hauteur  $H_m$ , et  $t_{h, min}$  le temps minimal pour produire une couche d'épaisseur  $h$  (comme indiqué dans la Figure I-21). Ainsi, pour imprimer une structure de 80-150 cm faite de couches de 1-3 cm d'épaisseur, le seuil de cisaillement devrait donc augmenter d'un facteur compris



entre 25 et 150. Ainsi, le seuil de cisaillement du matériau doit augmenter très rapidement. On voit, à ce stade, l'importance de la chimie du liant utilisé pour mieux contrôler le comportement du mortier au cours du temps.

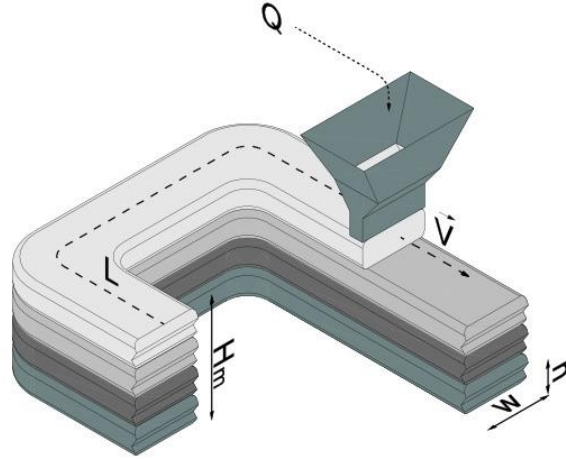


Figure I-21. Paramètres utilisés pour maîtriser le processus d'impression (Wangler et al., 2016)

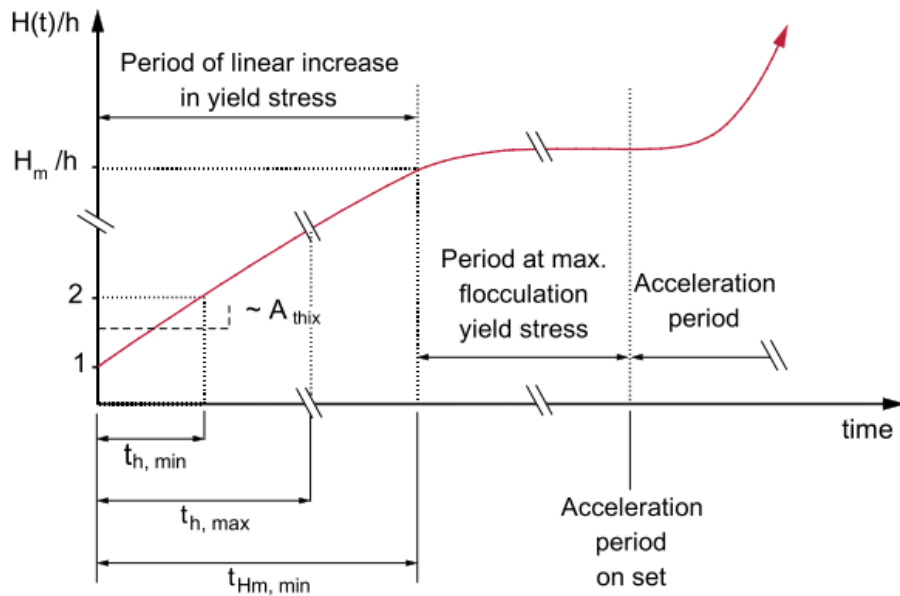


Figure I-22. Evolution des hauteurs des structures imprimées au cours du temps (Wangler et al., 2016)

## **I.4. Conclusion**

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet MATRICE, projet de recherche collaborative financé par la région Hauts-de-France et le fonds Feder et impliquant plusieurs établissements de recherche et d'enseignement supérieur de la région Hauts de France. La thèse poursuit deux objectifs. Le premier, relié au projet MATRICE, est de formuler un matériau cimentaire susceptible d'être imprimé à grande échelle en utilisant une imprimante 3D ; d'un volume hors tout d'environ 1 m<sup>3</sup>. Le second objectif, vise à établir une méthodologie de formulation, de développement et de caractérisation d'un liant à prise contrôlée pour l'impression 3D.

Le deuxième chapitre présente la méthodologie de formulation adoptée ainsi que la caractérisation à l'état frais et à l'état durci des mortiers formulés. À l'échelle du laboratoire, grâce aux volumes réduits des mélanges, un grand nombre d'essais peut être réalisé. Les mortiers imprimables ainsi formulés n'ont plus qu'à être légèrement ajustés pour pouvoir être imprimés à l'échelle réelle. Par conséquent, une procédure à deux échelles est définie. D'abord, à l'échelle du laboratoire, une méthodologie de formulation est fixée afin de choisir les matériaux utilisés dans la préparation du mortier. Ensuite, les proportions sont fixées afin d'obtenir un mortier extrudable et constructible. Deux mortiers à prise adaptée à l'application sont ainsi développés ; mortier à prise lente pour les géométries larges et rapide pour les géométries élancées. Ces mortiers sont testés à l'échelle réelle après le réglage des paramètres de l'imprimante avec les propriétés des mortiers. Différentes géométries sont imprimées avec les deux mortiers développés et avec des mélanges adaptés en changeant le type de sable ou de ciment.

Dans le chapitre trois, les caractéristiques chimiques des pâtes de ciment à base de mélanges OPC/CSA avec moins de 10% de CSA sont étudiées et comparées aux pâtes de ciment de 100% OPC et 100% CSA.

Le quatrième chapitre étudie l'évolution du comportement rhéologique de 6 pâtes de ciment contenant différentes mélanges OPC/CSA. Les effets du pourcentage en CSA, du rapport E/C et du dosage en superplastifiant (SP) sur les mélanges OPC/CSA sont également étudiés.



# Chapitre II Formulation et caractérisation de mortiers imprimables

## II.1.Introduction

Ce chapitre présente le travail de formulation réalisé dans la thèse pour mettre au point deux compositions de mortiers imprimables, l'un « à prise lente », adapté à l'impression de pièces de grande étendue, l'autre « à prise rapide » destiné à l'impression de pièces plus élancées. Les matériaux utilisés sont tout d'abord décrits. La méthodologie de formulation qui a été suivie est ensuite exposée. Puis les propriétés des matériaux développés sont caractérisées à l'état frais et à l'état durci. Les mortiers formulés sont finalement mis en œuvre à grande échelle à l'aide d'une imprimante ou d'un robot.

## II.1. Matériaux

### II.1.1. Ciments OPC et CSA

Deux ciments ont été utilisés : un ciment portland EXTREMAT® CEM I 52,5 N-SR3 CE PM-CP2 NF I contenant 99% de Clinker (noté CEM I dans toute la suite) et un ciment sulfoalumineux bélitique Alpenat (noté CSA dans toute la suite), tous deux issus de la société Vicat. Les Tableaux II.1 et II.2 ci-dessous présentent les caractéristiques chimiques et minéralogiques du CEM I et du CSA fournies par le fabricant. Les fiches techniques des deux ciments seront fournies en annexes A et B.

Tableau II.1. Compositions chimiques du CEM I et du CSA

Composition	Na <sub>2</sub> O eq.	Perte au feu 950°C	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	Résidu insoluble
CEM I	0.46	1.20	0.91	20.96	3.65	5.05	64.51	2.24	0.06	0.2	0.45
CSA	0.16	3.8	-	8.16	18.22	7.64	43.60	15.24	0.05	-	-

Tableau II.2. Compositions minéralogiques et principales caractéristiques du CEM I et du CSA

Composition	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> FT	C <sub>4</sub> AF	C\$	Chaux libre	Surface Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Densité	Temps de début de prise (min)
CEM I	62.6	-	16.5	-	1.5	-	13.1	4	0,92	3940	3.19	168
CSA	-	54.3	29.1	4.5	-	9.3	-	0.4	0.2	4500	2.97	42

### ***II.1.2. Sable***

Un sable calcaire concassé 0/2mm avec 19% de fines (particules inférieures à 63 $\mu$ m) fournit par les Carrières du Boulonnais a été utilisé. Le sable a une masse volumique réelle de 2670 kg/m<sup>3</sup> et une absorption d'eau WA<sub>24</sub> de 0,52%. La Figure II-1 présente la courbe granulométrique du sable.

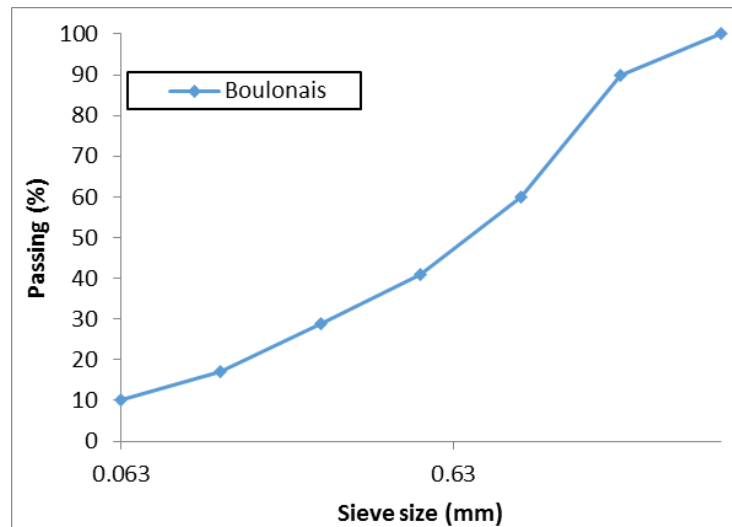


Figure II-1. Courbe granulométrique du sable

### ***II.1.3. Superplastifiant***

Un superplastifiant de nouvelle génération (copolymère acrylique non chloré polyvalent (SP)/haut réducteur d'eau, SIKA VISCOCRETE TEMPO 11) a été utilisé. L'annexe C détaille les propriétés du SP.

## **II.2. Méthodologie de formulation**

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre bibliographique, aucune norme ne couvre à l'heure actuelle la formulation ou la caractérisation des matériaux cimentaires imprimables. La définition d'un cahier des charges nécessite pourtant d'une part de disposer d'essais permettant de caractériser les différentes propriétés visées du matériau et d'autre part de fixer des performances à atteindre pour chacune de ces propriétés. La composition du

matériau peut ensuite être fixée par itérations successives, en modifiant progressivement les différents paramètres de formulation des mortiers jusqu'à atteindre les performances visées.

### **II.2.1. Dispositif manuel d'impression 3D au laboratoire**

A l'échelle du laboratoire, l'impression 3D a été simulée manuellement, en utilisant un « pistolet à colle ». La Figure II-2 présente l'outil utilisé. Ce dernier est constitué d'un tube cylindrique de 5cm de diamètre, dans lequel peut coulisser un piston qui applique une pression (contrôlée manuellement) sur le matériau fluide se trouvant dans le tube. Ce dernier est ainsi extrudé à travers un ajutage en plastique. Des ajutages de différentes géométries ont pu être réalisés par impression 3D plastique. Sauf mention contraire, un ajutage tronc conique d'ouverture à la base de 5cm de diamètre et de 1cm de diamètre en sortie a été utilisé. Ce pistolet est considéré comme un test de simulation manuelle de l'impression 3D à l'échelle du laboratoire avant de passer à une impression à grande échelle. Il sert tout d'abord à vérifier l'extrudabilité du mortier en choisissant  $D_{\max}$  des matériaux utilisés convenable au diamètre de la buse.



Figure II-2. Pistolet utilisé pour l'impression 3D manuelle

### **II.2.2. Cahier des charges**

Dans ce travail nous avons tout d'abord cherché à développer des essais simples permettant de simuler, à l'échelle du laboratoire, le procédé d'impression 3D pour fixer un cahier de charges. La simplicité du dispositif utilisé est nécessaire d'une part afin d'assurer la

répétabilité des essais de caractérisation et d'autre part pour limiter le plus possible la quantité de matériaux utilisés et la lourdeur des essais.

Le cahier des charges est ainsi défini de la manière suivante : le mortier doit être extrudable, il doit être également constructible et permettre l'empilement de plusieurs couches successives tout en ayant une résistance à la compression à 28 jours des mortiers imprimés comparable à celle des mortiers traditionnels.

### **II.2.3. Mesure de l'extrudabilité**

Le mortier est tout d'abord malaxé selon le protocole décrit plus loin dans ce chapitre (partie I.4). Il est ensuite placé dans le pistolet à l'aide d'une spatule puis est légèrement compacté en frappant manuellement la paroi du pistolet pour s'assurer qu'il n'y a pas de zones vides. Ensuite, le pistolet est fermé et une pression manuelle lente et monotone est exercée sur le piston pour extruder le mortier en un cordon le plus régulier possible.

Pour que le mortier soit considéré comme extrudable trois critères doivent être remplis. Tout d'abord, le mortier ne doit pas s'écouler seul du pistolet, l'application d'une légère pression doit au contraire être nécessaire. De plus, la quasi-totalité du mortier contenu dans le pistolet doit pouvoir être extrudée sans blocage ni filtration.

Le matériel utilisé permet de mettre en évidence très simplement les risques de blocages. Lorsque la pression nécessaire pour faire sortir le mortier devient trop élevée, l'extrusion s'arrête et le mortier est alors considéré comme non extrudable (Figure II-3). La filtration se traduit quant à elle par la sortie d'un coulis fluide dépourvu de particules grossières, un blocage suit généralement très vite les cas de filtration car les particules de sable s'accumulent dans l'extrémité de la buse.

Plusieurs paramètres de formulation ont été modifiés pour favoriser l'extrudabilité comme le rapport entre le  $D_{\max}$  du sable et l'ouverture de la buse, le volume de la pâte de ciment et la fluidité du mortier.

Le diamètre de la tête de la buse pourrait être réglé en recoupant la partie tronc conique du dispositif. Toutefois, les diamètres de buses des premiers dispositifs d'impression utilisés

à grandes échelles étaient de 1 cm. Nous avons donc préféré limiter le diamètre de la tête du pistolet à 1cm et jouer sur la granulométrie du sable pour améliorer l'extrudabilité des mortiers.

Plusieurs tentatives ont été nécessaires pour remplir les spécifications fixées pour le mortier extrudable. Au cours de ces essais, certains cas de défaillance se sont produits pendant l'extrusion en bloquant la buse en raison du durcissement rapide ou de la filtration (Figure II-3). D'autres étaient dues à l'excès de la fluidité des matériaux qui sortaient de la buse sans exercer une pression sur le pistolet (Figure II-4).



Figure II-3. Blocage de la buse à cause du durcissement du mortier



Figure II-4. Exemple d'un matériau trop fluide



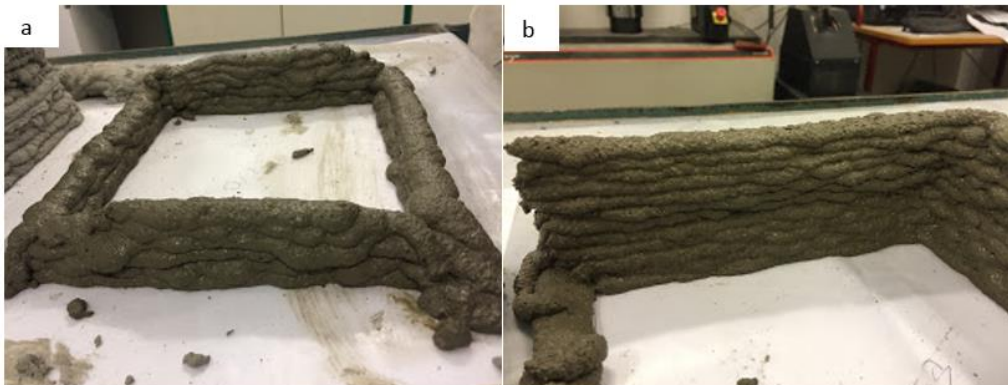
## **II.2.4. Mesure de constructibilité**

La constructibilité est ensuite testée en imprimant manuellement le matériau en couches successives. Comme discuté dans la bibliographie, le matériau développé et la forme imprimée sont reliés. Au cours de l'impression, deux modes de défaillances peuvent être définis.

Le premier type de défaillance est dû à un manque de seuil de cisaillement du matériau et correspond à une rupture due à l'affaissement des couches inférieures qui ne sont pas capables de supporter le poids des couches superposées (Figure II-5.a). La Figure II-5.b montre un mortier constructible qui ne présente pas d'affaissement au niveau des couches inférieures. Par contre, les couches du bas du matériau dans la Figure II-5.a s'étalent et le seuil du cisaillement du mortier est dépassé. C'est le premier type de rupture.

Le second type de défaillance est présenté dans la Figure II-6.a et correspond plutôt à une instabilité mécanique (flambement de la structure en matériau frais). Le matériau développé montre un matériau constructible (premières couches non étalées). Par contre, la structure n'est pas stable pour ce matériau (mur droit) et au bout d'une certaine hauteur l'ensemble de la forme s'effondre sur le côté.

Dans cette étude, on attribue le terme de constructibilité uniquement au premier type de rupture, nous considérons donc ce critère comme un critère purement lié au matériau et non à la forme imprimée.



**Figure II-5. a) mortier trop fluide et considéré comme non constructible b) mortier constructible permettant la superposition d'une dizaine de couches**

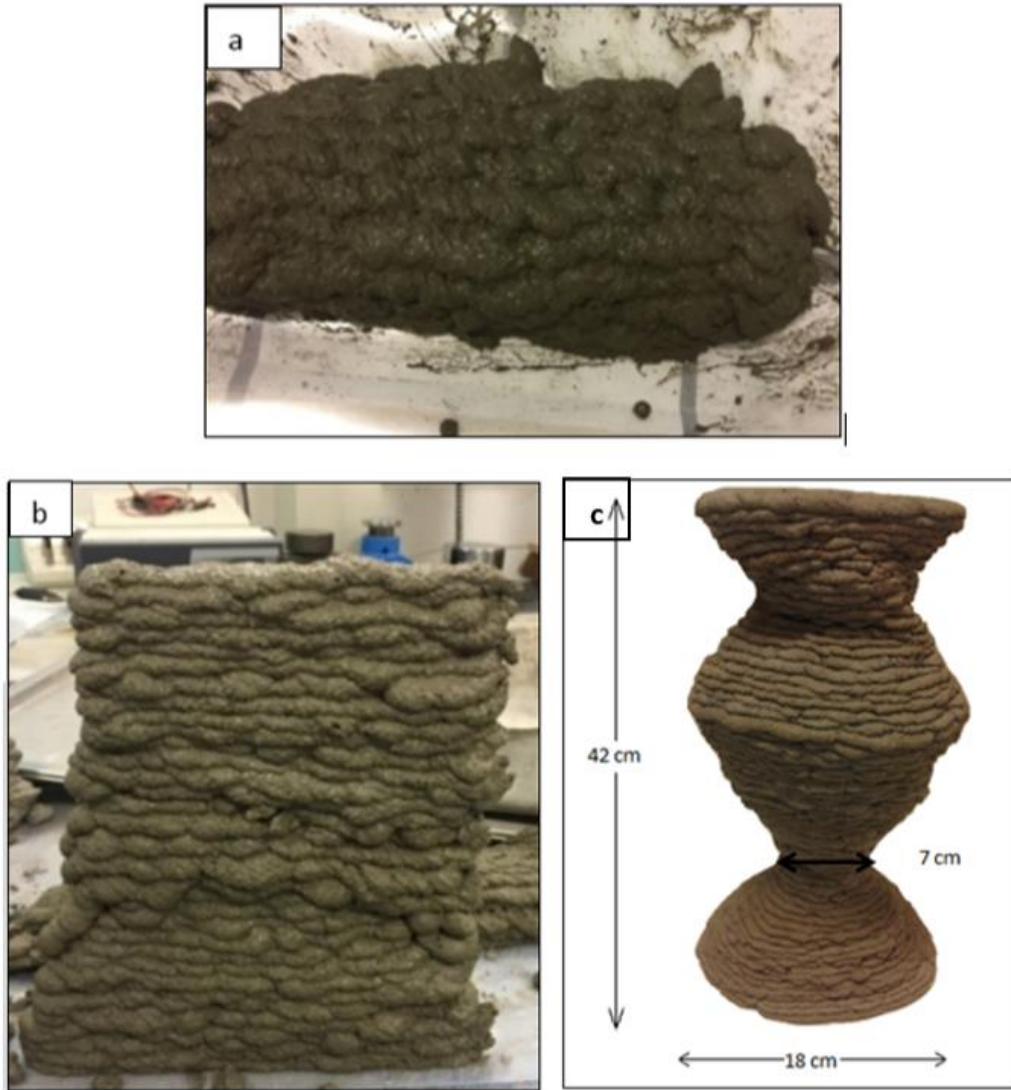


Figure II-6. a) Effondrement d'un mortier constructible (environ 8 couches) en raison d'une instabilité de structure et b) construction « manuelle » d'une pièce de plus de trente couches avec l'encre rapide développée dans la thèse

### ***II.2.5. Mesure de la résistance à la compression***

Afin de tester la résistance à la compression des matériaux imprimés, il faut pouvoir réaliser des éprouvettes en couches successives. Là encore le pistolet est utilisé pour réaliser des couches superposées. L'influence du mode de mise en œuvre sur les performances mécaniques est alors évaluée en comparant des spécimens imprimés à des spécimens non-imprimés et mis en œuvre de manière normalisée. Deux méthodes de mise en œuvre ont donc été suivies. Les mortiers ont d'abord été placés selon la norme EN NF-196-1 (à la table à chocs). Ce type de mise en œuvre permet de tester les propriétés mécaniques du

matériau dans des conditions normalisées, sans prendre en compte l'effet du mode de mise en œuvre. Une seconde méthode de remplissage a également été utilisée pour fabriquer des éprouvettes imprimées. Dans ce cas, le mortier a été directement imprimé dans les moules 4x4x16 cm en utilisant le pistolet avec une buse rectangulaire spéciale de 3x1 cm<sup>2</sup> afin d'avoir la simulation la plus proche possible du processus d'impression. Le processus d'impression de ces échantillons consiste à déposer 3 couches les unes au-dessus des autres sans compactage (Figure II-7). Les spécimens sont imprimés dans des moules 4x4x16 cm afin d'avoir des surfaces lisses latérales permettant une application facile de la charge lors des essais de compression. La direction de la force exercée est alors parallèle aux couches imprimées puisque les échantillons sont chargés sur les surfaces latérales plates des échantillons.

L'objectif du deuxième mode de remplissage est de mettre en évidence l'influence de la superposition des couches sur les résistances des spécimens testés.



**Figure II-7. Développement de spécimens 4x4x16cm imprimés pour les essais mécaniques**

Après le moulage des échantillons imprimés et non-imprimés, tous les échantillons sont placés dans une pièce stabilisée à 20°C dans un sac en plastique avec une petite quantité d'eau déminéralisée afin de maintenir une humidité relative de 100%. Après deux jours, les échantillons sont démoulés et replacés dans les mêmes conditions jusqu'aux essais. Les spécimens imprimés ont été directement imprimés dans la pièce et placés une heure plus tard dans les sacs afin d'éviter tout effet de vibration sur les éprouvettes.

## II.3. Formulations testées

La procédure de mélange standard de la norme EN 196-1 a été modifiée pour aboutir au mortier requis pour l'impression 3D. Les étapes sont les suivantes :

- le ciment est placé dans le récipient du mélangeur
- l'eau contenant le SP est ajoutée au ciment ; le temps zéro est compté à partir du moment où l'eau entre en contact avec le ciment
- le sable est ajouté lentement pendant la première minute en mélangeant à basse vitesse
- le mélange est malaxé à haute vitesse pendant 30 secondes
- le mortier est raclé dans le récipient du mélangeur pendant 30 secondes
- un nouveau mélange à haute vitesse pendant 2 minutes 30 secondes est réalisé

A partir de la méthodologie présentée dans la partie précédente (I.3), différents essais ont été réalisés jusqu'à obtenir des mortiers satisfaisant au cahier des charges fixé. Un schéma représentant les trois étapes est présenté dans la Figure II-8.

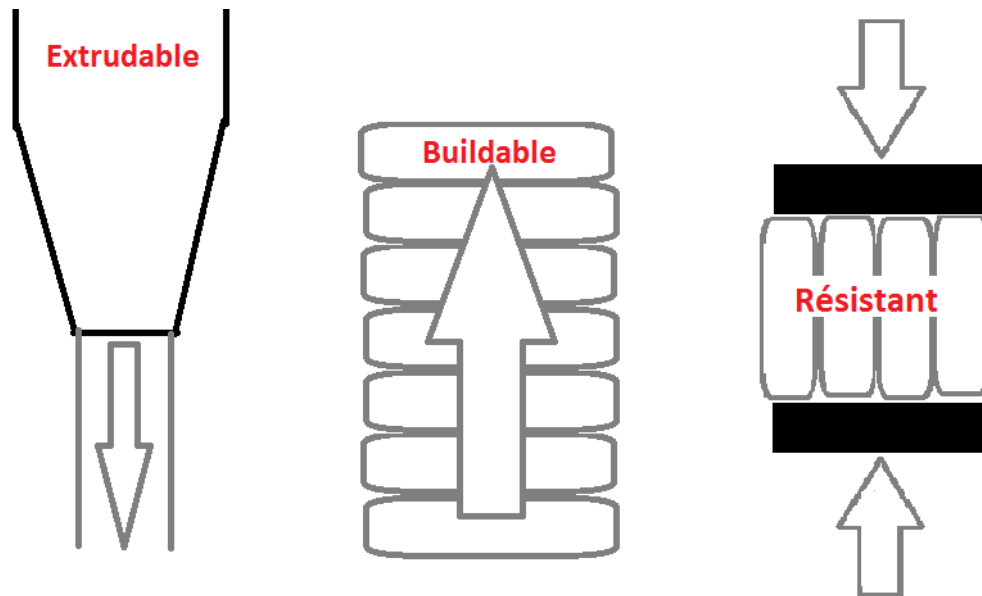


Figure II-8. Schématisation du cahier des charges

Deux mortiers ont été formulés avec deux types de liants, à base de CEM I seul ou à base de mélange CEM I et CSA. De plus, après avoir utilisé plusieurs types de sables, il s'est

avéré que le  $D_{\max}$  du sable était un paramètre du premier ordre pour le contrôle de l'extrudabilité. Un sable de  $D_{\max}=2\text{mm}$  a finalement été choisi (sable concassé 0/2mm à 19% de fines fourni par les Carrières du Boulonnais).

Les différents paramètres de formulation des mortiers (rapport CSA/OPC, rapport sable/Ciment, rapport E/C, dosage en superplastifiant) ont ensuite été modifiés afin d'obtenir des propriétés à l'état frais satisfaisant au cahier des charges fixé (extrudabilité et constructibilité). Ces premiers mortiers ont dû être formulés au début du projet MATRICE, afin de pouvoir fournir aux autres partenaires du projet des compositions permettant les premiers essais d'impression à l'échelle 1. A ce stade, les compositions ont été en partie fixées par tâtonnement. Les formulations des deux mortiers utilisées par la suite ne sont donc probablement pas optimisées et les résultats obtenus au cours de la thèse et présentés dans les chapitres suivants, permettraient sans doute, aujourd'hui, de converger plus rapidement vers des compositions encore mieux adaptées.

Les compositions de ces matériaux sont présentées dans le Tableau II.3. Ces mélanges sont considérés pour le reste de l'étude comme des mortiers à prise lente (M100/0) ou à prise rapide (M93/7). Les mélanges sont désignés en fonction du pourcentage de CEM I et de CSA utilisé : le premier nombre fait référence au pourcentage de CEM I et le second au pourcentage de CSA. Ainsi, M93/7 fait référence à un mélange composé de 93% d'OPC et de 7% de CSA. L'étiquette M désigne les Mortiers. Les spécimens imprimés ayant les mêmes compositions sont marqués M100/0-P et M93/7-P dans ce qui suit.

**Tableau II.3. Compositions des mélanges de M100/0 et M93/7**

	M100/0	M93/7
Sable (g)	850	800
OPC (g)	682,75	627,75
CSA (g)	0	47,25
Eau (g)	236,25	236,25
SP (g)	1,76	1,76
E/C	0,346	0,35
SP/C	1,76	1,76

## II.4. Propriétés à l'état frais

### II.4.1. Caractérisation à l'état frais au pistolet

Les deux mortiers (Tableau II.3) ont permis de formuler des mortiers extrudables. D'un point de vue rhéologique, le comportement des mortiers M100/0 et M93/7 était très similaire en ce qui concerne l'extrusion et le dépôt des premières couches. Cependant, l'ajout de CSA dans le mélange permet un raidissement plus rapide du matériau et offre une meilleure aptitude à la construction pour M93/7 que pour M100/0. En fait, le pourcentage de 7% a permis de conserver l'ouvrabilité du mortier pendant le malaxage et un raidissement rapide pour les couches superposées.

Pour illustrer la bonne constructibilité du mortier M93/7, des parois de 21 cm de longueur ont été imprimées avec 30 couches de 0,5 cm de hauteur chacune (Figure II 6.b). Ensuite, des formes avec des bases circulaires avec un diamètre variable ont été imprimées comme le montre la Figure II-6.c. Ces structures ont été faites à partir de plusieurs mélanges (environ 750 ml chacun) directement après le mélange du mortier (5 minutes) avec une période d'impression de 15 minutes chacune et séparée par 5 minutes de mélange du matériau.

Deux mortiers imprimables ont été fabriqués à partir des matériaux indiqués dans le Tableau II.3. La différence entre ces deux mélanges est reliée à leur application : un mélange est utilisé pour les structures larges (M100/0) et le deuxième (M93/7) pour des structures plus élancées. Les deux mélanges partagent le même volume d'eau, de SP et de ciment. La quantité de sable a été modifiée pour améliorer l'extrudabilité du M93/7.

Ainsi, en changeant les paramètres de la formulation (sable ou ciment), le pistolet est une méthode simple et rapide qui permet de converger vers un mortier imprimable.

### II.4.2. Essais au Cône MBE

Traditionnellement, le comportement rhéologique à l'état frais est étudié par des essais comme le cône MBE. Nous avons donc tout d'abord essayé d'utiliser ce dispositif pour

caractériser le comportement à l'état frais des mortiers imprimables. Le mode de remplissage du cône a toutefois été modifié en raison de la fermeté des mortiers.

Le cône MBE est placé au milieu d'une table à choc puis rempli jusqu'à moitié puis soumis à 5 chocs. Le moule est ensuite complété et soumis à 5 nouveaux chocs avant de lisser la surface du cône. L'affaissement « a » est ensuite mesuré comme indiqué dans la Figure II-9. L'affaissement est mesuré à 20, 30, 45 et 60 minutes. A chaque échéance, après la préparation des mortiers, ces derniers sont laissés sans malaxage dans un bol et protégés de la dessiccation par un film. La Figure II-10 montre que le remplissage du cône au cours du temps n'était pas complet. L'affaissement n'est pas alors mesurable. Ainsi, comme les matériaux imprimables en 3D sont généralement très fermes, le cône MBE ne semble pas être adapté à leur caractérisation.

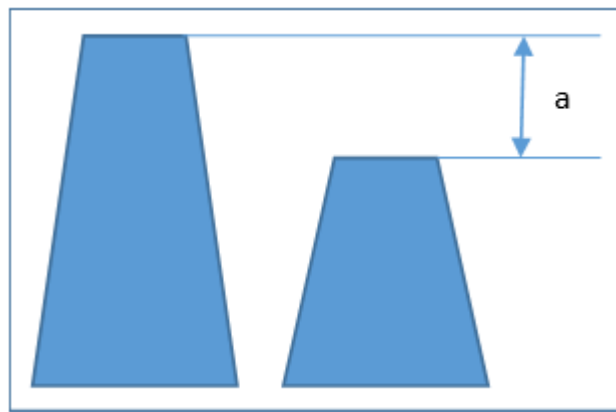


Figure II-9. Schématisation du cône MBE et de l'affaissement « a »



Figure II-10. Cône MBE test réalisé sur le mortier 93/7 en laissant le mortier au repos à 20, 30, 45 et 60 minutes respectivement



### **II.4.3. Cisaillement estimé à partir du plongeur de Vicat au repos**

Le cône MBE ne pouvant pas être utilisé dans cette étude, le seuil de cisaillement du matériau a été évalué sur la base d'un test de pénétration. La profondeur de pénétration  $h$  du plongeur de Vicat pour le test de consistance standard (plongeur de diamètre  $\varnothing=10\text{mm}$  défini par ISO 9597) dans les mortiers est mesurée. Les mortiers sont testés à 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min et 45 min au repos. D'après Le et al. [17], le seuil de cisaillement des échantillons de béton frais est affecté par leur état (mélangé ou au repos), le seuil est élevée. Par conséquent, afin de simuler la contrainte de cisaillement du matériau après impression (au repos), les échantillons sont conservés sans agitation. Afin d'avoir ces valeurs, 6 moules déjà placés sur une table à chocs ont été remplis après 5 minutes de mélange du mortier et ensuite soumis à 3 chocs afin d'assurer un remplissage correct des moules. Après cela, les échantillons sont maintenus au repos jusqu'à ce que la mesure soit faite afin de calculer l'évolution du seuil de cisaillement.

Lootens et al. (Lootens et al., 2009) ont montré que le seuil de cisaillement peut être dérivé de la mesure de pénétration avec un plongeur cylindrique de rayon  $R$  selon l'Equation II.1:

$$\tau_0 = 3/(2\pi Rh) \quad \text{Equation II.1}$$

Ensuite, les seuils de cisaillement des deux matériaux ont été calculés sur la base de la corrélation avec la profondeur  $h$  et le rayon  $R$  selon l'équation II.1.

La Figure II-11 présente l'évolution des seuils de cisaillement des mortiers M100/0 et M93/7. Jusqu'à 25 minutes, le seuil de cisaillement de M100/0 augmente lentement puis au delà de 25 minutes, l'augmentation est beaucoup plus rapide. Ce résultat semble conforme à l'étude bibliographique qui indique qu'un comportement non-thixotrope commence à partir d'environ 30 minutes (Roussel et al., 2010). L'évolution du seuil de M93/7 est également présentée. A 10 minutes, le seuil de M93/7 est égal à celui de M100/0 puis il augmente très rapidement et aucun enfoncement n'est plus mesurable après 20 minutes.



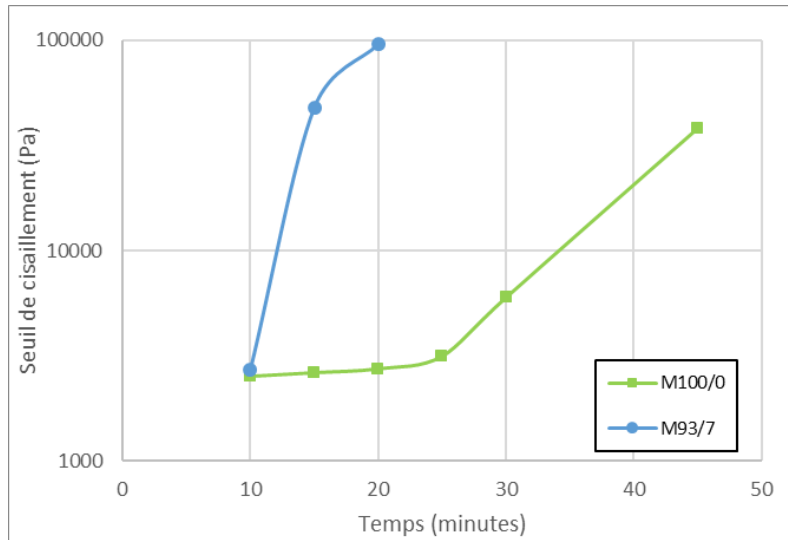


Figure II-11. Seuil de cisaillement de M100/0 et M93/7

#### **II.4.4. Enfoncement au Fall cône avec malaxage**

Dans le cas des mortiers remalaxés, le test de Vicat utilisé dans la partie précédente n'était pas efficace. En effet, le faible diamètre du plongeur ne permettait pas d'avoir une valeur de l'enfoncement mesurable, ce dernier atteignant systématiquement le fond du moule à chaque mesure. Un autre test simple était nécessaire pour évaluer le comportement à l'état frais pour les mortiers mélangés. Le test du Fall cône PR NF EN ISO 17892-6 a permis un suivi de l'évolution de la pénétration du cône lors du changement des caractéristiques rhéologiques de la pâte de ciment avec malaxage. L'échantillon est placé dans un gobelet en métal de 55 mm de diamètre et de 40 mm de profondeur, rempli à refus, tapé 10 fois avant d'araser la surface et 10 fois de plus pour avoir une surface plane et éliminer les vides. Un cône de rayon de 1cm et de hauteur de 3.5cm et de masse 80g est libéré au centre de la coupe et la pénétration est enregistrée. Les valeurs de la pénétration sont mesurées chaque 5 minutes jusqu'à avoir un enfoncement nul. Le mortier est mélangé dans le malaxeur pour 3 minutes avant de mesurer l'enfoncement.

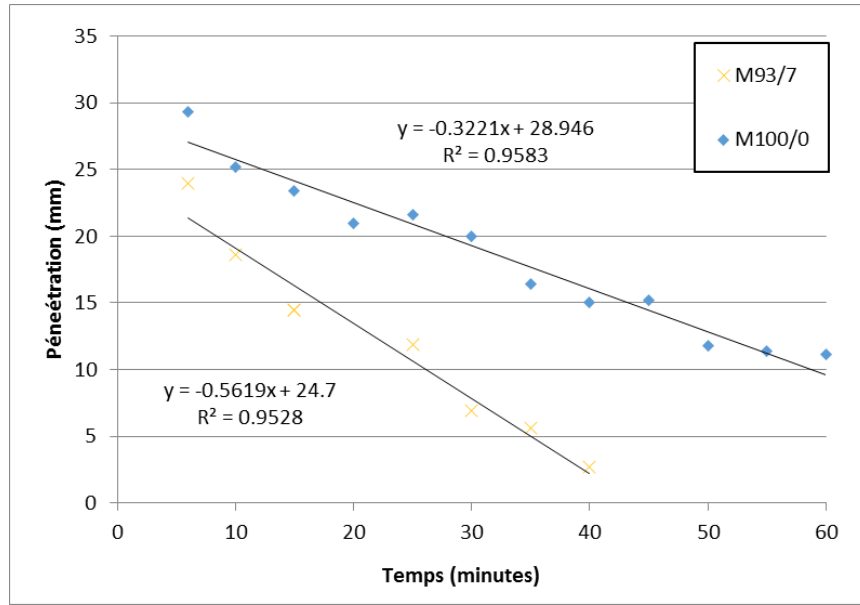


Figure II-12. Résultats du Fall cône M100/0 et M93/7

Le test au pistolet a été effectué en parallèle à cet essai afin de vérifier l'imprimabilité du matériau au cours du temps. Les valeurs en rouge dans le Tableau II.4 montrent les intervalles dans lesquels les matériaux sont imprimables. La valeur la plus élevée correspond à la limite de constructibilité (25,2 mm et 24 mm pour M100/0, M93/7 respectivement) et les moins élevées à la limite d'extrudabilité (11,8 mm et 11,9 mm pour M100/0 et M93/7 respectivement). Ces valeurs limites sont très proches pour les 2 mortiers. Par conséquent, pour une pénétration du cône entre 12mm et 24mm, le mortier peut être considéré comme imprimable. Ainsi, ce test simple a permis de définir une gamme de pénétration où un mortier peut être considéré comme imprimable.

En outre, les courbes de pénétration au cours du temps des deux mélanges M93/7 et M100/0 sont présentées Figure II-12. La variation de la pénétration du Fall cône suit une pente plus forte pour le M93/7 que celle du M100/0. Cela met en évidence l'effet du CSA sur le durcissement plus rapide pour M93/7 par rapport à M100/0.

Tableau II.4. Résultats de pénétration du test de Fall cône

Temps (min)	Enfoncement (mm)	
	M100/0	M93/7
6	29.3	24
10	25.2	18.6
15	23.4	14.5
20	21	14.5
25	21.6	11.9
30	20	6.9
35	16.4	5.6
40	15	2.7
45	15.2	
50	11.8	
55	11.4	
60	11.1	

## II.5. Temps de prise des mortiers OPC/CSA

Les temps de prise des mortiers sont déterminés avec l'appareil de Vicat en suivant à la norme (NF EN 196-3). Les mortiers sont placés dans le moule dans l'appareil de Vicat automatique équipé de l'aiguille de  $\varnothing = 1,13$  mm. Les mesures sont prises automatiquement par l'appareil toutes les 5 minutes sur le même échantillon et séparées de 10 mm de la bordure du moule et les unes des autres. L'appareil a été placé à une température contrôlée de 20°C et le moule a été placé dans un récipient rempli d'eau de sorte que la surface de la pâte soit immergée d'au moins 5 mm pour garder l'humidité. Le temps de début de prise est identifié pour une profondeur de pénétration telle que la distance entre la sonde et la base du moule est de 6mm. Pour le temps de fin de prise, cette distance est de 37mm.

Les résultats des essais de pénétration de M100/0 et M93/7 au cours du temps sont présentés à la Figure II-13. Leurs intersections avec les deux droites à 6 mm et 37.5 mm représentent respectivement les temps initial et final de prise. Pour M93/7, le temps de début de prise est enregistré à 110 minutes et le temps de fin de prise à 150 minutes. En ce qui concerne M100/0, le temps de début de prise est de 180 minutes tandis que le temps de fin de prise est de 265 minutes. Par conséquent, les temps de prise sont plus petits lorsque le CSA est utilisé. De plus, la durée entre le début et la fin de prise est raccourcie à plus de

la moitié entre les 2 mélanges (40 minutes et 85 minutes pour P93/7 et P100/0 respectivement). Ainsi, l'effet du CSA est clair sur l'accélération du raidissement des mortiers et l'augmentation de la constructibilité.

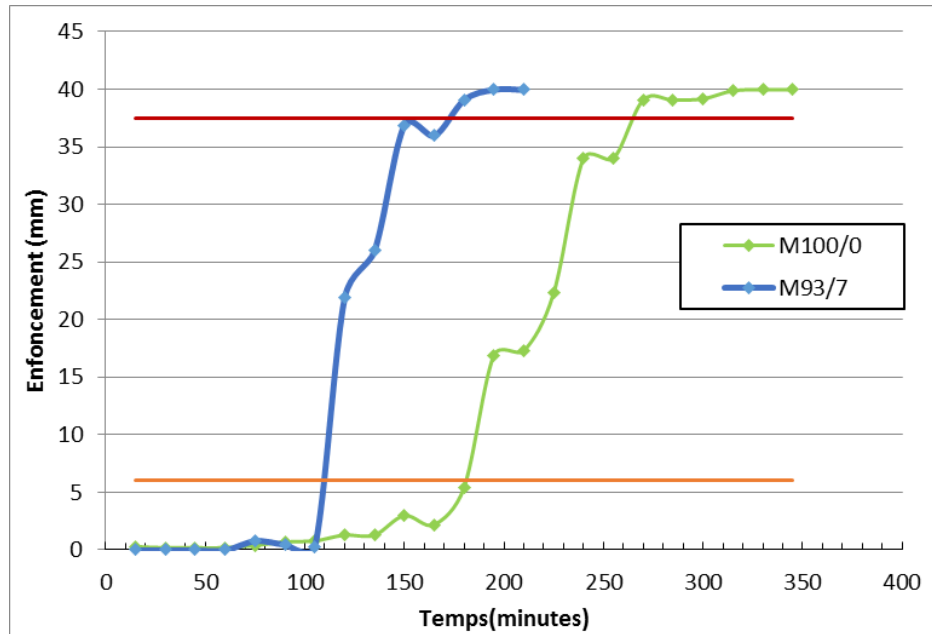


Figure II-13. Début et fin de prise avec l'aiguille de Vicat pour M100/0 et M93/7

## II.6. Effet du matériau et de la technique d'impression 3D sur les propriétés mécaniques

Les essais mécaniques ont été réalisés pour les mortiers M100/0, M93/7, M100/0-P et M93/7-P à 2, 7, 28 et 60 jours selon les normes EN NF-196-1. Chaque valeur est donc calculée comme la moyenne de 6 spécimens.

La Figure II-14 présente la résistance à la compression des mortiers M100/0, M100/0-P, M93/7 et M93/7-P après 2, 7, 28 et 60 jours d'hydratation. Pour rappel, M100/0 et M93/7 représentent les mortiers moulés suivant les normes NF EN196-1. Les échantillons des séries M100/0-P et M93/7-P sont préparés avec les mêmes mélanges mais imprimés dans des moules en couches superposées.

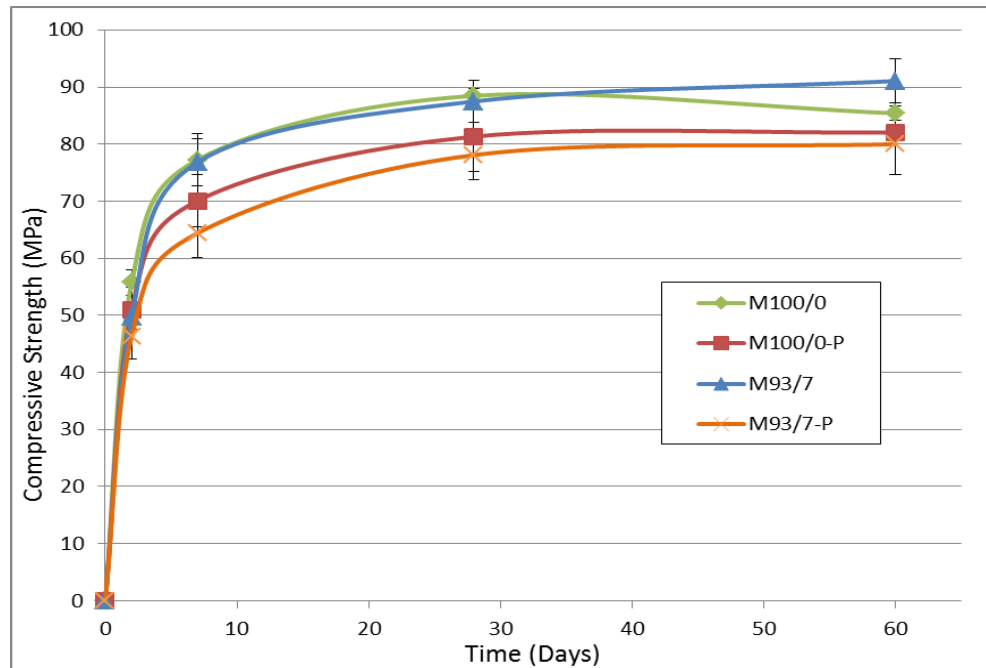


Figure II-14. Résistance à la compression de M100/0, M100/0-P, M93/7 et M93/7-P

A deux jours, la résistance à la compression des mortiers M100/0 et M93/7 est quasi identique. Ce résultat montre que, malgré la modification des réactions d'hydratation due à l'incorporation de 7% de CSA dans le mortier M93/7, la résistance à la compression précoce n'a pas été affectée. Ceci suggère que l'incorporation d'une petite quantité de CSA dans le CEM I permet de modifier le raidissement du matériau pendant la période d'induction, mais n'affecte pas (ou affecte guère) le durcissement du ciment par la suite. Les évolutions des résistances moyennes à la compression de M93/7 et M100/0 sont ensuite quasi identiques. Nous pouvons conclure de ce résultat que l'ajout de 7% de CSA a permis de fournir un matériau constructible sans affecter la résistance à la compression à long terme.

Trauchessec et al. (Trauchessec et al., 2015) ont montré que la résistance à la compression du mortier peut être ajustée par des mélanges OPC/CSA et que les moules peuvent être démoulés après 6 heures pour des pourcentages de CSA élevés comme 30% et 60% mais pas pour 15% considéré comme une faible concentration. Dans ce dernier cas, la variation des résistances à la compression est similaire à celle d'un ciment portland sans CSA. De même, Chaunsali trouve que la résistance à la compression du béton à 15% de CSA est semblable à celle du béton de ciment Portland au bout de 28 jours (Chaunsali, 2015). De

plus, Le Saoût et al. (Le Saoût et al., 2013) ont étudié la résistance à la compression du mélange OPC/CSA de 10% qui semble être légèrement inférieure à celle de l'OPC seul.

La comparaison des résistances à la compression des éprouvettes non imprimées et imprimées montre que la résistance des éprouvettes imprimées est systématiquement inférieure à celle des éprouvettes non imprimées. Cependant, leurs tendances sont très similaires ; les courbes sont presque parallèles mais avec des valeurs plus faibles pour les éprouvettes imprimées. Cette diminution de la résistance pour les échantillons imprimés provient sans aucun doute de la porosité supplémentaire liée au procédé puisque les échantillons non-imprimés sont compactés (table à chocs) lors de la mise en place contrairement aux échantillons imprimés qui sont simplement déposés en couches successives. Des vides additionnels dus au dépôt en couches sont effectivement visibles sur les échantillons des spécimens imprimés dans la Figure II-7.

## **II.7. Impression à grande échelle**

### ***II.7.1. Facteurs réglés au cours de l'impression***

Les impressions à grande échelle ont été réalisées dans le cadre du projet MATRICE, notamment en partenariat avec l'ENSAPL, Polytech'Lille et l'IMT Lille Douai département DIA. Ces impressions ont permis de vérifier, en passant à l'échelle 1, que la méthode de formulation développée précédemment permettait de fournir une composition de mortier imprimable qui ne nécessitait que peu de modifications.

Pendant les campagnes d'impression, les mélanges lents (M100/0) et rapides (M93/7) ont été testés en impression 3D à l'échelle réelle. L'impression a été réalisée par le bras robotisé développé par Polytech'Lille ou avec le portique d'impression développé par IMT Lille Douai (DIA). Le même mélangeur et la même pompe sont utilisés dans les deux systèmes d'impression (malaxeur IMER Mix 120 et pompe Putzmeister SP5). Des formes simples et complexes ont été réalisées au cours de ces campagnes.

Les formulations développées au laboratoire se sont révélées satisfaisantes lors de ces essais. En effet, seules quelques modifications mineures des compositions ont été nécessaires. Après les premiers essais, des modifications des dosages en eau et/ou en

adjuvant ont été effectuées pour aboutir au mélange corrigé. De plus, la méthode de formulation a ensuite permis le développement de quelques compositions différentes en utilisant d'autres matériaux (notamment un ciment blanc).

De nombreux facteurs, non liés au processus d'impression 3D, ont contribué aux ajustements réalisés lors du passage à l'impression à grande échelle. Premièrement, le matériau utilisé affecte le mélange ; par exemple, le sable placé dans des big-bags n'est pas parfaitement homogène, sa teneur en eau, estimée sur un petit prélèvement, n'est pas non plus parfaitement représentative de l'humidité de tout l'échantillon utilisé pour la fabrication du béton. De plus, le malaxage a également une influence sur les propriétés du mélange. Le comportement rhéologique d'une gâchée de grand volume (25-30 litres) peut ainsi changer significativement par rapport aux petits volumes (1-2 litres).

Indépendamment du matériau et du processus de mélange, le processus d'impression présente certaines difficultés. Les paramètres de pilotage de l'impression de la pompe et de l'imprimante affectent l'imprimabilité du matériau. Un changement du débit de la pompe ou de la vitesse de déplacement de la buse peut entraîner différentes géométries et qualités de cordon pour la même encre. Par exemple, la première couche imprimée s'étale la plupart du temps et le mortier semble trop fluide mais l'ajustement d'un des paramètres de pilotage peut résoudre le problème. Jusqu'à présent, ces problèmes sont résolus manuellement en fonction du comportement du mortier.

Enfin, la forme imprimée elle-même conditionne la stabilité de l'élément au cours de l'impression. Des formes simples ont été imprimées d'abord comme des cylindres et des cônes d'une hauteur allant jusqu'à 20-30 centimètres. Ensuite, des murs à double paroi jusqu'à 50 centimètres ont été réalisés avec un cordon de raidissement entre eux.

Lors des impressions à grande échelle, différents paramètres liés à la machine et au matériaux ont dû être calés. La pression dans le système était un problème majeur pour réguler l'écoulement du matériau. C'était une indication du raidissement du matériau en cas de blocage ou de durcissement de l'encre. La température ambiante a également eu un impact important. De nombreuses campagnes d'impression ont été réalisées ; après plusieurs essais effectués dans des conditions de température d'environ 20°C où le matériau était imprimable, un essai a été réalisé avec une température inférieure à 5°C lorsque le

mortier était trop fluide et ne présentait pas son comportement de constructibilité. Au cours de la même journée à basse température, un autre mélange a été préparé après chauffage du matériau. Ce mélange s'est révélé plus ferme mais toujours pas imprimable.

### **II.7.2. Progression de l'impression à grande échelle**

Les essais au laboratoire ont permis la formulation des mortiers imprimables à l'échelle 0. Ensuite, des essais préliminaires sont testés à l'échelle 1. Après le malaxage des compositions (le ciment, le sable et l'eau, le SP) dans le malaxeur (Figure II-15) les matériaux sont pompés à l'aide d'une pompe à travers un tuyau. Avant de fixer le tuyau sur l'imprimante, une impression manuelle en pompant le mortier dans le tuyau a été réalisée comme le montre la Figure II-16. La maniabilité des mortiers a été testée pour ne pas avoir de blocage ainsi que la superposition de quelques couches.



Figure II-15. Malaxeur pour les impressions à grande échelle

Les premiers essais de pompage visaient à déterminer la largeur des cordons en fonction de la vitesse de l'impression (Figure II-17) et les formes stables des structures imprimables (Figure II-18).





Figure II-16. Impression manuelle à grande échelle pour vérifier l'extrusion et la constructibilité des mortiers

Par exemple, quelques structures imprimées avec du M100/0 ont montré des défaillances (instabilité) à cause de la forme de la structure comme le montre la Figure II-18. Les couches de base ne sont pas déformées et ne montrent pas d'étalement (la première couche, plus large que les autres est dû à un débit de matériaux plus important au début de l'impression).



Figure II-17. Détermination de la largeur des cordons



**Figure II-18. Défaillance à cause de la non stabilité de la structure**

Les formes réalisées lors des premières impressions présentaient souvent des cordons de géométrie assez variable. Ces défauts ont ensuite pu être réglés en modifiant les paramètres d'impression (machine) et le matériau (Figure II-19).



**Figure II-19. Premières réalisations avec le robot avec des cordons non réguliers**

Les deux facteurs (vitesse d'impression et débit) sont finalement ajustés pour obtenir un aspect plus régulier de l'impression avec les deux dispositifs utilisés (portique et robot) (Figure II-20, Figure II-21 et Figure II-22).



Figure II-20. Amélioration de l'aspect des couches imprimées avec le robot



Figure II-21. Robot développé par Polytech Lille pour réaliser des impressions à grande échelle (restitution MATRICE)

Quelques impressions ont été réalisées avec le mélange 93% CEM I et 7% CSA. Cependant, la gestion de l'impression à échelle 1 avec ce matériau s'est révélée délicate. En effet, la période d'ouvrabilité avec ce mortier est réduite à 20 minutes du début du malaxage jusqu'à la fin de l'impression. Il faut ensuite rapidement purger et nettoyer les installations de pompage pour éviter de les endommager (Figure II-22). Ensuite plusieurs

types de ciment ont été imprimés comme du ciment blanc après avoir testé au pistolet une formulation convenable pour ce ciment.

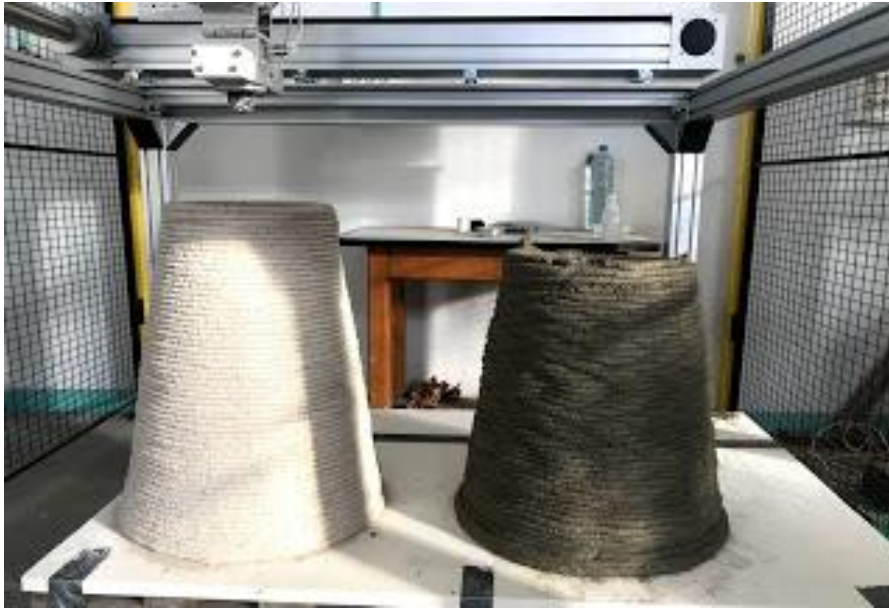


Figure II-22. Impressions réalisées avec un ciment blanc (en haut à gauche) avec de l'encre rapide (en haut à droite)

## Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de formuler des mortiers imprimables à l'échelle laboratoire et réelle à partir de l'établissement d'une méthodologie de formulation adaptée au cahier des charges de l'impression 3D.

Un cahier des charges est tout d'abord défini. Un mortier imprimable doit être extrudable (sortir de la buse sans blocage ni filtration) et également constructible (qui ne se déforme pas sous le poids des couches supérieures). Enfin, il doit également posséder des résistances mécaniques compatibles avec les exigences de la construction.

Les mortiers développés sont évalués au moyen d'un dispositif simplifié permettant de simuler l'impression à l'échelle du laboratoire (pistolet). Le  $D_{\max}$  du sable, la taille de l'ouverture de la buse, le volume de la pâte de ciment et la fluidité du mortier sont adaptés pour satisfaire aux critères d'extrudabilité et de constructibilité. En outre, des spécimens imprimés sont testés pour évaluer l'influence du procédé sur les propriétés mécaniques des mortiers.



Un mortier à prise lente est tout d'abord formulé (M100/0). Ensuite, un mortier à prise rapide (M93/7) est développé en substituant une partie du ciment dans le mortier précédent par du CSA. Un raidissement plus rapide des mélanges contenant du CSA est en effet observé par rapport à celui à base d'OPC seul.

Le cône MBE, normalement utilisé pour tester l'évolution du comportement rhéologique à l'état frais, n'est pas efficace pour ce type de matériau imprimable. Ainsi, la nécessité de trouver des tests simples de caractérisation du comportement à l'état frais a conduit à l'utilisation de l'appareil de Vicat et du Fall cône. L'enfoncement du plongeur de Vicat (sur mortier au repos) et du Fall cône (sur mortier mélangé) montrent une accélération du durcissement des matériaux contenant du CSA au repos/mélangé par rapport aux matériaux non-accélérés. De plus, l'effet du malaxage sur les deux mortiers montre une différence entre le matériau mélangé et le matériau au repos. Les mortiers non-mélangés raidissent plus rapidement que ceux mélangés. Le CSA accélère le raidissement du mortier et permet en plus une réduction de moitié du temps de prise de M93/7 par rapport à M100/0.

L'accélération du raidissement et du temps de prise en ajoutant du CSA au mélanges à base de CEM I (effet du matériau) n'a pas provoqué de diminution des résistances mécaniques des mortiers. Des résistances plus faibles sont toutefois systématiquement obtenues, avec chaque mortier, pour les échantillons imprimés par rapport à ceux non imprimés. Ce résultat met en évidence une réduction de la résistance en compression liée au procédé d'impression lui-même. Les résistances obtenues sur les mortiers imprimés restent toutefois élevés.

Les deux mortiers imprimés à l'échelle du laboratoire ont prouvé leurs imprimabilités à grande échelle. Finalement le mortier à prise lente a permis de construire des structures larges et le mortier à prise rapide est utilisable pour des structures plus élancées.

Les deux chapitres suivants sont consacrés à une étude plus poussée des propriétés chimiques et rhéologiques des mélanges CSA/OPC. Le présent chapitre a en effet montré la grande efficacité de l'introduction de faibles teneurs en CSA dans les ciments portland vis-à-vis de l'impression 3D.

# **Chapitre III Influence du dosage en CSA sur l'hydratation des liants CEMI/CSA**

## **III.1. Introduction**

Une des spécifications de l'impression 3D évoquée dans le chapitre précédent est d'avoir un matériau constructible. Il peut donc être nécessaire, notamment pour l'impression de pièce élancées, d'accélérer la prise du mortier afin de pouvoir empiler rapidement les couches et supporter le poids des couches superposées. La plupart des accélérateurs de prise entraînent une chute de résistance mécanique à 28 jours. Au contraire, le chapitre précédent a montré que le CSA permettait de conserver cette propriété mécanique (I.2.3). Dans ce chapitre, les influences du dosage en CSA, du rapport E/C et du pourcentage en super plastifiant (SP) sur la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment sont étudiés. Comme le CSA est le facteur qui a permis le changement de la cinétique du raidissement des matériaux développés, le mécanisme réactionnel de l'hydratation des mélanges CEMI/CSA est étudié en variant le dosage en CSA, dans la limite de 10% de substitution.

## **III.2. Formulation des pâtes de ciments**

4 pourcentages inférieurs à 10% de CSA sont choisis car le CSA est ajouté afin d'augmenter le raidissement à court terme sans perturber l'hydratation du CEM I pendant les premières 24 heures. Ce pourcentage est, selon Le Saoût et al. (Le Saoût et al., 2013), la limite au-delà de laquelle une perturbation du mécanisme d'hydratation du CEM I par le CSA peut intervenir. Ainsi, pour cette plage il n'y a pas de nouveaux hydrates formés pour les mélanges OPC/CSA par rapport à celles formées par le CEM I.

Dans ce chapitre, seules les pâtes de ciment ont été étudiées. Le Tableau III.1 présente la composition de toutes les pâtes de ciment testées. Les mélanges sont étiquetés en fonction

du pourcentage de CEM I et de CSA, du rapport E/C et du pourcentage massique de SP par rapport à la masse totale du ciment utilisés. Ainsi, P95/5-0,5-0 représente une pâte de ciment composée de 95% de CEM I, 5% de CSA, un E/C de 0,5 et ne contenant pas de SP. L'étiquette P désigne la pâte de ciment. Quatre pourcentages différents, 2%, 5%, 7% et 10% de CSA dans la pâte de ciment ont été testés pour étudier l'impact du CSA sur le mélange CEMI/CSA.

**Tableau III.1. Dénominations des pâtes de ciments utilisées dans ce chapitre**

<b>Pâtes de ciments</b>			
<b>Pourcentage CEMI/CSA Pour E/C=0,5 sans SP</b>	<b>CEM I seul (P100/0) avec différents E/C sans SP</b>	<b>P93/7 avec différents E/C sans SP</b>	<b>P93/7 et P100/0 Pour E/C=0,5 avec SP=0,26</b>
P100/0-0,5-0	P100/0-0,425-0	P93/7-0,425-0	P100/0-SP
P98/2-0,5-0	P100/0-0,45-0	P93/7-0,45-0	P93/7-SP
P95/5-0,5-0	P100/0-0,475-0	P93/7-0,475-0	
P93/7-0,5-0	P100/0-0,5-0	P93/7-0,5-0	
P90/10-0,5-0			
P0/100-0,5-0			

Le paramètre principal de cette étude est le dosage en CSA (1<sup>ère</sup> colonne du tableau III.1), mais deux autres paramètres sont également pris en compte : le rapport eau sur ciment et le dosage en SP. Après avoir testé différents pourcentages de CSA, un pourcentage de 7% de CSA est utilisé, c'est d'ailleurs le dosage retenu pour la formulation du mortier imprimable « rapide » présenté dans le chapitre précédent. Ensuite, l'hydratation des pâtes P100/0 et P93/7 a été tout d'abord suivie en l'absence de SP (2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> colonnes du tableau III.1). Enfin, l'influence de 0,26% de SP sur l'hydratation des pâtes à 0 et 7% de CSA a été étudiée (4<sup>e</sup> colonne du tableau III.1). Ce dosage a également été choisi par rapport aux compositions des mortiers utilisés dans le chapitre 2.

Le rapport eau/ciment (E/C) est augmenté dans les pâtes de ciment étudiés dans ce chapitre par rapport aux mortiers du chapitre précédent ; en l'absence de SP, il était en effet difficile de mélanger la pâte de ciment avant de mettre l'échantillon dans le calorimètre.

La quantité nécessaire de E/C nécessaire pour l'hydratation des mélange OPC/CSA est considéré pour le mélange à 90% OPC et 10% CSA comme il présente le mélange contenant le plus de CSA. Ainsi un calcul de ce E/C est présenté selon (Trauchessec, 2013).

Afin de favoriser une hydratation totale de 90% en masse de OPC, selon Equation I.1, Equation I.2 et Equation I.4:

$$- n(\text{C}_3\text{A})/1 = n(\text{H})/32; n(\text{C}_3\text{A})/1 = (1,5*0,90)/(270,19) = 0,005 \text{ moles}$$

$$n(\text{H}) = 0,005*32 = 0,16 \text{ moles}$$

$$m(\text{H}) = 0,16*18 = \mathbf{2,88 \text{ g}}$$

$$- n(\text{C}_3\text{S})/1 = n(\text{H})/2,7; n(\text{C}_3\text{S}) = (62,6*0,90)/(228,32) = 0,247 \text{ moles}$$

$$n(\text{H}) = 0,247*2,7/1 = 0,667 \text{ moles}$$

$$m(\text{H}) = 0,823*18 = \mathbf{12 \text{ g}}$$

$$- n(\text{C}_2\text{S})/1 = n(\text{H})/1,7; n(\text{C}_2\text{S}) = (16,5*0,90)/(172,24) = 0,0862 \text{ moles}$$

$$n(\text{H}) = 0,0862*1,7/1 = 0,147 \text{ moles}$$

$$m(\text{H}) = 0,201*18 = \mathbf{2,64 \text{ g}}$$

Et une hydratation totale de 10% en masse de CSA, selon Equation I.8 et Equation I.4:

$$- n(\text{C}_4\text{A}_3\text{S})/1 = n(\text{H})/90; n(\text{C}_4\text{A}_3\text{S}) = (54,3*0,1)/(610,26) = 0,0089 \text{ moles}$$

$$n(\text{H}) = 0,0089*90 = 0,801 \text{ moles}$$

$$m(\text{H}) = 0,801*18 = \mathbf{14,42 \text{ g}}$$

$$- n(\text{C}_2\text{S})/6 = n(\text{H})/14; n(\text{C}_2\text{S}) = (29,1*0,1)/(172,24) = 0,0152 \text{ moles}$$

$$n(\text{H}) = 0,015*14/6 = 0,0354 \text{ moles}$$

$$m(\text{H}) = 0,0354*18 = \mathbf{0,71 \text{ g}}$$

La masse totale d'H est égale à 32,65g pour 100g de ciment. Les E/C utilisés sont tous au-delà de la valeur de E/C = 0,327 permettant d'assurer l'hydratation complète du CEM I et du CSA pour les mélanges OPC/CSA sans SP.



### III.3. Cinétique d'hydratation

#### III.3.1. Flux de chaleur d'hydratation des pâtes de ciment

Les pâtes de ciment passent de l'état plastique à l'état solide à travers des réactions d'hydratation exothermiques. Durant cette transformation, si les réactions d'hydratation sont les mêmes, la chaleur d'hydratation émise est une indication de la cinétique des réactions. La réactivité des liants peut ainsi être suivie par calorimétrie isotherme.

Un calorimètre isotherme CALMETRIX (I-CAL 2000 HPC) est utilisé dans cette étude pour enregistrer le flux de la chaleur d'hydratation des pâtes de ciment toutes les minutes jusqu'à 48 heures. Les essais sont réalisés à 20°C. Les matériaux sont préalablement stockés à 20°C. 40 g de ciment avec la masse d'eau convenable aux différents rapports E/C sont mélangés manuellement pendant 3 minutes à l'extérieur du calorimètre puis immédiatement placés à l'intérieur de ce dernier. Le superplastifiant est également ajouté directement dans l'eau avant le malaxage pour les pâtes de ciment testées contenant du SP.

##### III.3.1.1. Flux de chaleur d'hydratation des pâtes de ciments pendant les premières 48 heures

On s'intéresse tout d'abord aux deux pâtes de ciments P100/0 et P93/7 (pourcentages en ciments des mortiers M100/0 et M93/7 utilisés pour l'impression lente et rapide respectivement) ainsi que P0/100 pour les premières 48 heures. La Figure III-4 présente l'évolution de la chaleur d'hydratation pendant les 48 premières heures de ces trois pâtes.

Le premier pic correspondant au début de la dissolution des grains anhydres et de la formation des hydrates. En plus, ce pic pourrait être affecté par le frottement dû à l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre. Les périodes d'induction des trois pâtes de ciment P100/0, P0/100 et P93/7 sont mesurés par l'intersection des pentes de la part induction avec l'accélération de l'hydratation qui est le début du deuxième pic (Von Daake and Stephan, 2016): 4,06 heures, 3,00 heures et 2,76 heures respectivement comme le montrent les Figure III-1, Figure III-2 et Figure III-3.

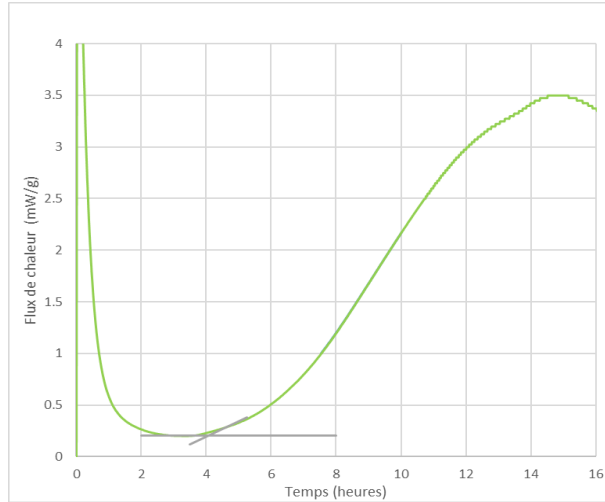


Figure III-1. Accélération de l'hydratation de P100/0

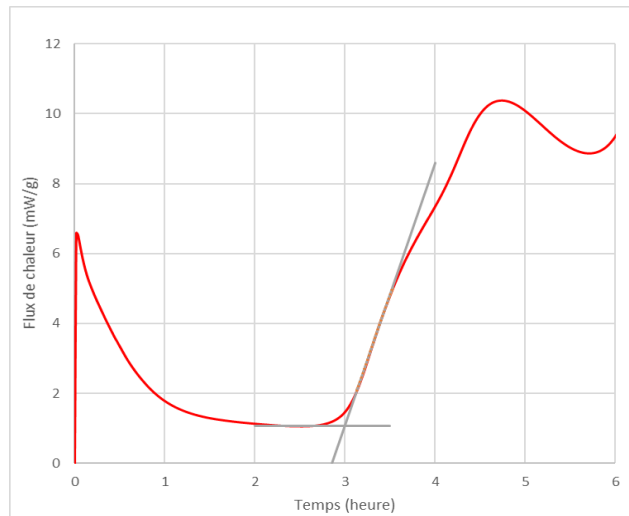


Figure III-2. Accélération de l'hydratation de P0/100

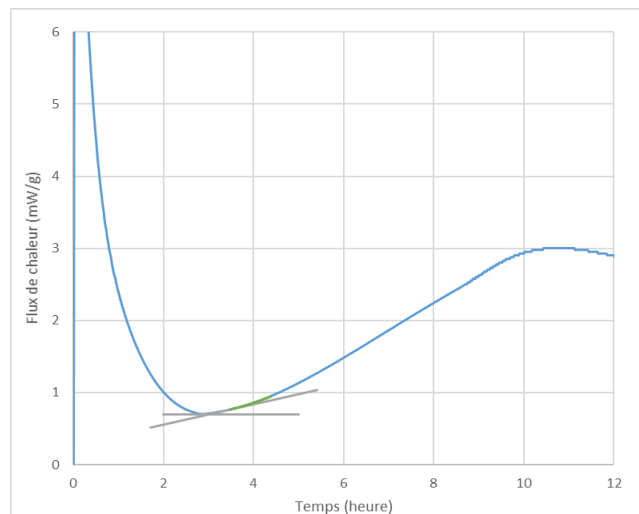


Figure III-3. Accélération de l'hydratation de P93/7

Au cours des 48 premières heures, les courbes de dégagement de chaleur pour P93/7 et P100/0 présentent des allures très similaires, mais avec une période d'induction plus courte pour le premier. Ceci suggère que les deux pâtes présentent sensiblement les mêmes mécanismes d'hydratation mais diffèrent simplement en matière de cinétique d'hydratation (plus rapide pour P93/7). En comparant ces deux courbes, la période d'induction du mélange P93/7 est plus courte que celle de P100/0 suite au taux d'hydratation plus intense de la ye'elimite, contenue dans le CSA, accéléré par la portlandite au très jeune âge (Hargis *et al.*, 2013). Après la période d'induction, il s'agit du même type de courbes pour P100/0 et P93/7 (deuxième pic) avec un retard pour P100/0 par rapport à P93/7. Ce pic correspondant à l'hydratation du silicate tricalcique (alite) est moins intense pour P93/7 que pour P100/0 par l'effet de la dilution conformément à Chaunsali qui a étudié un mélange de 7% de CSA dans CEM I à une température de 22 °C pour une étude qui visait à étudier le changement de volume à court termes de matériaux à base de CSA (Chaunsali, 2015). Pour rappel, la source principale de sulfate fournie par le CEMI est le gypse et pour le CSA est l'anhydrite. Les aluminates issus de la dissolution des  $C_3A$  précipitent sous forme de Afm après épuisement du gypse (Lura *et al.*, 2010).

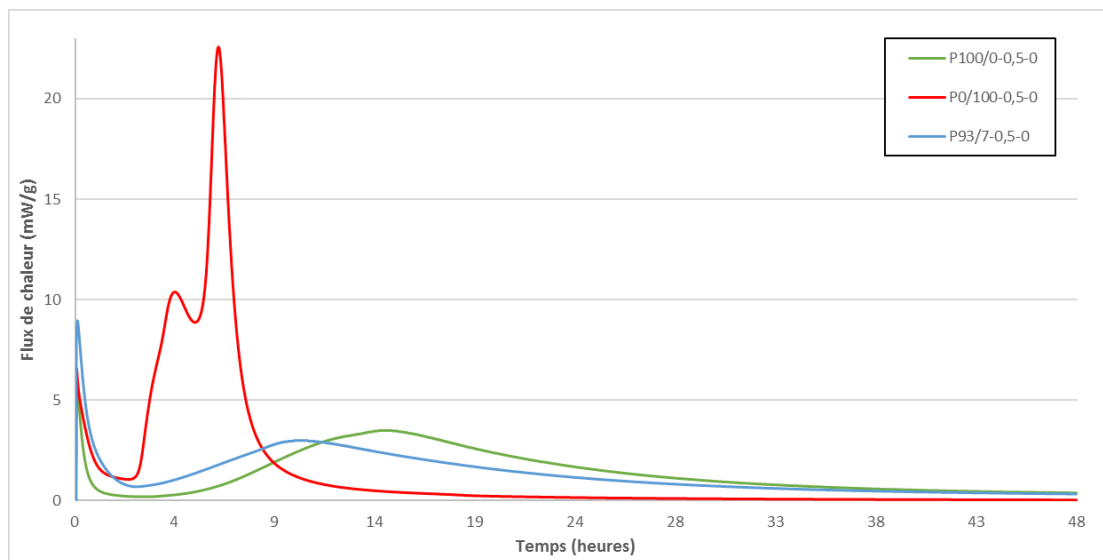


Figure III-4. Flux de chaleur des 3 pâtes de ciment P100/0, P93/7 et P0/100 au cours des 48 premières heures

P0/100 présente deux pics (en plus du premier en raison de la dissolution). Le premier concerne l'hydratation de la ye'elimite produisant de l'ettringite et de l'aluminate hydraté

(AH3) en présence du gypse (Winnefeld and Barlag, 2010; Winnefeld and Lothenbach, 2010; Berger, 2009). Le second correspond à l'épuisement du gypse et la précipitation de l'AFm (Berger, 2009).

### III.3.1.2. Effet du pourcentage de CSA

On s'intéresse désormais à la cinétique d'hydratation se produisant dans les 2 premières heures, puisque c'est au cours de cette période que l'impression doit avoir lieu. La Figure III-5 présente l'évolution des flux de chaleur durant les 2 premières heures pour P100/0, P98/2, P95/5, P93/7, P90/10 et P0/100. Par rapport à la Figure III-4, la Figure III-5 se focalise donc sur le premier pic. Ce dernier augmente et s'élargit avec l'augmentation de la quantité de CSA. La valeur maximale du pic est d'autant plus élevée que le dosage en CSA est important.

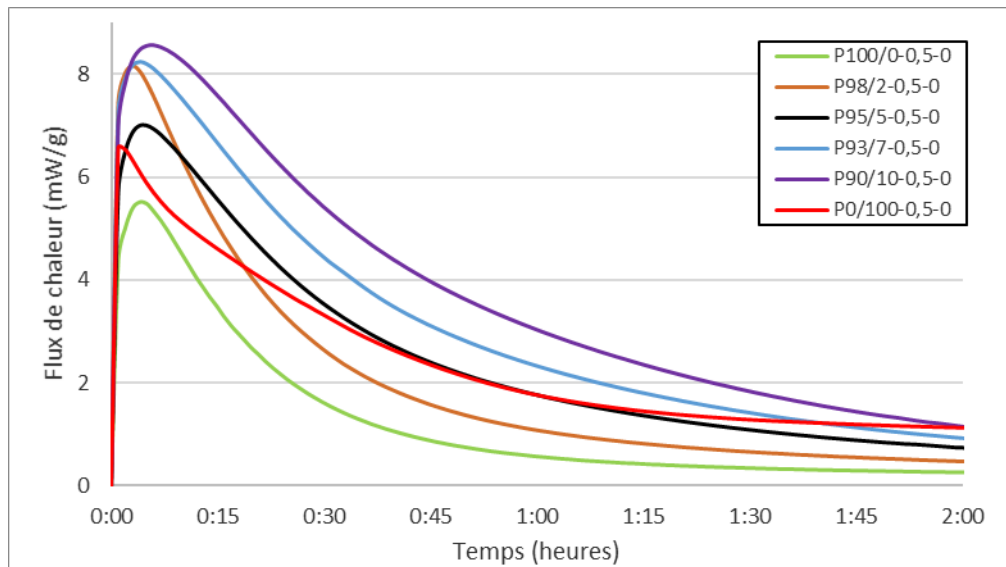


Figure III-5. Evolution des flux de chaleur des différentes pâtes de ciment durant les 2 premières heures

Les chaleurs cumulées correspondant à ce premier pic (le cumul de la courbe entre 0 et 2 heures) sont présentées dans la Figure III-6 pour chaque pourcentage de CSA. Il est clair que ce flux de chaleur augmente avec l'augmentation du dosage en CSA. En revanche, la pâte P0/100 (100% CSA) présente une réactivité moins élevée que pour P98/2 (2% CSA) au cours de la première heure. Trauchaussec et Chaunsali observent également une augmentation de la chaleur cumulée avec l'augmentation du pourcentage de CSA (Trauchaussec, 2013 ; Chaunsali, 2015).

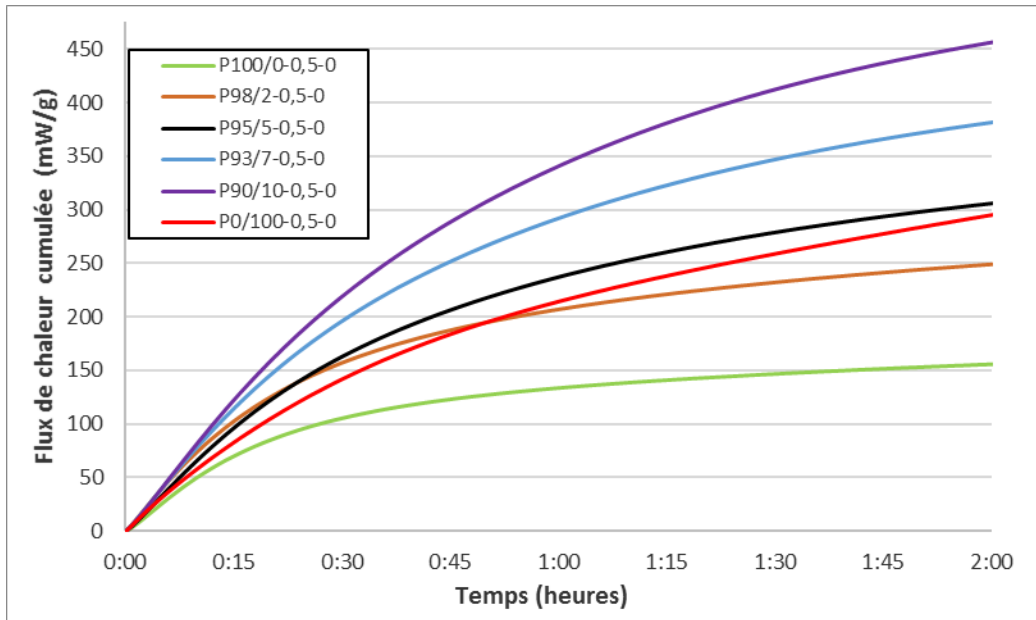


Figure III-6. Evolution du flux de chaleur cumulé des pâtes de ciments durant les 2 premières heures

La Figure III-7 présente l'évolution de la chaleur d'hydratation cumulée des pâtes de ciment à 20 minutes, 40 minutes, 1 heure et 2 heures. La chaleur d'hydratation cumulée augmente avec l'augmentation du pourcentage de CSA (entre 0 et 10%) dans le mélange à tous les intervalles. Cette augmentation présente une évolution linéaire entre 0 et 10%. Cependant, les mélanges CEMI/CSA présentent des valeurs plus élevées que les deux ciments purs (CEM I et CSA seuls), ce qui reflète une synergie entre ces deux ciments se traduisant par une augmentation de l'intensité des réactions dans les mélanges.

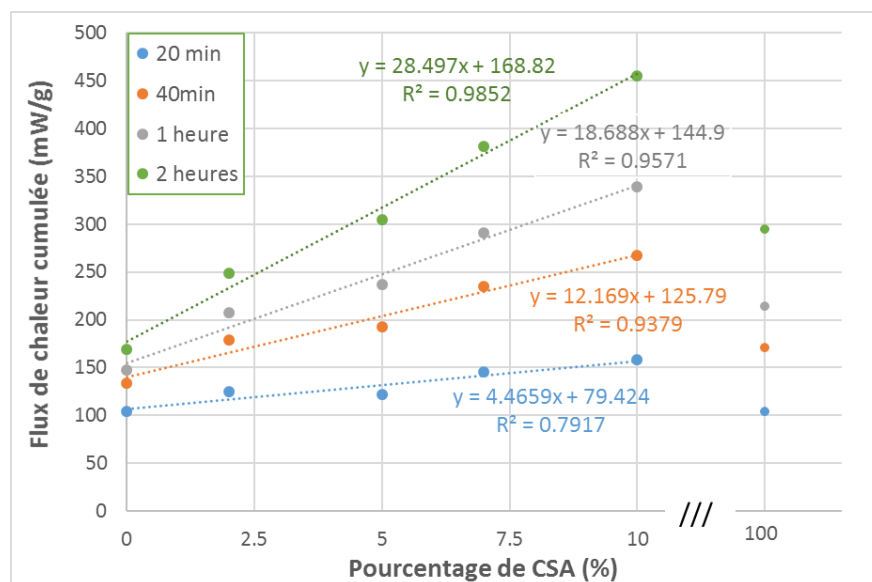


Figure III-7. Evolution du flux de chaleur cumulé en fonction du pourcentage de CSA durant les 2 premières heures

### III.3.1.3. Effet du rapport eau/ciment

La Figure III-8 présente la chaleur d'hydratation cumulée de P100/0 et de P93/7 respectivement pour des rapports E/C de 0,425, 0,450, 0,475 et 0,500. Comme ce qui a été observé précédemment, les valeurs des chaleurs d'hydratation des mélanges CEMI/CSA sont systématiquement plus élevées que celles des pâtes à 100% CEM I, quelle que soit la valeur du E/C.

Comparativement à l'influence du dosage en CSA étudiée précédemment, la variation du rapport E/C ne présente pas une influence importante sur les chaleurs d'hydratation des deux mélanges CEM I et CEMI/CSA. Les écarts entre les chaleurs d'hydratation de tous les mélanges P100/0 et P93/7 sont systématiquement inférieurs à 100 mW/g, à l'exception du P100/0-0,425-0 qui présente un écart plus grand, sans que la raison de cet écart ait pu être précisée.

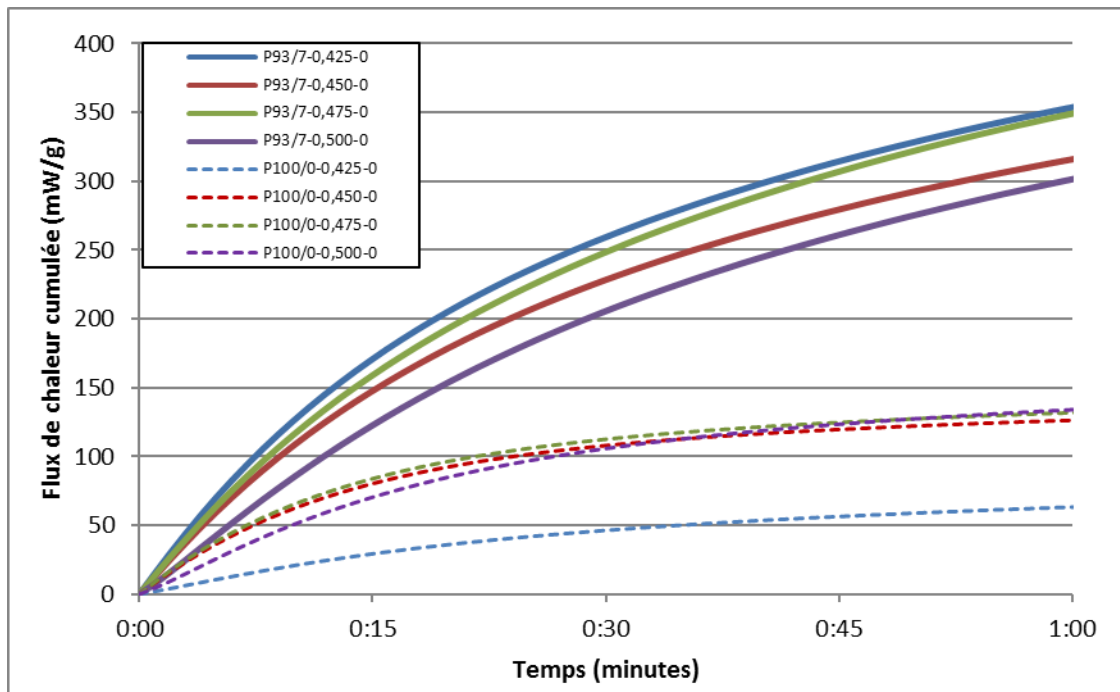


Figure III-8. Effet du rapport E/C sur le flux de chaleur cumulé des pâtes P100/0 et P93/7 pendant la première heure

### **III.3.1.4. Effet du super plastifiant**

La chaleur d'hydratation des pâtes de ciment avec adjuvant (0,26% de superplastifiant) a été mesurée afin d'étudier l'influence du SP sur l'hydratation. Les Figure III-9, Figure III-10 et Figure III-11 présentent respectivement les comparaisons des flux de chaleurs mesurés avec et sans SP pour les pâtes de ciment P100/0, P0/100 et P93/7.

Il existe plusieurs types de SP qui affectent la prise du ciment conformément à la norme NF 934-2. Le premier type est un superplastifiant/haut réducteur d'eau qui peut réduire la quantité d'eau sans modifier la consistance ou augmenter l'affaissement/l'étalement pour les mêmes teneurs en eau sans retarder la prise. Le deuxième type est un superplastifiant/réducteur d'eau/retardateur de prise qui favorise le retard de prise des ciments en addition aux effets du premier type.

Dans cette étude, le SP est un superplastifiant/haut réducteur d'eau conforme à la norme NF 934-2 tableaux 1, 3.1 et 3.2. Normalement, l'utilisation du SP avec une réduction du E/C contribue à ne pas affecter le temps de prise des matériaux. Par contre, comme le E/C est toujours le même pour les mélanges étudiés pour chaque pâte de ciment, le temps de prise est retardé.

La conservation des mêmes allures pour les 3 pâtes de ciment montre que les mêmes réactions ont eu lieu mais avec un retard en présence de SP.

L'addition de SP dans la pâte P100/0-SP conduit à un retard important (environ 9 heures) dans la période d'induction et une diminution de la hauteur du second pic (Figure III-9). Cela peut être interprété par à un retard remarquable de l'hydratation des silicates (intensité et début du deuxième pic).

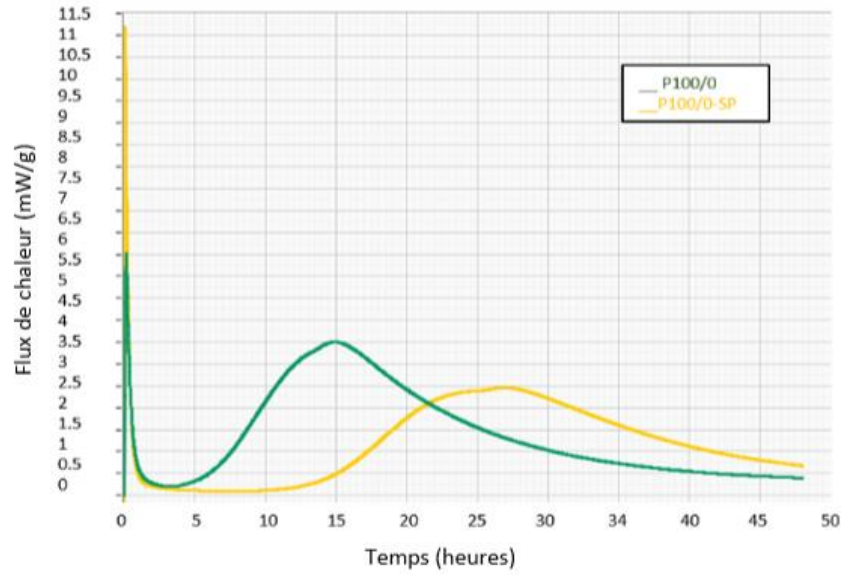


Figure III-9. Flux de chaleur des mélanges P100/0 avec et sans SP

L'effet du SP sur le CSA ressemble à celui du OPC puisque la période dormante est plus large ; les pics conservent les mêmes allures et intensités mais sont juste décalés (Figure III-10).

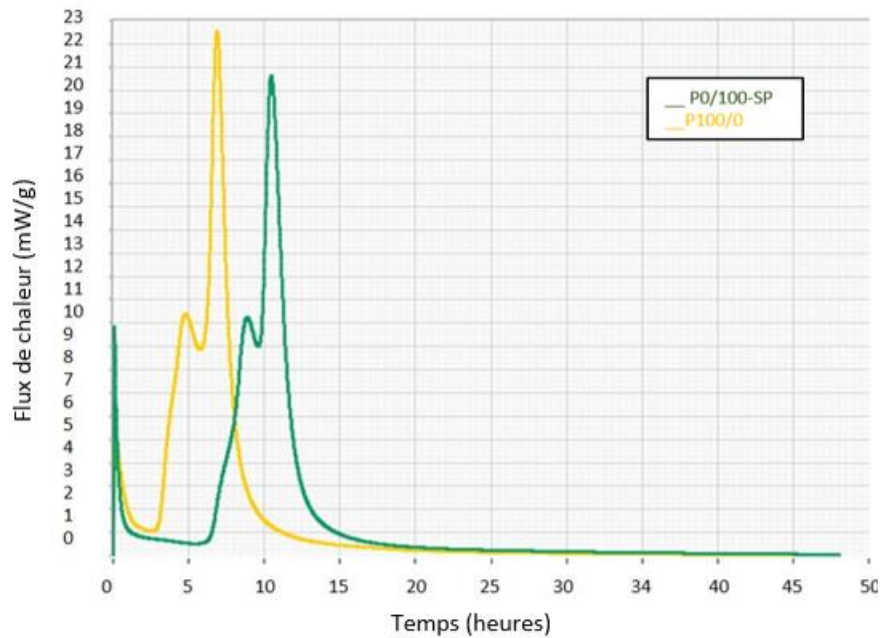


Figure III-10. Flux de chaleur des mélanges P0/100 avec et sans SP



La Figure III-11 montre l'effet de l'addition de SP dans P93/7-SP. Le SP ne montre pas un effet sur le premier pic du début de l'hydratation. Pourtant, il a une influence notable sur la chaleur des réactions d'hydratation de P93/7 pendant la période dormante. La période d'induction est significativement retardée (environ 4 heures), cependant, malgré ce retard, l'intensité du second pic n'est pas affectée. Par conséquent, le retard causé par le SP est plus faible pour P93/7-SP que pour le P100/0-SP. En outre, le SP cause juste le retard des réactions de P93/7 mais pas leurs intensités.

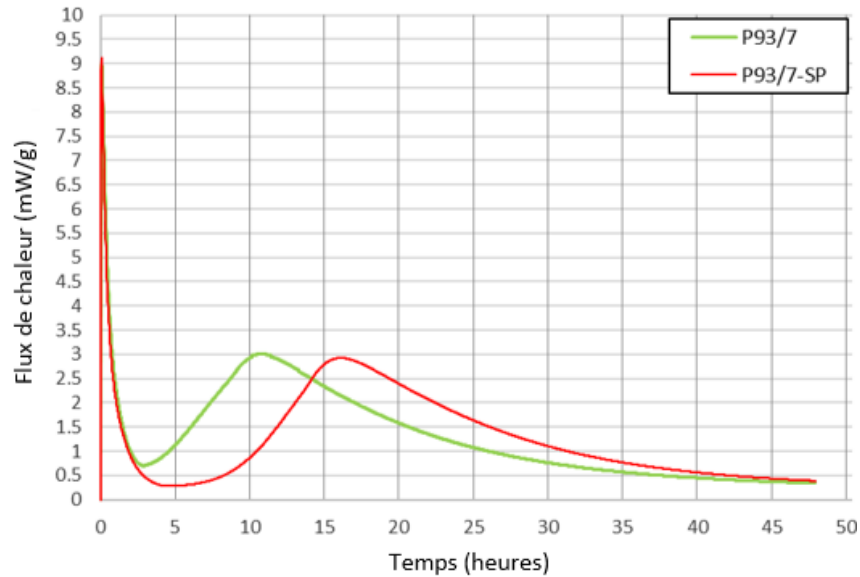


Figure III-11. Flux de chaleur des mélanges P93/7 avec et sans SP

### **III.3.2. Consistance mécanique et temps de prise**

Les temps de prise des pâtes de ciments et des mortiers sont déterminés avec l'appareil de Vicat conformément à la norme (NF EN 196-3). La consistance normale des pâtes de ciment est tout d'abord déterminée avec la sonde de diamètre 10mm. L'essai est réalisé avec différents rapports E/C (à 0,5% près) jusqu'à obtenir l'enfoncement requis (sonde s'arrêtant à  $6\pm 2$ mm de la base).

Ensuite, une pâte de consistance normalisée est malaxée avec le même protocole puis est placée dans le moule dans l'appareil de Vicat automatique équipé de l'aiguille de  $\varnothing = 1,13$  mm. Les mesures sont prises automatiquement par l'appareil toutes les 5 minutes sur le même échantillon et séparées de 10 mm de la bordure du moule et les unes des autres.

L'appareil a été placé à une température contrôlée de 20 ° C et le moule a été placé dans un récipient rempli d'eau de sorte que la surface de la pâte soit immergée d'au moins 5 mm pour garder l'humidité. Le temps de début de prise correspond à une distance entre la sonde et la base du moule de 6mm. Pour le temps de fin de prise, cette distance est de 37mm.

Les consistances de P100/0 et P93/7 obtenues sont de 0,27 et de 0,275 respectivement. Le mélange CEMI/CSA nécessite donc une quantité d'eau légèrement plus grande pour atteindre la consistance normalisée.

Après l'obtention de ces résultats (Figure III-12), les temps de prise de ces deux pâtes normalisées sont déterminés. Le temps de début de prise de P100/0 est de 245 minutes alors que celui de P93/7 n'est que de 145 minutes. Le temps de début de prise est ainsi réduit par la présence du CSA.

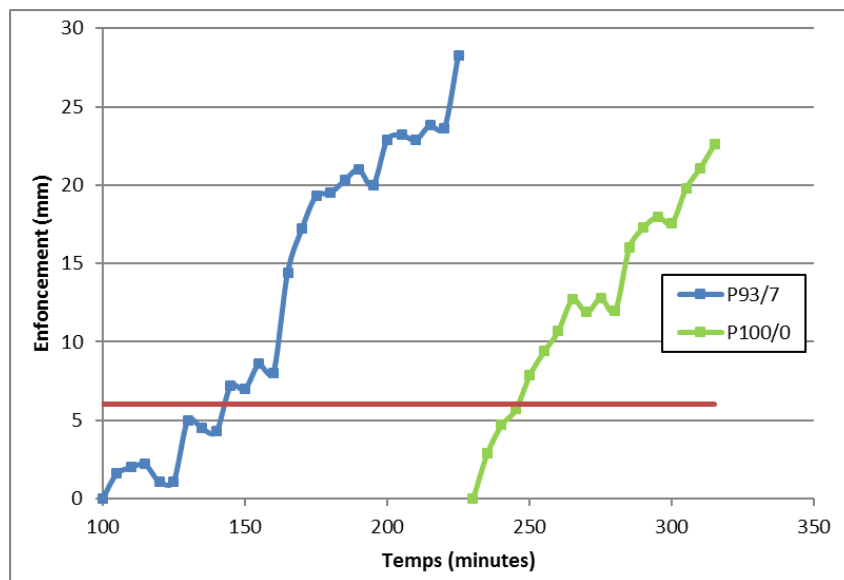


Figure III-12. Enfoncements pour déterminer le temps de prise initial et final avec le test de Vicat pour les pâtes de ciments P93/7 et P100/0

Conformément aux résultats obtenus par calorimétrie, la pâte de P93/7 présentant des chaleurs d'hydratation plus élevées que celles de P100/0 présente un début de prise plus court que le P100/0. En effet, en calorimétrie isotherme, le début de la prise peut être considéré au début du deuxième pic (correspondant à la fin de la période dormante). Ainsi, à partir de la Figure III-4, la prise du P93/7 est située vers 180 minutes tandis que celle du P100/0 intervient après environ 357 minutes.

### **III.4. Identification du mécanisme réactionnel**

L'étude calorimétrique évalue la cinétique des réactions d'hydratation. Cependant, cette technique ne détecte pas les hydrates formés pendant l'hydratation. Le mécanisme réactionnel des pâtes P100/0, 93/7 et P0/100 a donc ensuite été étudié par DRX, ATD et ATG en réalisant des arrêts d'hydratation à différentes échéances.

#### ***III.4.1. Arrêt d'hydratation***

Afin d'identifier les produits d'hydratation qui se forment au cours des réactions, l'hydratation est arrêtée. Ceci est réalisé en enlevant l'eau des pâtes de ciment P100/0, P93/7, et P0/100 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours. Les pâtes de ciment à chaque échéance sont broyées manuellement en poudre à l'aide d'un mortier en agate. Ensuite, l'arrêt d'hydratation est réalisé en suivant la méthode développée par Bresciani (Bresciani, 2008). L'isopropanol est utilisé pour l'arrêt de l'hydratation. Les échantillons de pâte de ciment sont immergés dans 50 ml d'isopropanol dans un flacon avec mélange continu pendant 6 minutes. Ensuite, le contenu du flacon est versé dans un filtre Buchner. Une fois le mélange filtré, 50 ml d'isopropanol provenant d'un flacon propre sont versés à nouveau sur la poudre. Lorsque l'isopropanol est complètement éliminé, le résidu est séché dans l'étuve à 40°C pendant 48 heures, puis placé dans un dessiccateur contenant du gel de silice et de la soude vive pendant 10 jours pour s'assurer que l'humidité est complètement éliminée des échantillons. Ces arrêts d'hydratation peuvent toutefois légèrement modifier la microstructure, notamment en déshydratant certaines phases comme l'ettringite et les C-S-H (Zhang and Scherer, 2011). Cet impact est toutefois identique pour tous les échantillons, ce qui permet de comparer les résultats.

#### ***III.4.2. Identification des hydrates par DRX***

La nature des hydrates (analyse qualitative) cristallisés est identifiée par diffraction des rayons-X (DRX). Les diffractogrammes sont réalisés par un diffractomètre Bruker D8 muni d'une anticathode en cobalt ( $\lambda_{K\alpha 1}=1,74\text{Å}$ ). Le détecteur est un œil de lynx.

L'acquisition est réalisée sur une plage de  $2\theta=6^\circ$  à  $2\theta=80^\circ$  avec une taille de pas de  $0,02^\circ$  et un temps par pas équivalent à 179s. Les diffractogrammes obtenus sont traités par le logiciel Eva Bruker.

Les Figure III-13, Figure III-14 et Figure II-15 présentent les DRX des pâtes de ciment P100/0, P0/100 et P93/7 respectivement à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours entre  $2\theta=10^\circ$  et  $2\theta=41^\circ$ . Le Tableau III.2 résume les phases identifiées par XRD pour les trois pâtes de ciment P100/0, P93/7 et P0/100.

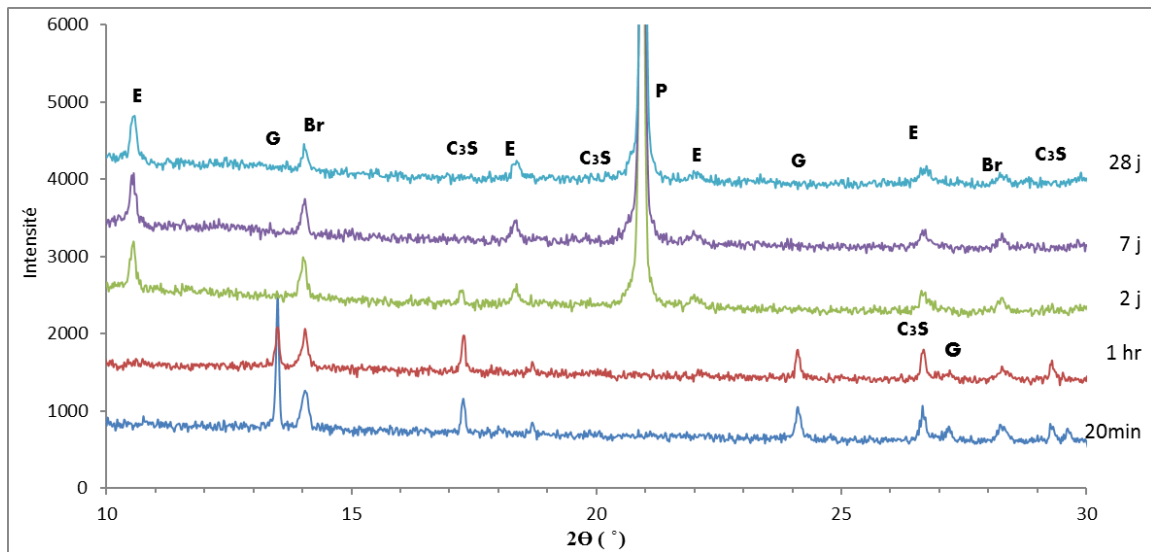


Figure III-13. Diagrammes DRX de P100/0 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours (E : Ettringite, G : Gypse, BR : Brownmillerite, C<sub>3</sub>S : Silicate tricalcique, C<sub>2</sub>S : Silicate bicalcique, P : Portlandite)

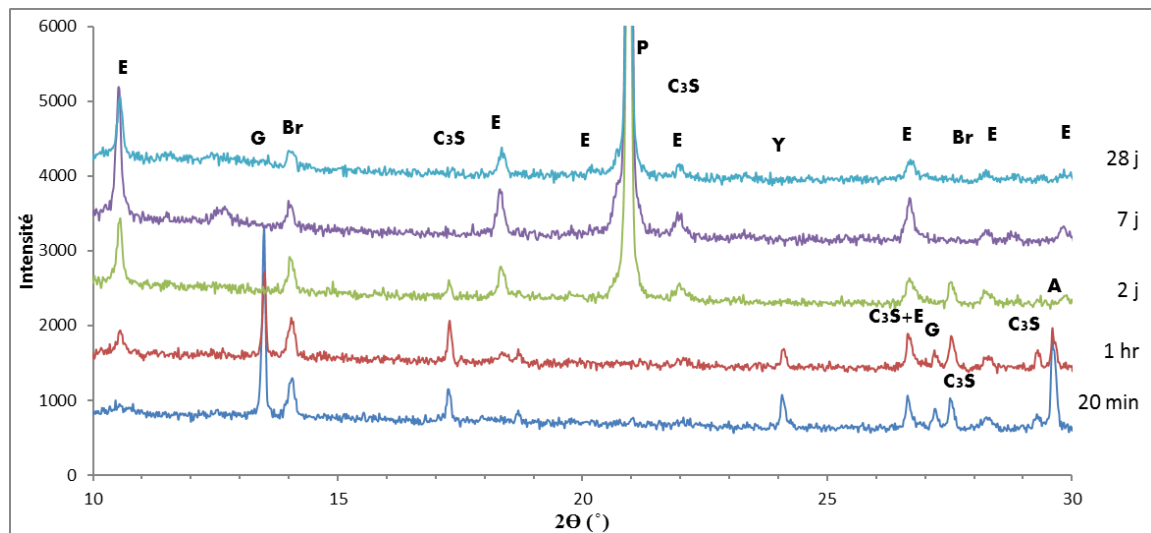


Figure III-14. Diagrammes DRX de P93/7 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours (E : Ettringite, G : Gypse, BR : Brownmillerite, C<sub>3</sub>S : Silicate de Calcium, P : Portlandite, Y : Ye'elimite)

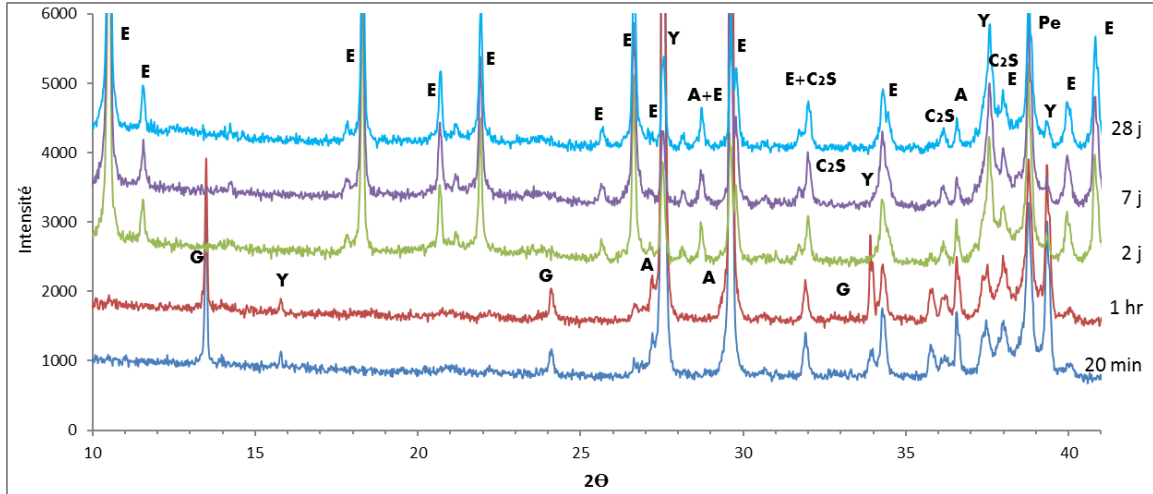


Figure III-15. Diagrammes DRX de P0/100 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7 et 28 jours (E : Ettringite, G : Gypse, Y : Ye'elimite, A : Anhydrite, C<sub>2</sub>S : Silicate bicalcique Pe : Perovskite)

Une comparaison des anhydres de P100/0, P0/100 et P93/7 montre que leurs réactions d'hydratation ne sont pas affectées par l'ajout de 7% de CSA. En effet, les silicates de calcium sont toujours présents dans les deux mélanges contenant du OPC pour tous les échéances. Le gypse n'est pas présent à deux jours pour les 3 mélanges. L'anhydrite et la ye'elimite sont présents dans le P0/100 pendant toutes les échéances. Par contre, pour P93/7 l'anhydrite et la ye'elimite se trouvent juste pendant la première heure et les 2 premiers jours respectivement dans P93/7, ce qui est normal compte tenu de la quantité de CSA présente dans le mélange (7% de CSA).

En comparant les hydrates des 3 mélanges pendant la première heure, pour P100/0 il n'y a pas de détection de portlandite ni de ettringite. Pour P0/100, le cas est pareil. Par contre, pour P93/7 il y a formation d'ettringite détecté pour  $2\theta=10^\circ$  à partir de 20 minutes (beaucoup plus tôt que les pâtes P100/0 et P0/100 où l'ettringite est absente pendant la première heure). La formation de l'ettringite dans P93/7 est accompagnée d'une disparition de la ye'elimite et du gypse à 2 jours. La ye'elimite étant complètement hydratée dans les deux jours, cela peut être dû à la petite quantité (7%) de CSA ajoutée. A partir de 2 jours, il y a formation de portlandite et d'ettringite dans les 3 mélanges.

En fonction de leur quantité, les sulfates de calcium réagissent avec l'aluminate tricalcique (CEM I) et forment de l'ettringite dans les mélanges CEMI/CSA. Le  $C_4A_3$  réagit avec les sulfates et le  $Ca^{2+}$  dissous en solution.

Tableau III.2. Phases identifiées en DRX dans chaque pâte de ciment à chaque échéance

Pâtes de ciment	Echéances	Silicate tricalcique (C <sub>3</sub> S)	Silicate bicalcique (C <sub>2</sub> S)	Portlandite (P)	Gypse (G)	Anhydrite (A)	Ye'elimite (Y)	Ettringite (E)
P100/0	20 min	✓	✓	-	✓	-	-	-
	1hr	✓	✓	-	✓	-	-	-
	2 days	✓	✓	✓	-	-	-	✓
	7 days	✓	✓	✓	-	-	-	✓
	28 days	✓	✓	✓	-	-	-	✓
P93/7	20 min	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
	1hr	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
	2 days	✓	✓	✓	-	-	✓	✓
	7 days	✓	✓	✓	-	-	-	✓
	28 days	✓	✓	✓	-	-	-	✓
P0/100	20 min	-	✓	-	✓	✓	✓	-
	1hr	-	✓	-	✓	✓	✓	-
	2 days	-	✓	-	-	✓	✓	✓
	7 days	-	✓	-	-	✓	✓	✓
	28 days	-	✓	-	-	✓	✓	✓

De plus, la principale source de sulfate de calcium dans le ciment CSA est l'anhydrite (Tableau II.2). Le gypse est détecté en faible dosage par la DRX effectuée sur du CSA anhydre. L'ajout du CSA au CEM I entraîne la réaction entre la ye'elimite (CSA) et le gypse du CEM I produisant l'ettringite aux jeunes âges (García-Maté et al., 2012; Champenois et al., 2013). Selon Garcia-Matté (García-Maté et al., 2012), la production d'ettringite est plus rapide avec du gypse qu'avec de l'anhydrite à court terme. Cela peut être clarifié comme suit en fonction de la composition du CSA. En effet, dans le mélange 100% CSA, les sulfates de calcium se trouvent sous forme d'anhydrite qui s'hydrate pour produire du gypse ;



Le gypse formé sera à un stade ultérieur dissous pour réagir avec la ye'elimite et produire de l'ettringite selon l'équation I.7. La quantité de gypse dans le CSA est très faible. Cela conduit à une production faible en ettringite qui est peut-être non détectée par la DRX pendant la première heure. Cependant, une fois mélangée avec le CEM I l'ettringite est formée directement par le gypse (fourni par le CEM I) réagissant avec la ye'elimite (fournie par CSA) (Equation III.1).

Le Saout et al. (Le Saoût et al., 2013) et Trauchessec et al. (Trauchessec et al., 2015) indiquent la présence d'ettringite au jeune âge (1 heure) pour les mélanges CEMI/CSA avec une teneur en CEM I supérieure à 55%.

En plus, la présence de chaux pourrait former davantage d'ettringite en deuxième ordre. Le gypse fournit la quantité nécessaire de sulfate pour former l'ettringite, mais ce n'est pas le cas pour la quantité de calcium. La chaux fournie par le CEM I assure le reste du calcium nécessaire et empêche la formation de  $AH_3$  qui se forme en l'absence de calcium.

### **III.4.3. Identification des hydrates par ATG/DTG**

Des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles sont réalisées en utilisant un appareil Netzsch STA 409 en mode TGA / DSC. Le programme est divisé en 3 segments : un chauffage dynamique de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  entre 20 et  $105^\circ\text{C}$ , un chauffage statique de 1 heure 15 min à  $105^\circ\text{C}$ , un nouveau chauffage dynamique de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  entre 105 et  $1200^\circ\text{C}$ . Les thermogrammes sont déterminés sur des échantillons broyés dans un mortier en agate. L'échantillon testé est de  $50 \pm 2$  mg et l'échantillon de référence contient 50 mg d'alumine. Chaque phase est caractérisée par un pic endothermique ou exothermique. La quantité d'eau liée chimiquement présente est mesurée par la perte de masse survenant à chaque pic évalué et ainsi les phases sont déterminées.

Les Figure III-16, Figure III-17 et Figure III-18 montrent des courbes de dérivée thermogravimétrique pour les trois mélanges CEMI/CSA ; P 100/0, P 93/7 et P0/100 à des termes différents (20 minutes, 1 heure, 2 jours, 7 jours, 28 jours et 60 jours) respectivement.

Les températures des pertes de l'eau et du  $\text{CO}_2$  donne une idée de la nature des hydrates ; pour P100/0 et P93/7 de l'ettringite ( $100^\circ\text{C}$ ), d'AFm ( $160^\circ\text{C}$ ), de portlandite ( $450^\circ\text{C}$ ) et la décarbonatation ( $680^\circ\text{C}$ ). P0/100 reflète de l'ettringite ( $100^\circ\text{C}$ ), AFm ( $160^\circ\text{C}$ ),  $AH_3$  ( $240^\circ\text{C}$ ) et la décarbonatation ( $720^\circ\text{C}$ ).

La quantité d'eau et de  $\text{CO}_2$  perdue permet de quantifier les phases. Par contre, comme les composants des ciments hydratés présentent des pertes de masse sur des plages de températures similaires, il est difficile ainsi de quantifier les résultats et calculer leurs

concentrations massiques. Ainsi, le Tableau III.3 présente l'évolution des principales pertes de masse de chaque hydrate des trois pâtes de ciment à chaque échéance.

**Tableau III.3. Les principales pertes de masse de chaque pâte de ciment P100/0, P93/7 et P0/100 à 20 minutes et 1 heure**

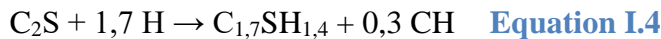
Hydrates	Perte de masse (%)					
	20min			1 heure		
	P100/0	P93/7	P0/100	P100/0	P93/7	P0/100
<b>Aft (33°C-110°C)</b>	0,861	1,356	0,93	0,977	1,960	1,199
<b>Afm (110°C-250°C)</b>	0,11	0,168	0	0,11	0,127	0,049
<b>CH (390°C-500°C)</b>	0,137	0,229	0,222	0,189	0,192	0,24
<b>AH<sub>3</sub> (200°C-350°C)</b>			0,149			0,213

D'après les résultats de l'ATG, P93/7 révèle la même composition que celle présente pour P100/0 mais avec une quantité d'ettringite plus importante à 20 minutes. Pour P100/0 et P0/100, les quantités d'ettringite sont plus faibles, probablement en raison de l'hydratation moins importante de ces deux mélanges par rapport à celle du P93/7 pendant cette période.

L'hydratation du CEM I présente de la formation d'ettringite à 20 minutes selon l'équation I.1 qui est plus faible que les 2 autres mélanges.



La portlandite est formé à partir des silicates selon l'Equation I.2 et l'Equation I.4.



Ensuite, l'ettringite est transformé en monosulfoaluminate suite au déficit en sulfates.



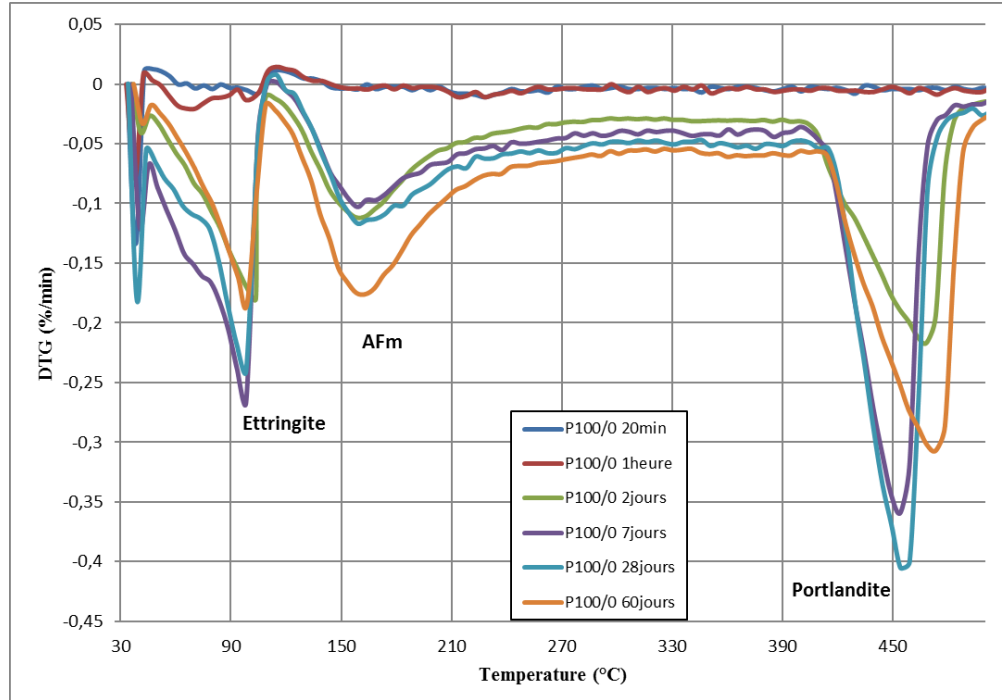


Figure III-16. DTG de P100/0 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7, 28 et 60 jours

En ce qui concerne le mélange P93/7 (Figure III-17), les quantités de calcium (chaux) et de gypse fournies par le CEM I sont suffisantes pour favoriser la formation d'ettringite à partir de 20 minutes et l'absence de la gibbsite dans P93/7.

En effet, la chaux et le gypse (fournit par le CEM I) et l'anhydrite (fournit par le CSA) accélèrent l'hydratation de la ye'elimité ce qui explique la formation d'ettringite qui commence à partir de 20 minutes par l'Equation I.8. Ainsi, la quantité d'ettringite dans P93/7 est supérieure à celle de P0/100 pendant la première heure comme la chaux a permis la formation de 3 moles d'ettringite au lieu de 1 pour le CSA (Equation I.7).



En outre, comme il n'y a pas de formation de  $\text{AH}_3$ , le  $\text{C}_3\text{A}$  réagit avec les sulfates pour donner de l'ettringite (Equation I.1)



Ensuite, comme le mélange est à 93% de CEM I, les silicates de calcium permettent la formation des CH et des C-S-H (Equation I.2 et Equation I.4). Ainsi, la CH augmente en

quantité au cours du temps. En outre, elle présente des valeurs plus grandes sur les diffractogrammes de 2 jours par rapport à P100/0



Ainsi, du Aftm et Afm peuvent être formés par les ions calcium et hydroxyde en réagissant avec la ye'elinite selon l'Equation I.8 ou l'Equation I.10 respectivement.

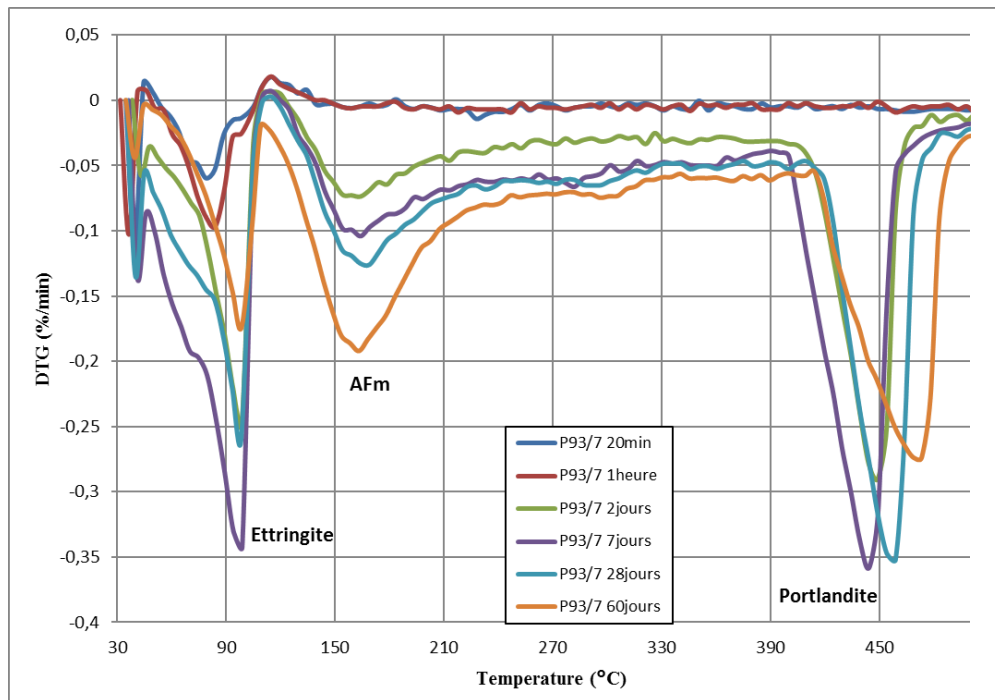


Figure III-17. DTG de P93/7 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7, 28 et 60 jours

Pour P0/100, la présence de l'ettringite et la gibbsite en petites quantités à partir de 20 minutes peut être interprété par l'hydratation de la ye'elinite en présence des sources de sulfate qui s'effectue selon l'Equation I.7 jusqu'à 2 jours où les deux hydrates sont dans le mélange P0/100 en grandes quantités.



Entre 2 et 7 jours, il s'agit d'une quantité plus grande de Afm par rapport à celle détectée avant et une augmentation moins rapide de la masse de Aft. Cela peut être dû au début de l'épuisement des sulfates de calcium et ainsi au début de la formation du monosulfoaluminate selon l'Equation I.6



A partir de 28 jours, la diminution de la masse de Aft et l'augmentation de celle correspondante à Afm montre la transformation de AFt en AFm selon l'Equation I.10 indiquant un manque de quantité de sulfate pour favoriser l'hydratation de la ye'elinite

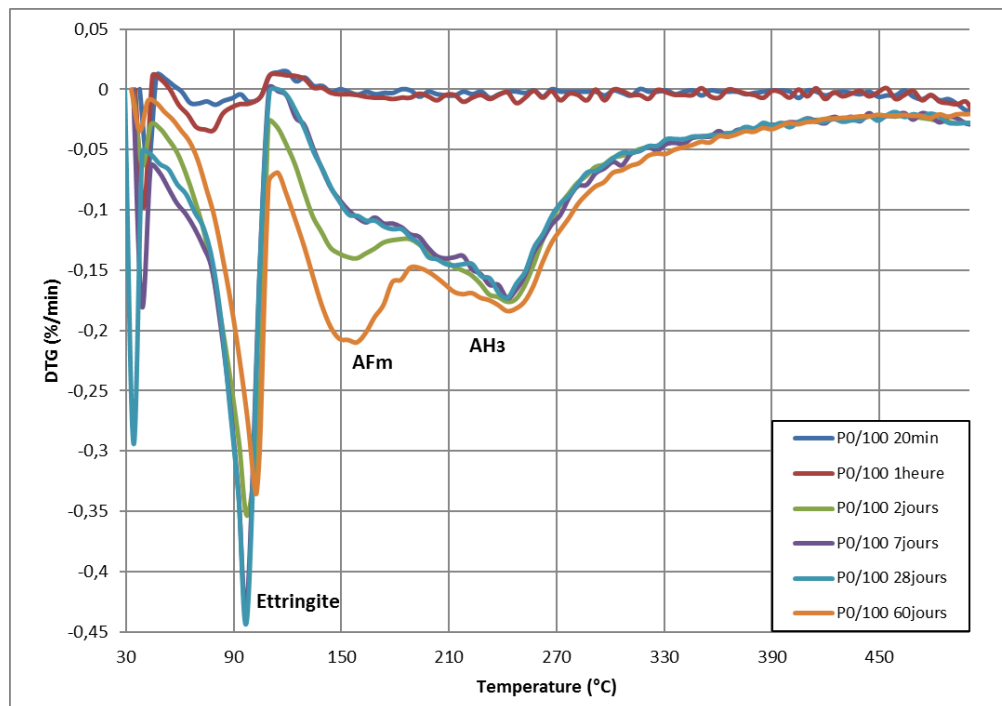


Figure III-18. DTG de P0/100 à 20 minutes, 1 heure, 2, 7, 28 et 60 jours

A partir des DRX (III.4.2) et des ATG/DTG (Figure III-16, Figure III-17 et Figure III-18), on retrouve la même synergie qu'en calorimétrie isotherme entre les 2 ciments. La chaleur cumulée entre  $t=0$  et le moment d'apparition du deuxième pic (environ 2 heures) correspond à la chaleur dégagée par la formation d'ettringite à partir de l'hydratation de C3A (Pourchet et al., 2009). Par conséquent, l'augmentation de la chaleur d'hydratation

cumulée pour les mélanges CEMI/CSA reflète une plus grande dissolution des anhydres lorsque le pourcentage de CSA augmente dans la pâte de ciment.

Afin de mettre en évidence les différences à 20 min, les 3 diagrammes DTG sont tracés sur la Figure III-19.

Il est clairement montré que le pic d'ettringite à 20 minutes est plus important pour P93/7 que pour P100/0 et P0/100. La perte de masse est aussi plus élevée pour P93/7 à 20 minutes. Ceci implique que la formation d'ettringite est plus élevée pour P93/7 que pour P0/100.

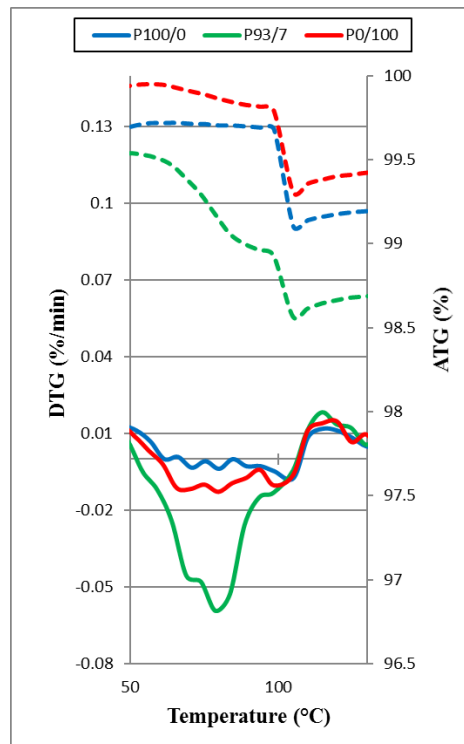


Figure III-19. ATG et DTG du pic d'Ettringite de P100/0, P93/7 et P0/100 à 20 minutes (trait plein DTG trait pointillé ATG)

La formation plus importante d'ettringite pour P93/7 par rapport aux mélanges purs (P0/100 et P100/0) est ainsi confirmée par ATG-DTG. Cette formation plus importante d'ettringite à court terme peut être expliquée d'une part par la réaction plus rapide du gypse par rapport à l'anhydrite (apporté par le CEM I) avec la ye'elimite et d'autre part à la présence de chaux dans la composition du CEM I par rapport au pourcentage de CSA dans le mélange (7%). D'après Martin et al. (Martin et al., 2015) et Trauchessec et al. (Trauchessec, 2013), la chaux libre du CEM I est un paramètre clé qui affecte l'hydratation du CSA. La cinétique

d'hydratation de la ye'elimité dans le CSA et la formation d'ettringite sont accélérées par l'augmentation de la quantité de chaux dans le CEM I.

### **III.5. Lien avec l'impression 3D**

L'accélération de la rigidité des mortiers est la raison derrière l'utilisation du 7% de CSA comme ajout au CEM I. Cette étude chimique a prouvé que les réactions d'hydratation et le temps de prise des pâtes de ciment sont accélérés pour un mélange à 93% de CEM I et 7% de CSA. Ainsi, un raidissement plus rapide est favorisé (par la formation plus intense de l'ettringite sous forme de petits cristaux) permettant la rigidité des matériaux imprimés en empilant les couches. Ainsi, la constructibilité, un des critères requis pour la des matériaux imprimables en 3D, peut être favorisée par l'addition d'une faible quantité de CSA qui change les caractéristiques chimiques des matériaux.

## **Conclusion**

L'objectif de cette partie était de comprendre l'effet de la substitution partielle du CEM I par du CSA (moins de 10%) sur la chaleur d'hydratation et le mécanisme réactionnel. La nature des hydrates n'est pas affectée par l'addition du CSA au CEM I. Par contre, le mélange des deux ciments entraîne une accélération de la formation de l'ettringite. Une étude de l'effet du SP montre que l'influence du CSA sur le mécanisme réactionnel est indépendante du SP. Alors, le paramètre principal étudié est l'influence de la teneur en CSA sur la cinétique et le mécanisme réactionnel.

La chaleur d'hydratation montre de plus grandes valeurs pour les mélanges CEMI/CSA comparés aux mélanges CEM I et CSA seuls. Cela est confirmé par les phases identifiées en DRX et les pertes de masse mesurées en ATG/DTG. Les mélanges CEMI/CSA avec des pourcentages de CSA inférieurs à 10% donnent les mêmes produits d'hydratation que le CEM I mais avec une plus grande quantité d'ettringite. La formation de l'ettringite à court terme peut être interprétée de deux façons. D'une part, l'hydratation du CSA est reliée à la source de sulfates présente. Les deux sources sont présentes dans le mélange

CEMI/CSA ; l'anhydrite dans le CSA et le gypse dans le CEM I. En outre, pour le mélange OPC/CSA, le gypse s'hydrate plus rapidement que l'anhydrite. D'autre part, l'hydratation de la ye'elimate dans le CSA (7%) est accélérée par la grande teneur en chaux (par rapport à la quantité de ye'elimate) présente dans le CEM I (93%) pour générer rapidement de l'ettringite. Cela explique la plus grande réactivité du gypse avec la ye'elimate pendant les premières minutes en plus de l'hydratation de l'anhydrite.



# **Chapitre IV Influence des paramètres de formulation des pâtes CEMI/CSA sur leur comportement rhéologique**

## **Introduction**

La constructibilité des mortiers, définie par la capacité des mortiers à supporter le poids des couches superposées sans avoir des défaillances au niveau des couches inférieures, est reliée à l'évolution de leur comportement rhéologique, notamment à l'évolution du seuil de cisaillement. L'étude chimique a permis de mieux comprendre l'effet du dosage en CSA sur la variation de la chaleur d'hydratation et sur le mécanisme réactionnel des mélanges OPC/CSA. L'objectif de cette étude rhéologique est de mieux comprendre l'influence des différents paramètres de formulation des mélanges CEMI/CSA sur l'évolution du seuil de cisaillement. L'étude sur mortier est complexe, alors pour simplifier le travail une étude sur les pâtes de ciment est réalisée. En outre, comme déjà évoqué dans la bibliographie, les particules de sable sont non-colloïdales et inertes (Roussel, 2006), ainsi la source potentielle de la thixotropie est à rechercher au niveau de la pâte de ciment.

Le matériel utilisé à l'échelle 1 dans le projet MATRICE est composé d'une pompe et d'un malaxeur de volumes assez faibles (gâchées d'environ 30 à 50 litres). Le temps de mise en œuvre d'une gâchée est donc systématiquement inférieur à 1 heure (souvent moins que cela). Les impressions nécessitant des volumes plus importants de mortier sont ensuite réalisées en enchainant plusieurs gâchées de suite. Le comportement rhéologique des pâtes a donc été systématiquement étudié sur une période d'une heure.

## **IV.1. Protocole expérimental**

### ***IV.1.1. Descriptif du protocole de mesure***

Des mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéomètre Anton Paar MCR 102 muni d'une géométrie plan-plan afin d'évaluer l'augmentation du seuil de cisaillement des pâtes



au cours de la première heure après le mélange.

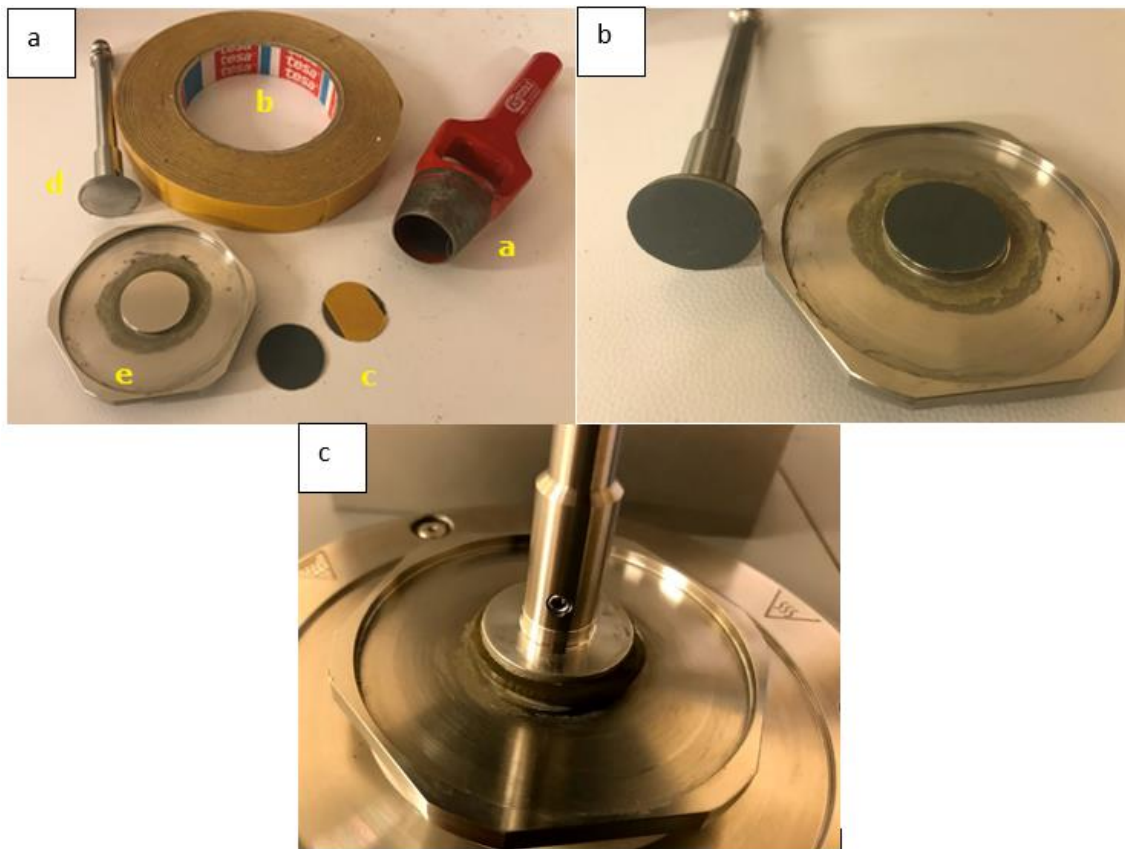


Figure IV-1. Schéma de la cellule plan-plan du rhéomètre ; a. éléments et outils utilisés b. éléments assemblés c. cellule en fonctionnement

Plusieurs essais préliminaires ont tout d'abord été effectués afin de fixer un protocole rhéométrique permettant une mesure reproductible du seuil de cisaillement. Ainsi, dans la procédure retenue, aucun pré-cisaillement n'est appliqué aux pâtes. De plus, des surfaces rugueuses (SR) sont utilisées sur les deux éléments de la géométrie plan/plan. Enfin, une durée de cisaillement est de 30 sec avec un gradient de vitesse de  $0,025 \text{ sec}^{-1}$  est fixée. Ces paramètres seront justifiés dans la suite de ce chapitre.

La géométrie plan-plan parallèle a été utilisée avec des plans de 25 mm de diamètre (éléments d et e dans la Figure IV-1.a). Ces deux plans ont été rendus rugueux comme présenté dans la Figure IV-1.b en collant (élément b) du papier abrasif (élément c) sur leur surface. Un papier abrasif étanche Struers au carbure de silicium P1200 de taille de grain

de 15 $\mu$ m est utilisé comme papier abrasif. La taille des grains du papier abrasif est du même ordre de grandeur que celle des grains de ciment (12,5  $\mu$ m). Le papier est coupé comme indiqué dans la Figure IV-1.a (élément c) à l'aide d'un emporte-pièce à base circulaire (élément a dans la Figure IV-1.a). Ensuite, le papier rugueux est collé sur les plans avec un scotch double face repartit sur toute la surface du papier rugueux. La Figure IV-1.c montre le dispositif mis en place dans le rhéomètre avec la pâte de ciment. Les mesures ont été effectuées avec un entrefer de 1 mm à une température de 20 ° C. 6 g de ciment et la quantité d'eau requise pour obtenir le E/C visé sont agités manuellement pendant 1 minute 40 secondes, à partir du contact entre l'eau et le ciment, avant d'être placés sur la base fixe du rhéomètre. Après la mise en place de la section supérieure rotative du rhéomètre vers la position de mesure, l'excès de pâte est éliminé et les mesures commencent à 3 minutes. 11 mesures de contrainte de cisaillement sont effectuées pendant la première heure avec un gradient de vitesse constant de 0,025 s<sup>-1</sup> (chaque mesure est précédée d'une période de repos de 4:30 minutes). Ce gradient de vitesse a été retenu suite à plusieurs essais afin d'obtenir une variation des contraintes de cisaillement permettant d'obtenir un seuil de cisaillement (identification claire du pic de contraintes). La procédure complète peut être résumée de la manière suivante :

**Malaxage :** Avant de placer la pâte dans le rhéomètre, une petite quantité de ciment est mélangée manuellement avec l'eau et éventuellement le SP pendant 1,5 minutes. Les essais de répétabilité des résultats présentés par la suite confirment que cette procédure de malaxage manuelle permet une homogénéisation satisfaisante du mélange.

**Mise en place de la cellule :** Ensuite, le temps nécessaire pour placer la pâte dans le rhéomètre, mettre en place le plan supérieur et ébavurer l'excès de pâte est de 1,5 minutes. Le temps entre le contact de l'eau avec le ciment et le début de la mesure rhéométrique est donc de 3 minutes.

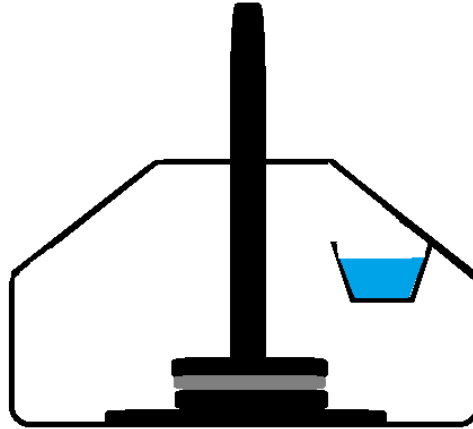


Figure IV-2. Schéma de la protection de la cellule du rhéomètre

Une protection contre la dessiccation est ensuite placée autour de la cellule de mesure. Le couvercle consiste comme le montre la Figure IV-2, en une cellule en plastique percée en son centre pour laisser passer le plan supérieur du rhéomètre et dans laquelle une coupelle remplie d'eau est insérée. Le couvercle permet ainsi de maintenir une humidité relative élevée au niveau de l'entrefer afin d'éviter toute évaporation de l'eau au cours de la mesure. L'utilisation de la surface rugueuse (SR) a pour but d'éviter le glissement de la pâte de ciment par rapport aux deux plans de cisaillement.

**Mesure du seuil :** La pâte est ensuite maintenue 4,5 minutes au repos puis elle est soumise à un cisaillement constant pendant 0,5 minute pour obtenir la contrainte de cisaillement. Cette même procédure de repos de 4,5 minutes suivie de 0,5 minute de cisaillement est répétée tout au long de la première heure. Ainsi, toutes les 5 minutes, une mesure de seuil de cisaillement est prise. En effet, 30 secondes suffisent pour atteindre le pic de la contrainte de cisaillement (Figure IV-6 pour les deux mélanges, P100/0 et P93/7).

Le diagramme de contrainte de cisaillement requis est selon la littérature une courbe croissante avec une valeur maximale suivie d'une diminution de la contrainte de cisaillement pendant la période de cisaillement. Les pâtes de ciment sont étudiées sans pré-cisaillement et avec un faible taux de cisaillement.

## IV.1.2. Justificatif du protocole de mesure

### IV.1.2.1. Protection contre la dessiccation

La Figure IV-3 montre la comparaison entre l'évolution de la contrainte de cisaillement des pâtes de ciment P93/7 avec un rapport E/C=0,5 avec et sans couvercle. On observe une augmentation de la contrainte de cisaillement beaucoup plus rapide en l'absence de protection contre l'évaporation. Cet effet est étudié sur la pâte P93/7 car elle s'hydrate plus rapidement que P100/0 et présente un risque plus important d'évaporation. Les différences observées ici pour P93/7 sont d'ailleurs plus importantes que celles obtenues pour P100/0. De plus, le E/C choisi ici est faible et représente un cas extrême parmi les E/C testés dans la suite de l'étude.

La répétabilité des valeurs données pour les pâtes de ciment avec couvercle prouve que la couverture est efficace. De plus lorsque la couverture n'est pas utilisée, les valeurs ne sont pas répétables et sont plus grandes que celles avec couverture. Cela implique que l'eau s'est évaporée du système. Un couvercle a donc systématiquement été utilisé dans tous les essais présentés par la suite.

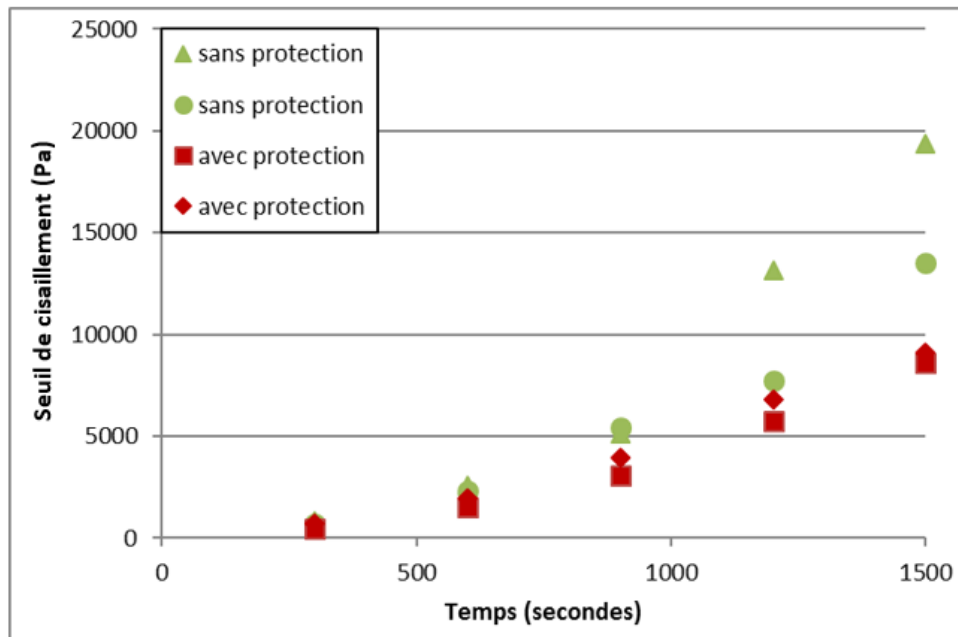


Figure IV-3. Effet de la couverture sur l'évolution du seuil de cisaillement au cours du temps (mélange P100/0 répété 2 fois pour chacun des deux essais)

### IV.1.2.2. Surface Rugueuse

Les résultats de la Figure IV-4 sont présentés pour une pâte P100/0 avec un rapport E/C de 0,4 et un dosage en SP de 0,1% avec et sans utilisation de SR. Les résultats en présence et en l'absence de SR sont tous les deux répétables. Cependant, l'élimination de la SR conduit à une diminution de la contrainte de cisaillement de la pâte de ciment résultant du glissement dès les premières minutes.

La présence d'un glissement peut également être observée au cours de l'essai ; l'essai est arrêté et la géométrie supérieure et détachée. Les répartitions des pâtes de ciment sur les deux parties de la géométrie sont comparées en présence et en absence de SR. En présence de SR, la pâte de ciment reste collée sur les diamètres totaux des deux parties supérieure et inférieure de la géométrie, de manière sensiblement symétrique. Ce n'est pas le cas en l'absence de SR ; le diamètre de la pâte de ciment est plus petit ce qui signifie qu'un glissement s'est produit au centre de la géométrie (Figure IV-5.a).

Par conséquent, l'utilisation de la SR est importante et sera utilisée dans toute la suite.

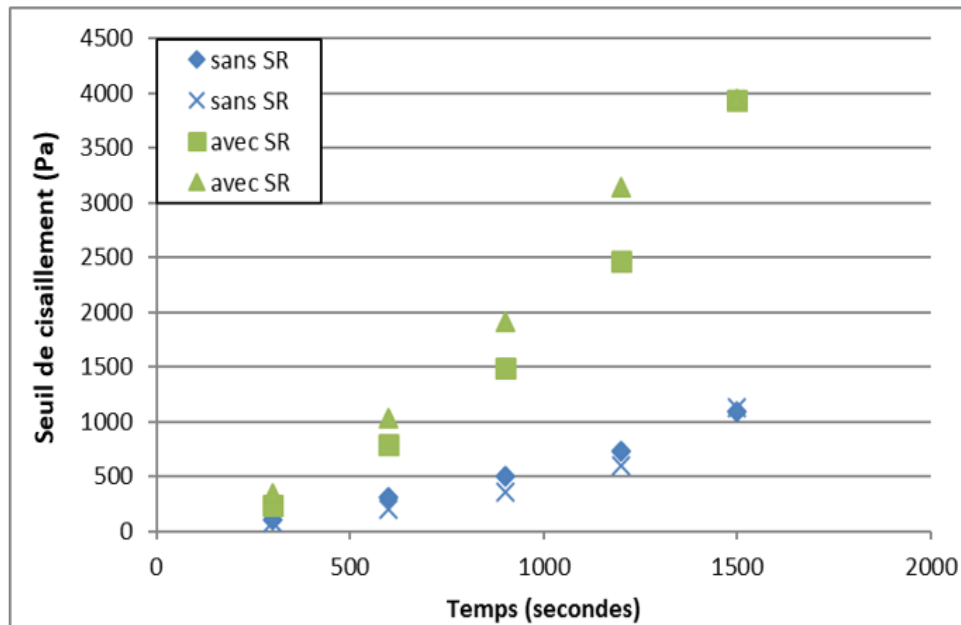


Figure IV-4. Effet des surfaces rugueuses sur l'évolution du seuil de cisaillement (mélange P100/0 répété 2 fois pour chacun des deux essais)

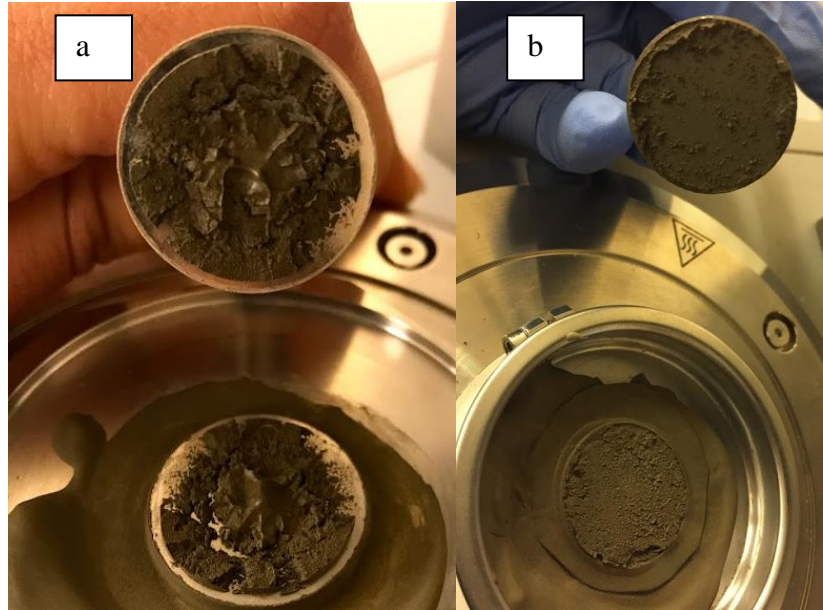


Figure IV-5. La cellule du rhéomètre a) sans utilisation de SR b) après le début de l'essai au bout de 10 minutes

### IV.1.2.3. Répétabilité

L'évolution de la contrainte de cisaillement est étudiée sur une période de 60 minutes après le positionnement du matériau sur la cellule du rhéomètre. Les matériaux sont laissés au repos pendant 270 secondes avant de prendre la première valeur et avant chaque nouvelle mesure de la contrainte de cisaillement.

La Figure IV-6 montre la variation de la contrainte de cisaillement et les périodes de repos pour les trois premières mesures successives. Le seuil correspond à la valeur de crête obtenue. Deux résultats obtenus avec 2 pâtes de ciment différentes sont présentés (P100/0 et P93/7). Les résultats sont très reproductibles avec la pâte de ciment CEM I pure (P100/0). Pour l'exemple indiqué, les écarts type sont respectivement 11,8 ; 19,8 et 8,6 Pa (18%, 2% et 2% respectivement) pour les trois premières mesures de P100/0 et 33,6 ; 27 et 140,3 Pa (22%, 5% et 12% respectivement) pour celles de P93/7. Lorsque 7% de CSA sont ajoutés à la pâte, des différences plus importantes sont observées entre les trois mesures répétées. Ceci est probablement dû à la plus grande réactivité du mélange qui conduit à des variations rapides du comportement de la pâte. Ces écarts étant faibles par rapport à la valeur moyenne des seuils de cisaillement obtenus, la moyenne des contraintes maximales de cisaillement enregistrées est considérée comme le seuil de cisaillement de chaque pâte de ciment.

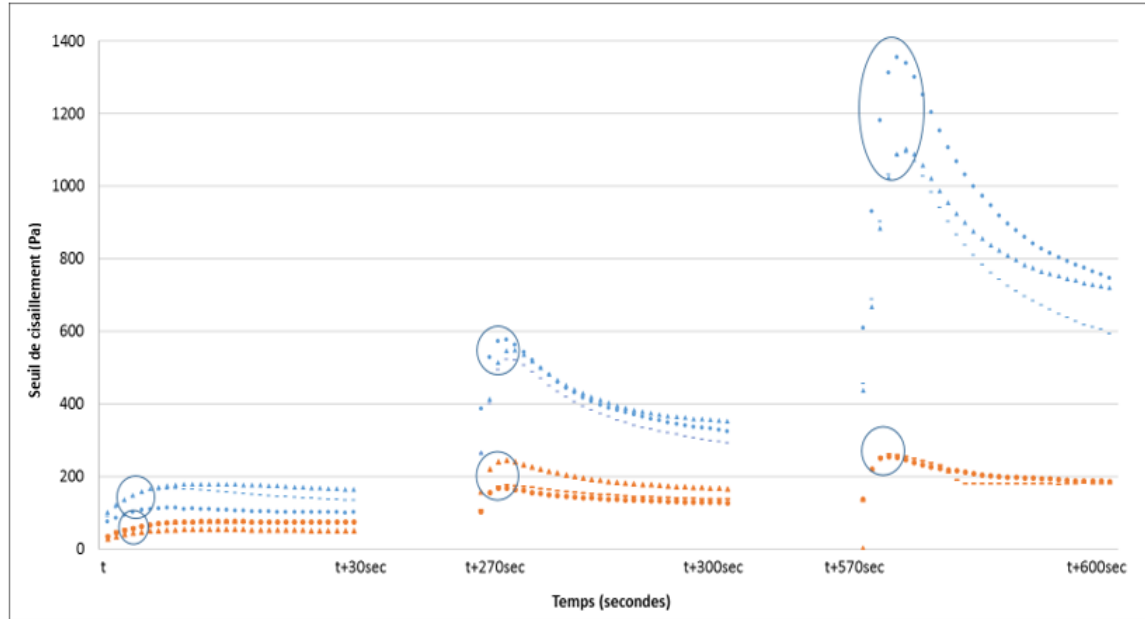


Figure IV-6. Diagrammes des contraintes de cisaillement de P100/0 et P93/7 en fonction du temps à différents intervalles (à noter que les périodes de repos sont rétrécis entre deux mesures consécutives)

#### IV.1.2.4. Sédimentation

La sédimentation des particules solides se fait sous l'effet de la gravité dans toutes les suspensions où les couches inférieures deviennent plus denses et donc plus visqueuses que les couches supérieures (Nguyen, 2007). Un gradient vertical de la concentration en solide se produit donc au cours du cisaillement et introduit une inhomogénéité au sein de la suspension. La sédimentation est favorisée par :

- Une faible concentration en solide
- Une faible viscosité du solvant
- Une différence de masse volumique importante entre les particules solides et le solvant
- Des particules solides de grandes tailles
- Un cisaillement élevé

Lors des essais rhéométriques, les coulis cimentaires homogènes au repos, présentent une sédimentation dépendant de la vitesse de cisaillement. Dans certaines études, des hélices sont utilisées pour modifier les rhéomètres utilisés afin de ré homogénéiser la suspension

(Vlachoum and Piau, 2000; Wallevik and Wallevik, 2011) mais ces dispositifs ne peuvent pas être utilisés pour l'étude du seuil de cisaillement statique des matériaux.

Dans cette étude, un plateau de la variation du seuil au cours du temps a souvent été obtenu pour des seuils entre 12000 et 14000 Pa de mesure (Figure IV-7). Ce plateau pourrait être dû à la sédimentation de la suspension et au glissement, mais il pourrait également être attribué à la rupture irréversible des structures lors des essais antérieurs. Nous n'avons donc, dans ces cas-là, pas tenu compte des mesures suivantes.

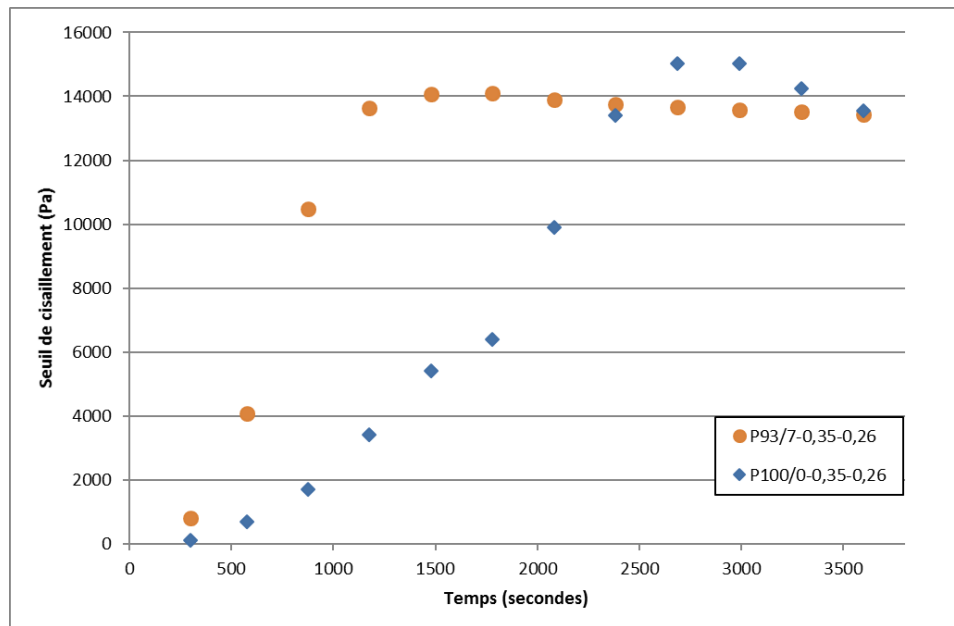


Figure IV-7. Plateaux de la variation des seuils au cours du temps de deux exemples de mélanges

#### IV.1.2.5. Cisaillement

Dans le protocole expérimental présenté précédemment, le seuil de cisaillement du matériau est mesuré au cours du temps sur un unique échantillon, qui est re-cisaillé après chaque période de repos. Le matériau est donc déstructuré à plusieurs reprises au cours de la mesure. Pour vérifier si ce protocole permet malgré tout une estimation correcte de la thixotropie, une série d'essais utilisant deux méthodes différentes a été réalisée sur la pâte P93/7. La première série correspond à l'application du protocole tel qu'il a été décrit ci-dessus. Dans la seconde série, une nouvelle pâte de ciment a été préparée pour la mesure du seuil de cisaillement à chaque échéance. La figure IV-8 présente une schématisation des deux protocoles expérimentaux.



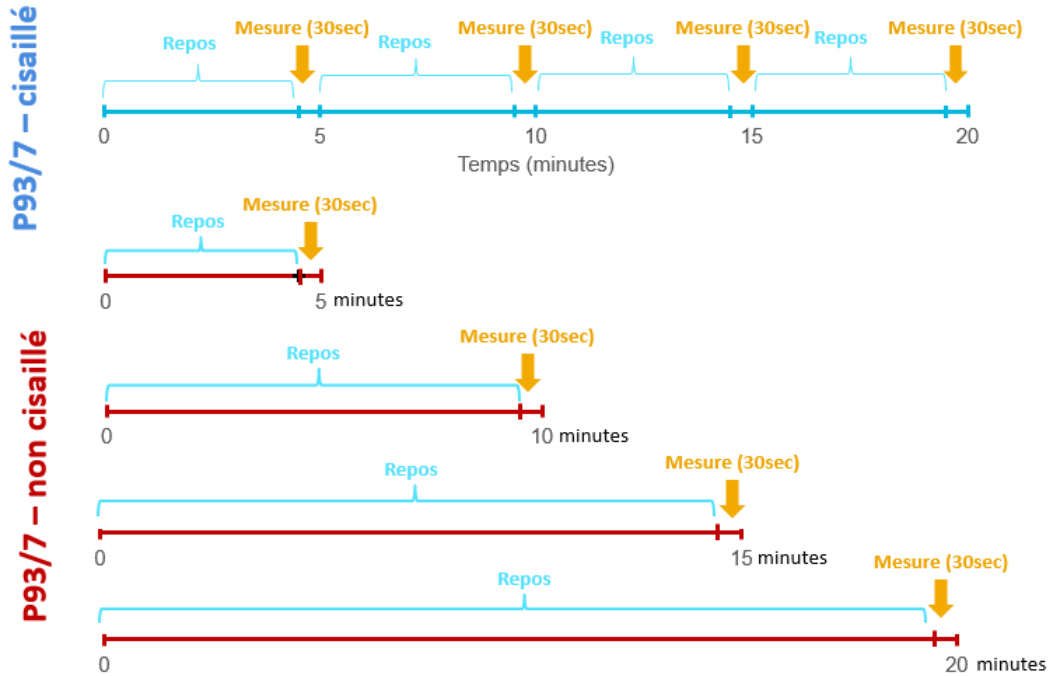


Figure IV-8 Schéma de principe des deux protocoles de cisaillement utilisés

La figure IV-9 montre les variations du seuil de cisaillement au cours du temps et les valeurs de  $A_{thix}$  obtenues avec les deux protocoles différents. Chaque protocole a été mis en œuvre trois fois et les barres d'erreur représentent l'écart type des seuils de cisaillement obtenus à chaque échéance pour un protocole donné. Les seuils de cisaillement des échantillons non-cisailés sont moins dispersés que ceux des échantillons cisailés (les écarts types sont un peu plus faibles). Toutefois, compte tenu de la dispersion des résultats, les différences obtenues entre les deux protocoles sont peu significatives. En outre, les valeurs des seuils de cisaillement obtenues pour les pâtes de ciments cisailés sont plus faibles à cause de la déstructuration des échantillons. En effet, les résultats montrent que le  $A_{thix\ cisailé} = 0,88 * A_{thix\ non\ cisailé}$ . Les résultats obtenus avec la méthode cisailée sous-estiment les valeurs des  $A_{thix}$  qui sont ainsi plus conservatives.

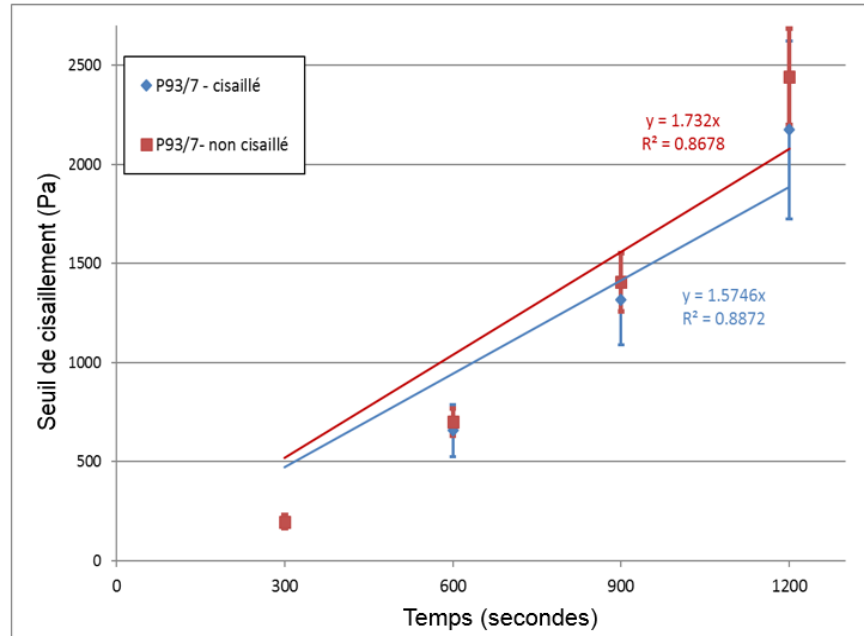


Figure IV-9 Variations du seuil de cisaillement au cours du temps et les valeurs de Athix obtenues avec les deux protocoles différents

Du point de vue pratique, la méthode abordée permet une réduction du temps de travail de 6,5 fois (en ne tenant pas compte du temps de nettoyage du rhéomètre après chaque cisaillement).

## IV.2. Formulation des pâtes de ciment

Les mêmes matériaux (ciment et SP) sont utilisés dans cette partie que dans le chapitre III. Les pâtes de ciment étudiées sont présentées dans le

Tableau IV.1. Différents dosages en CSA, E/C et SP sont utilisés. La valeur du E/C des pâtes de ciment sans SP est fixée à 0,5 puisque ce n'était pas possible de mesurer des seuils de cisaillement avec un E/C de 0,35. La pâte de ciment était en effet trop ferme et ne permettait pas d'atteindre l'entrefer requis. Cette valeur est aussi compatible avec celle des

mesures de calorimétrie où le malaxage manuel était plus facile pour les mélanges avec ce dosage en E/C.

Tableau IV.1. Dénominations de pâtes de ciments utilisées pour l'étude rhéologique

Pâtes de ciments				
PCEMI/CSA avec e/c=0,5 sans SP	P100/0 avec différents e/c sans SP	P93/7 avec différents e/c sans SP	P100/0 avec e/c=0,35 différents SP	P93/7 avec e/c=0,35 différents SP
P98/2-0,5-0	P100/0-0,425-0	-	P100/0-0,35-0,1	-
P95/5-0,5-0	P100/0-0,45-0	P93/7-0,45-0	P100/0-0,35-0,2	P93/7-0,35-0,2
P93/7-0,5-0	P100/0-0,475-0	P93/7-0,475-0	P100/0-0,35-0,26	P93/7-0,35-0,26
P90/10-0,5-0	P100/0-0,5-0	P93/7-0,5-0	P100/0-0,35-0,3	P93/7-0,35-0,3
P0/100-0,5-0	P100/0-0,525-0	P100/0-0,525-0	-	P93/7-0,35-0,35

## IV.3. Effet du pourcentage de CSA

### IV.3.1. Variation du seuil de cisaillement au cours des 60 premières minutes.

La Figure IV-10 présente l'évolution du seuil de cisaillement pour chacune des pâtes de ciment en fonction du temps pendant les 60 premières minutes. Toutes les courbes présentent une augmentation de l'évolution du seuil de cisaillement au cours du temps. Cette augmentation diffère en fonction du dosage en CSA utilisé. Plus la teneur en CSA dans le mélange est élevée, plus la vitesse de variation du seuil est grande. Cependant la pâte P0/100 présente des valeurs moins élevées que les mélanges contenant à la fois du CEM I et du CSA.

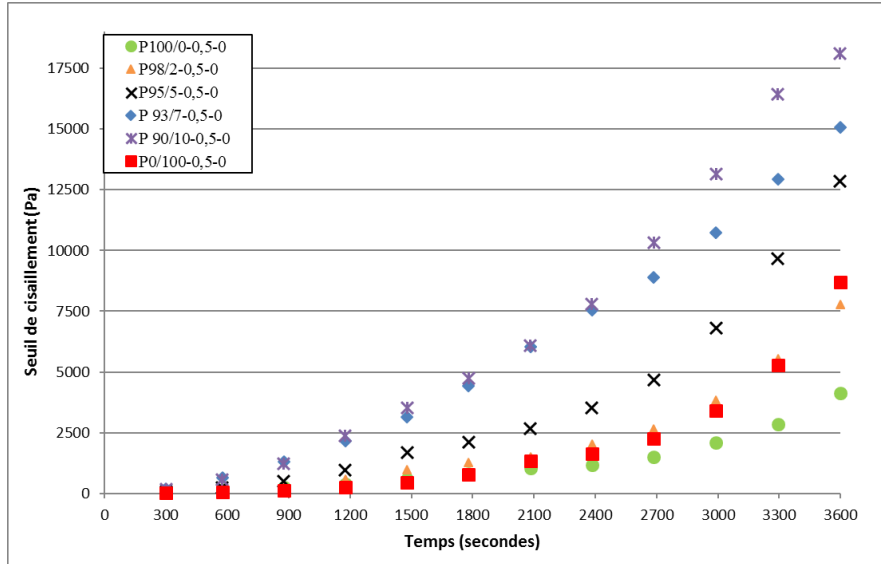


Figure IV-10. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment CEMI/CSA pour E/C=0.5 durant la première heure

Le modèle exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015) (équation 1) est tout d'abord appliqué sur l'évolution des seuils de cisaillement des pâtes de ciment présentées dans la Figure IV-11. Ce modèle est appliqué aux résultats obtenus pour les différents dosages en CSA pour E/C de 0.5 et sans SP pendant 1 heure.

$$\tau_0(t) = A_{thix} t_c (e^{t_{rest}/t_c} - 1) + \tau_{0,0} \quad \text{Equation IV.1}$$

Ces auteurs ont étudié la croissance du seuil de cisaillement au cours des 75 premières minutes pour une pâte de ciment contenant du ciment, du kaolin et une charge de calcaire avec une poudre de polymère de type polycarboxylate.

Dans notre étude, les valeurs du seuil à  $t_{rest}=0$  sont considérées nulles comme ces valeurs sont très petites par rapport à l'évolution du seuil au cours du temps. Ainsi, le seuil de cisaillement est calculé par l'équation suivante ;

$$\tau_0(t) = A_{thix} t_c (e^{t_{rest}/t_c} - 1) \quad \text{Equation IV.2}$$

Les valeurs de  $A_{thix}$  et de  $t_c$  sont calculées afin de minimiser le carré des écarts entre les valeurs obtenues expérimentalement et les valeurs théoriques. Les équations obtenues sont présentées dans la Figure IV-11.

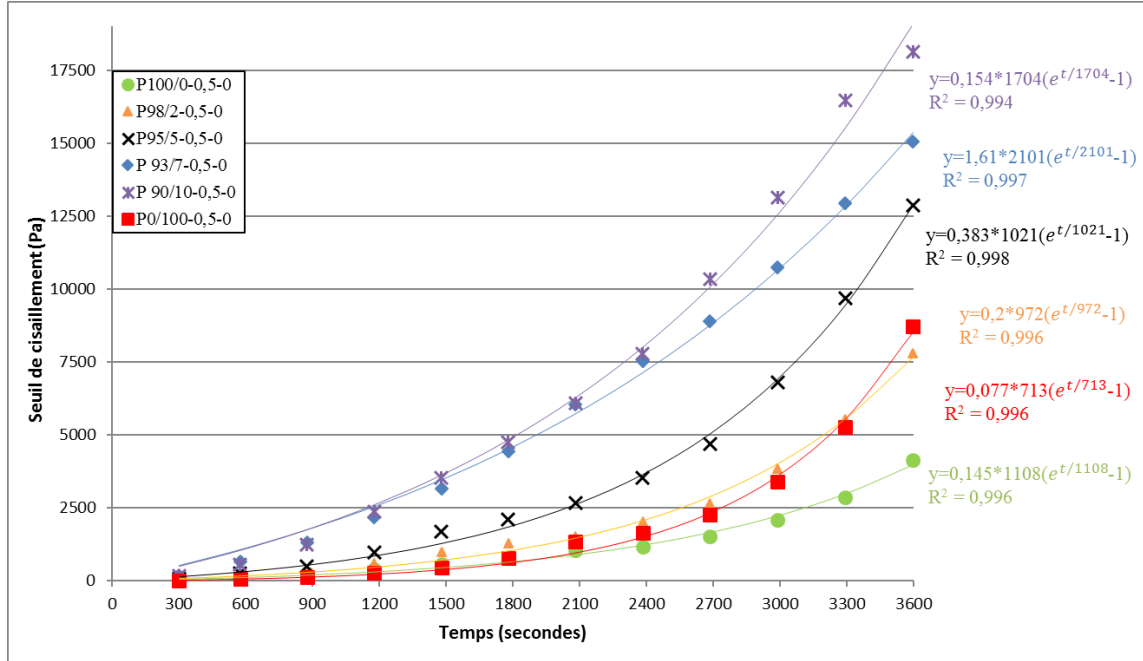


Figure IV-11 . Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment CEMI/CSA pour E/C=0.5 durant la première heure et comparaison avec le model exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)

Pour la première heure, les courbes des équations obtenues semblent bien compatibles avec les résultats expérimentaux.

### **IV.3.2. Variation du seuil de cisaillement pour les premières 25 minutes**

Une courte durée de 25 minutes est prise en considération ici car elle est suffisante pour imprimer un matériau à prise rapide. En outre, Roussel (Roussel, 2006) indique que pour étudier la thixotropie en négligeant les évolutions irréversibles, les évolutions du seuil doivent être étudiées sur une durée maximale de 30 minutes. L'évolution du seuil est étudiée ici d'une manière exponentielle (modèle de Perrot) et linéaire (modèle de Roussel) avec un suivi de coefficient de corrélation pour chaque modèle.

La Figure IV-12 présente l'évolution du seuil de cisaillement en utilisant le modèle exponentiel de Perrot au cours des premières 25 minutes.

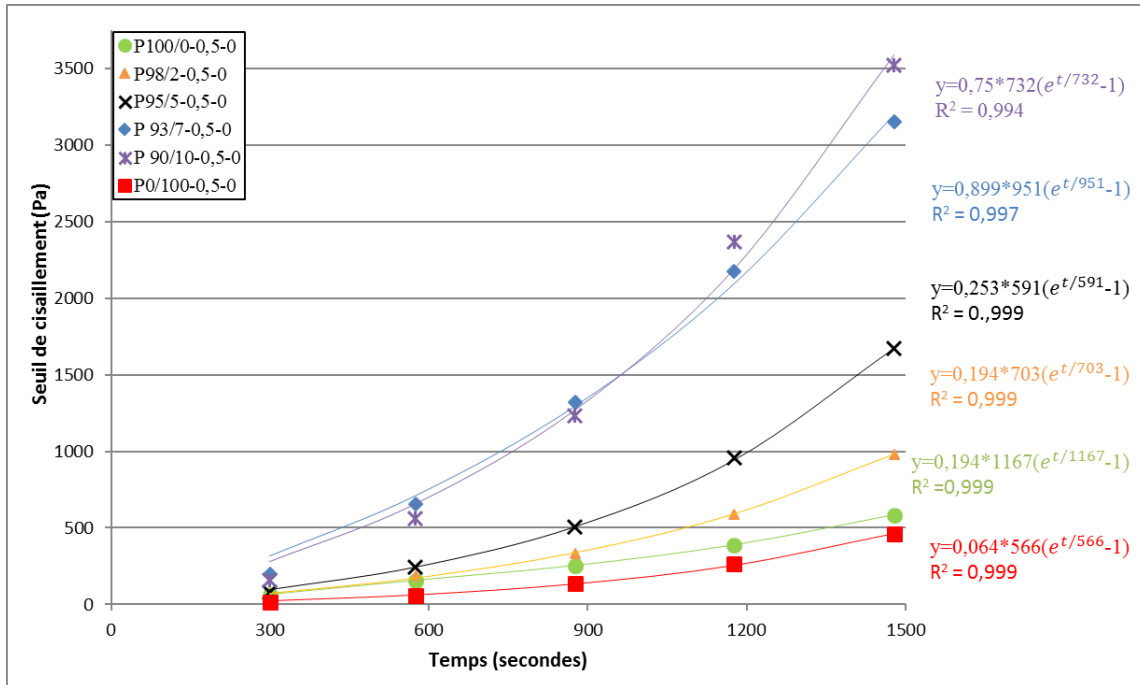


Figure IV-12. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment CEMI/CSA pour E/C=0,5 durant les premières 1500 secondes et comparaison avec le model exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)

Les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  sont très élevées pour toutes les pâtes de ciment étudiées (de l'ordre de 0,99). Ce résultat confirme que le modèle de Perrot permet une excellente description de l'évolution du seuil de cisaillement.

Les valeurs des coefficients de structuration  $A_{thix}$  considérées pour les premières 25 minutes augmentent avec l'augmentation du taux de CSA. Les pâtes de ciment mélangées présentent des  $A_{thix}$  plus élevés que celles faites avec 100% de CSA ou 100% du CEM I. Le coefficient de structuration de P100/0 est plus grand que celui de P0/100. Par contre, les deux présentent des variations faibles pendant les 25 premières minutes. Les  $A_{thix}$  de P93/7 et P90/10 sont proches comparativement aux autres valeurs de CSA.

Roussel (Roussel, 2006) a développé un modèle linéaire pour suivre la thixotropie des bétons frais. Pour notre étude (Figure IV-10), l'évolution du seuil de cisaillement ne peut pas être considérée comme linéaire sur les 60 minutes. Cette approximation semble toutefois raisonnable pour les 25 premières minutes comme le montre la Figure IV-13. Cependant, le modèle de Roussel permet de comparer quantitativement le comportement des pâtes avec un unique paramètre qui est le taux de structuration  $A_{thix}$ .

En considérant ces courbes linéaires pendant les 25 premières minutes comme discuté précédemment, le taux constant d'augmentation de la contrainte de cisaillement au repos peut être calculé. Selon Equation I.15, le seuil de cisaillement  $\tau_0(t)$  à un temps de repos donné  $t$  est calculé comme suit

$$\tau_0(t) = A_{thix}t + \tau_{0,0} \quad \text{Equation I.15}$$

selon le modèle linéaire de Roussel avec  $\tau_{0,0}$  le seuil initial et  $A_{thix}$  le coefficient de structuration. Cependant, comme  $\tau_{0,0}$  est négligeable par rapport à l'évolution des contraintes au repos due à la structuration, Ovarlez et Roussel (Ovarlez et Roussel, 2006) estiment que  $\tau_0(t)$  peut être considérée comme l'Equation I.16

$$\tau_0(t) = A_{thix}t \quad \text{Equation I.16}$$

Dans cette étude, la première valeur enregistrée correspond au seuil de cisaillement après un repos à 5 minutes et ne correspond pas à  $\tau_{0,0}$ .

Les valeurs de  $A_{thix}$  augmentent avec l'augmentation du dosage en CSA. Par contre, les courbes de tendances linéaires semblent moins compatibles avec les variations des seuils de cisaillement, comme l'illustrent les valeurs assez faibles du coefficient de corrélation  $R^2$  (Tableau IV.2).

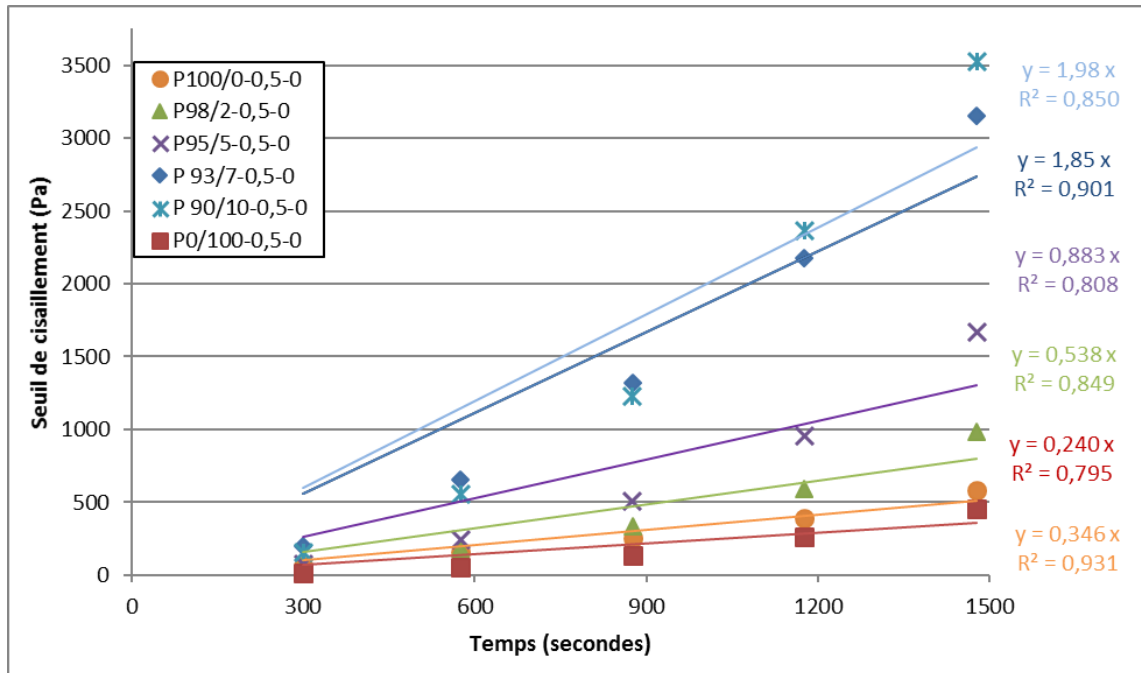


Figure IV-13. Evolution du seuil de cisaillement en fonction du dosage en CSA pour E/C=0,5 pour les premières 1500

### **IV.3.3. Interprétation des résultats**

#### **IV.3.3.1. Comparaison des deux modèles**

Le Tableau IV.2 présente les valeurs du paramètre  $A_{thix}$  et les facteurs de détermination de toutes les pâtes de ciment pendant une heure en considérant le modèle exponentiel et pendant 25 minutes en comparant les modèles exponentiel et linéaire. La différence dans les courbes des seuils de cisaillement sur une heure (Figure IV-11), même lorsque le pourcentage de CSA est modifié en petites quantités, reflète clairement l'impact important du CSA sur le comportement rhéologique des mélanges CEMI/CSA par la variation du paramètre  $A_{thix}$ . A noter que les valeurs de  $t_c$  ne semblent pas présenter de corrélation claire avec les résultats.

Selon les résultats de la méthode linéaire pendant les premières 25 minutes,  $A_{thix}$  de P100/0 est 1,44 fois plus grand que celui de P0/100.

Cependant, le taux de structuration  $A_{thix}$  des mélanges P92/8, P95/5, P93/7 et P90/10 est environ 1,55 ; 2,55 ; 5,35 et 5,73 fois plus élevé que  $A_{thix}$  de P100/0. Les valeurs de  $A_{thix}$  des mélanges contenant du CSA sont donc systématiquement plus élevées que celles de P100/0 et de P0/100. Le coefficient de structuration représente la vitesse de la montée en rigidité du matériau. Ainsi, le CSA augmente la rigidité du matériau au repos.  $R^2$  varie autour de 0,8, ce qui illustre bien que la variation du seuil n'est pas parfaitement linéaire. Cependant, cela permet de comparer les résultats et de comprendre la différence entre les mélanges. Toutefois, pour P100/0,  $R^2$  vaut 0,93 en utilisant la méthode linéaire, ce qui signifie que l'équation linéaire développée par Roussel est sans doute mieux applicable aux matériaux à base d'OPC (avec une variation lente du seuil de cisaillement).

Au contraire, les coefficients de corrélation de la méthode exponentielle sont très élevés (autour de 0,99) ce qui montre que ce modèle permet une excellente description de l'évolution du seuil au cours de la première heure (et à fortiori au cours des 25 premières minutes). Les valeurs des coefficients de structuration  $A_{thix}$  sont plus petites en appliquant



la méthode exponentielle pour les deux durées (25 minutes et 1 heure) que pour la méthode linéaire.

**Tableau IV.2. Valeurs de  $A_{thix}$  et  $R^2$  des pâtes de ciment pour les différents pourcentages de OPC/CSA pendant les première 1500 secondes et la première heure**

Pates de ciment	P100/0	P98/2	P95/5	P93/7	P90/10	P0/100
<b>durée</b>	<b>25 minutes</b>					
<b>A<sub>thix</sub> méth lineaire (Pa/s)</b>	0,346	0,538	0,883	1,85	1,98	0,24
<b>R<sup>2</sup> méth lineaire</b>	0,931	0,849	0,808	0,901	0,85	0,795
<b>A<sub>thix</sub> méth exponentielle (Pa/s)</b>	0,194	0,194	0,253	0,899	0,750	0,064
<b>R<sup>2</sup> méth exponentielle</b>	0,999	0,999	0,999	0,997	0,994	0,999
<b>tc</b>	1167	703	591	951	732	566
<b>durée</b>	<b>1 heure</b>					
<b>A<sub>thix</sub> méth exponentielle (Pa/s)</b>	0,145	0,200	0,383	1,61	1,54	0,077
<b>R<sup>2</sup> méth exponentielle</b>	0,996	0,996	0,998	0,997	0,994	0,996
<b>tc</b>	1108	972	1021	2101	1704	713

### **IV.3.3.2. Comparaison de la variation du seuil de cisaillement à la variation de la chaleur d'hydratation**

La Figure IV-14 présente l'évolution de  $A_{thix}$  calculé par la méthode linéaire (Roussel) pendant les premières 25 minutes et de la chaleur d'hydratation en fonction du pourcentage de CSA dans les mélanges CEMI/CSA. Une relation linéaire est obtenue entre le pourcentage de CSA et le taux de structuration  $A_{thix}$  pour un dosage en CSA compris entre 0 et 10%.

L'ouvrabilité des pâtes de ciment est affectée par les phases majeures résultant de l'hydratation du  $C_4A_3S$ , notamment l'ettringite. Le seuil de cisaillement augmente avec la formation de l'ettringite (García-maté et al., 2015). L'étude chimique a montré que les mélanges contenant du CSA présentent des teneurs en ettringite plus élevées que celles des mélanges CEM I et CSA seuls à très court terme. Cette formation précoce d'ettringite est donc probablement à l'origine de l'augmentation du caractère thixotrope des pâtes de ciment observée ici. En plus de l'ettringite, la formation de ponts de C-S-H dans les pâtes contenant le mélange OPC/CSA est probablement plus importante que dans les pâtes de CEM I ou CSA seuls. Comme les C-S-H sont accompagnés par la formation de la

portlandite, la plus grande quantité de CH formée est un indicateur d'une précipitation plus abondante de C-S-H dans les pâtes contenant le mélange de ciments.

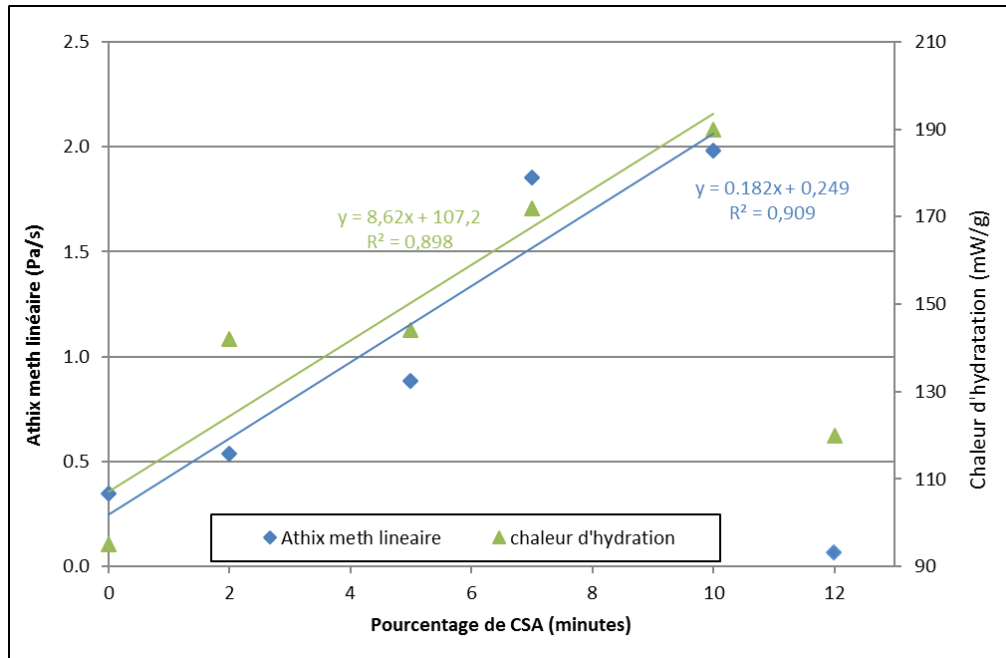


Figure IV-14. Augmentation de Athix en fonction du pourcentage de CSA

### IV.3.3.3. Comparaison avec les valeurs de $A_{thix}$ de la littérature

D'après les résultats de Ovarlez et Roussel (Ovarlez and Roussel, 2006) et Assaad et al. (Assaad and Khayat, 2004), Roussel (Roussel, 2006) classe le taux de structuration des bétons autoplaçants de la manière suivante (Tableau IV.3).

Tableau IV.3. Taux de structuration des BAP (Roussel, 2006)

Flocculation rate $A_{thix}$ (Pa/s)	SCC type
Less than 0.1	Non-thixotropic SCC
Between 0.1 and 0.5	Thixotropic SCC
Higher than 0.5	Highly thixotropic SCC

Les valeurs du Tableau IV.3 peuvent être comparées aux valeurs de  $A_{thix}$  obtenues dans

notre étude puisque le squelette granulaire n'affecte pas l'évolution du comportement rhéologique. Les taux de structuration  $A_{thix}$  calculés par le modèle de Roussel (Roussel, 2006) dans cette partie (entre 0,2 et 2) présentent des thixotropies élevées par rapport aux bétons autoplaçants.

## **IV.4. Effet du rapport eau/ciment**

### **IV.4.1. Variation du seuil de cisaillement dans les 60 premières minutes**

Les Figure IV-15 et Figure IV-16 présentent respectivement la variation du seuil de cisaillement de P100/0 et P93/7 avec des rapports eau/ciment variables durant la première heure sans SP. Les contraintes de cisaillement n'ont pas pu être mesurées pour des E/C inférieurs à 0,425 et 0,45 pour P100/0 et P93/7 respectivement. En effet, dans ces deux cas, l'entrefer entre les plaques du rhéomètre n'arrive pas à 1mm avec une pression inférieure à 15 N (valeur maximale de pression appliquée par la machine). En outre, les contraintes de cisaillement ne peuvent pas être mesurée pour des E/C très bas à cause de leur grande viscosité (García-Maté et al., 2016).

Les deux figures montrent que l'augmentation du rapport E/C entraîne une diminution du seuil de cisaillement pour les deux pâtes de ciment.

Pour les pâtes de ciment P93/7-0,475-0 et P93/7-0,450-0, un point d'inflexion est observé dans les courbes croissantes après environ 30 minutes d'essai. Ce comportement particulier est dû au glissement qui sera expliqué dans la suite.

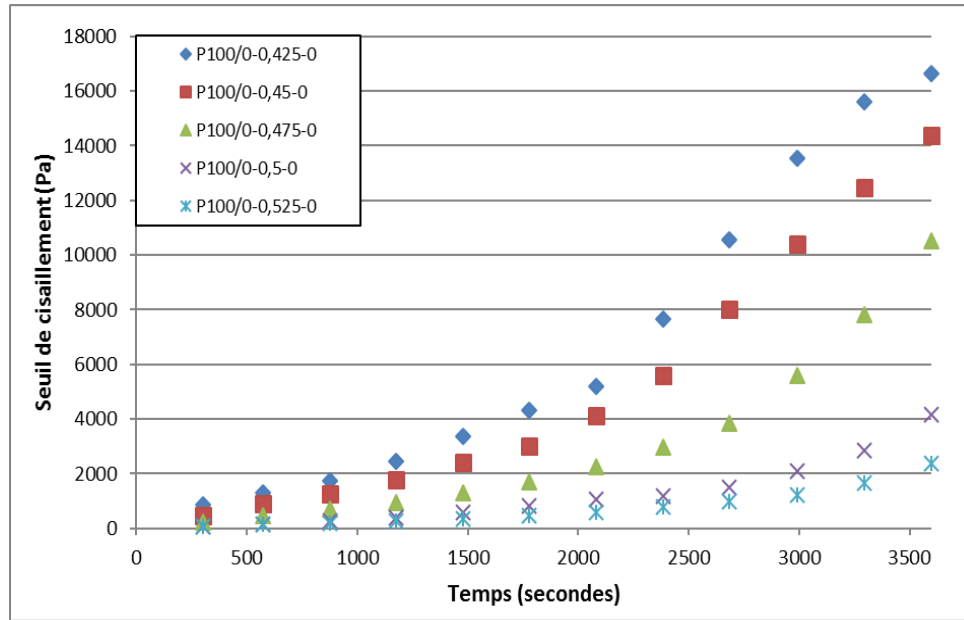


Figure IV-15. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment P100/0 pour différents E/C durant la première heure

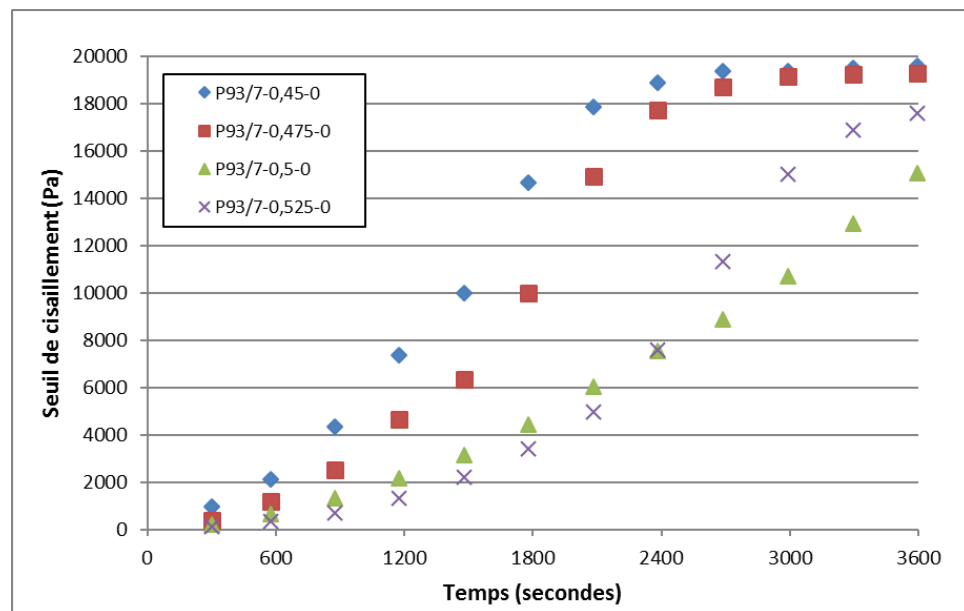


Figure IV-16. Effet du rapport E/C sur l'évolution du seuil de cisaillement de P93/7 pendant la première heure

#### IV.4.2. Variation du seuil de cisaillement pour les premières 25 minutes

Comme déjà expliqué dans la partie précédente (IV.2), l'évolution du seuil de cisaillement peut être considérée comme approximativement linéaire au cours des premières 30 minutes. Ainsi, une période de 25 minutes est considérée pour le calcul du paramètre  $A_{thix}$ .

Les Figure IV-17 et Figure IV-18 présentent l'évolution du seuil de cisaillement de P100/0 et P93/7 respectivement pour différents E/C durant les premières 25 minutes suivant le modèle exponentiel. Les valeurs des  $A_{thix}$  et des coefficients de corrélation sont indiqués dans le Tableau IV.4 qui présente l'application des équations exponentielles et linéaires sur les résultats des seuils de cisaillement de P100/0 et P93/7 en fonction du E/C. Pour le mélange P100/0, le coefficient de corrélation  $R^2$  est systématiquement autour de 0,95 pour les deux équations. Par contre, concernant la pâte P93/7, les valeurs des coefficients de corrélation de la méthode exponentielle (autour de 0,995) sont plus élevées que celles de la méthode linéaire (autour de 0,887).

Ainsi, comme déjà montré dans la partie précédente (IV.4.3.1), pour les variations des mélanges à base du mélange 93% OPC et 7% CSA, l'équation exponentielle permet une meilleure description de l'évolution du seuil. Par contre, pour comparer l'effet de la variation du E/C sur la rhéologie à celui de la chaleur d'hydratation, les valeurs des coefficients de structuration de la méthode linéaire seront prises en considération.

Les valeurs des coefficients de corrélations indiquent que le modèle exponentiel permet une excellente description de la variation du seuil au cours des 25 premières minutes.

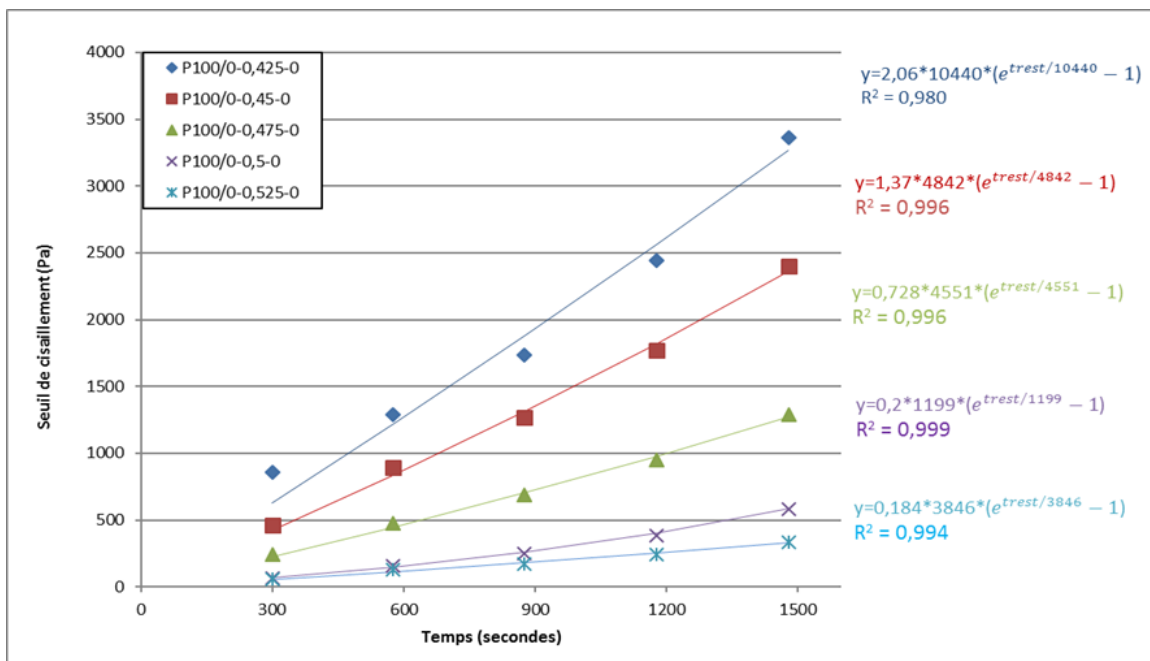


Figure IV-17. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment P100/0 pour différents E/C durant les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)

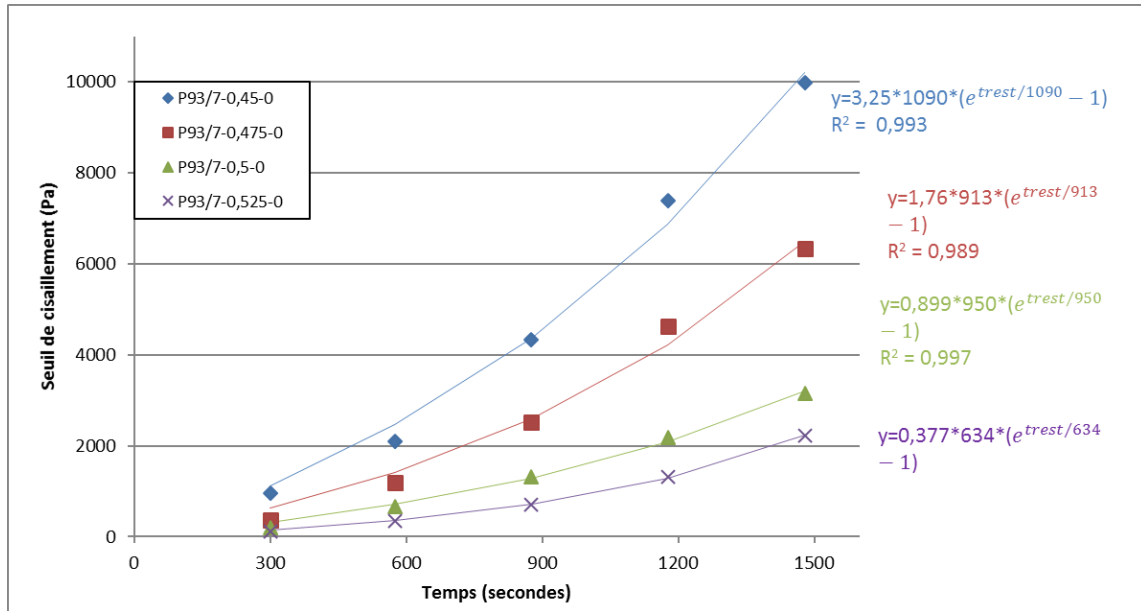


Figure IV-18. Evolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciment P93/7 pour différents E/C durant les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle exponentiel de Perrot et al. (Perrot et al., 2015)

L'équation linéaire de Roussel est calculée pour les 25 premières minutes où l'évolution du seuil de cisaillement peut être considérée comme linéaire (Figure IV-19 et Figure IV-20). L'augmentation de la concentration en eau entraîne une diminution du seuil de cisaillement des deux pâtes de ciment.  $A_{thix}$  est calculé pour chaque pâte de ciment et les valeurs ainsi que le coefficient de détermination  $R^2$  sont présentées dans le Tableau IV.4. La vitesse de structuration des deux pâtes de ciment augmente lorsque la quantité d'eau diminue dans la pâte de ciment.

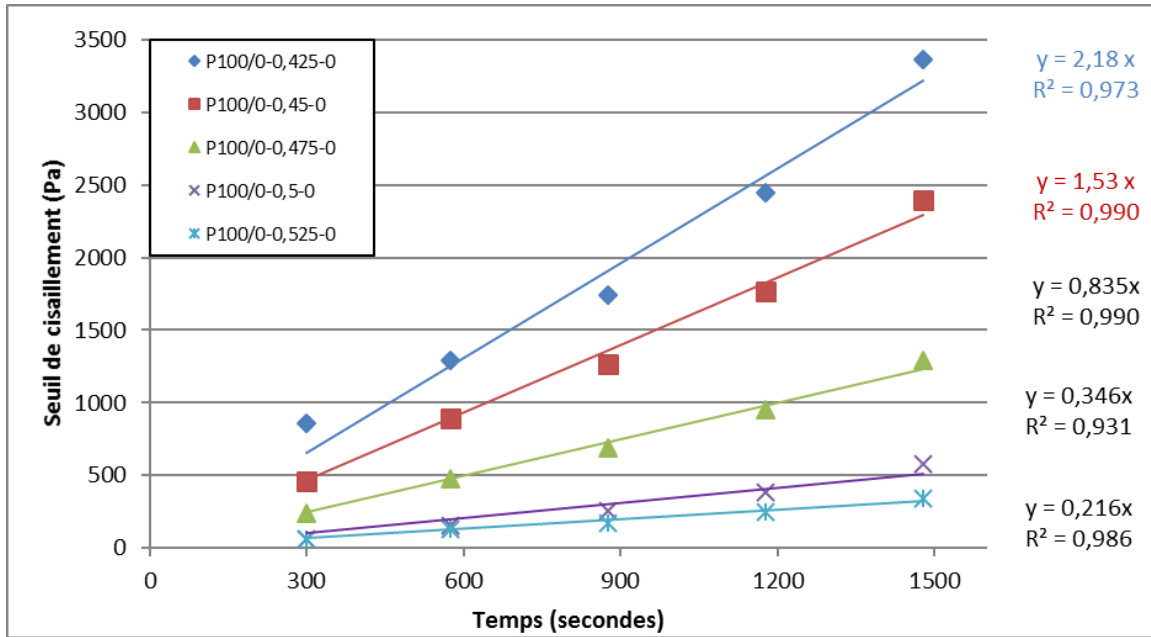


Figure IV-19. Evolution du seuil de cisaillement pour les pâtes de ciments P100/0 pour différents E/C pour les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle linéaire de Roussel (Roussel, 2006)

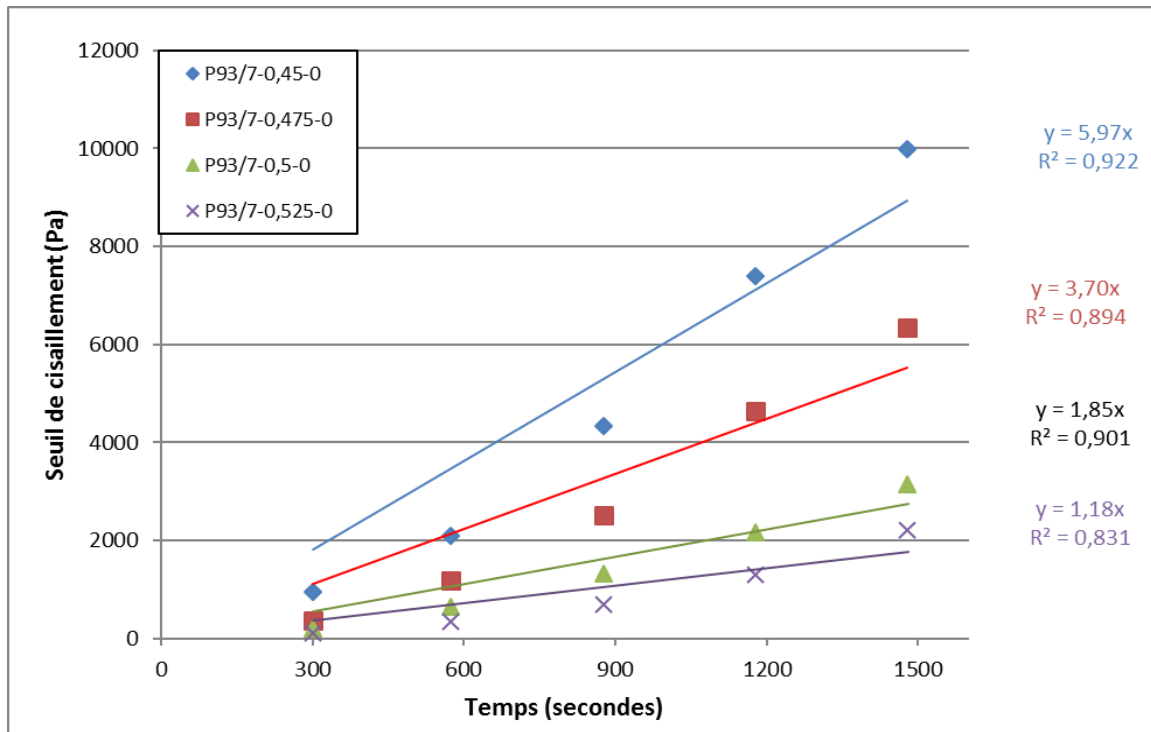


Figure IV-20. Evolution du seuil de cisaillement pour les pâtes de ciments P93/7 pour différents E/C pour les premières 1500 secondes et comparaison avec le modèle linéaire de Roussel (Roussel, 2006)

### IV.4.3. Interprétation des résultats

#### IV.4.3.1. Comparaison des deux modèles

Le Tableau IV.4 présente l'application des équations exponentielles et linéaires sur les résultats des seuils de cisaillement de P100/0 et P93/7 en fonction du E/C. Pour le mélange P100/0, le coefficient de corrélation  $R^2$  est systématiquement autour de 0,95 pour les deux équations. Par contre, concernant la pâte P93/7, les valeurs des coefficients de corrélation de la méthode exponentielle (autour de 0,995) sont plus élevées que celles de la méthode linéaire (autour de 0,887).

Ainsi, comme déjà montré dans la partie précédente (IV.4.3.1), pour les variations des mélanges à base du mélange 93% OPC, l'équation exponentielle permet une meilleure description de l'évolution du seuil. Par contre, pour comparer l'effet de la variation du E/C sur la rhéologie à celui de la chaleur d'hydratation, les valeurs des coefficients de structuration de la méthode linéaire seront prises en considération comme il n'y a qu'une seule variable dans l'équation donnant ce  $A_{thix}$ .

**Tableau IV.4. Valeurs de  $A_{thix}$  et  $R^2$  des pâtes de ciment pour les différents rapports E/C pendant les première 1500 secondes**

<b>Pates de ciment</b>	<b>P100/0-0,425-0</b>	<b>P100/0-0,45-0</b>	<b>P100/0-0,475-0</b>	<b>P100/0-0,5-0</b>	<b>P100/0-0,525-0</b>
<b>Athix méth lineaire (Pa/s)</b>	2,18	1,53	0,835	0,346	0,216
<b>R<sup>2</sup> méth lineaire</b>	0,973	0,990	0,990	0,931	0,986
<b>Athix méth exponentielle (Pa/s)</b>	2,06	1,37	0,728	0,20	0,184
<b>R<sup>2</sup> méth exponentielle</b>	0,98	0,996	0,996	0,999	0,994
<b>tc</b>	10440	4842	4551	1199	3846
<b>Pates de ciment</b>	-	<b>P93/7-0,45-0</b>	<b>P93/7-0,475-0</b>	<b>P93/7-0,5-0</b>	<b>P93/7-0,525-0</b>
<b>Athix méth lineaire (Pa/s)</b>	-	5,97	3,70	1,85	1,18
<b>R<sup>2</sup> méth lineaire</b>	-	0,922	0,894	0,901	0,831
<b>Athix méth exponentielle (Pa/s)</b>	-	3,25	1,76	0,899	0,377
<b>R<sup>2</sup> méth exponentielle</b>	-	0,993	0,989	0,997	0,999
<b>tc</b>	-	1090	913	951	634

### IV.4.3.2. Comparaison de la variation du seuil de cisaillement à la variation de la chaleur d'hydratation



Le Tableau IV.5 présente l'effet du rapport E/C sur la rhéologie et l'hydratation des pâtes de ciment P100/0 et P93/7. Le taux de structuration du mélange P93/7 de chaque rapport eau sur ciment est rapporté au taux de structuration correspondant de P100/0 et le rapport est désigné par "a". De même, le rapport de la chaleur d'hydratation cumulée mesurée de P93/7 sur celle de P100/0 pour la même durée, pour le rapport E/C correspondant, est noté "b". Le Tableau IV.5 montre aussi les résultats de "a" et "b". "a" se situe entre environ 4 et 6, ce qui indique une augmentation du taux de structuration de P93/7 de 4 à 6 fois plus élevée que celui de P100/0 pour des rapports E/C similaires. "b" reflète une augmentation de la chaleur d'hydratation cumulée de P93/7 qui est environ 2 fois plus élevée que celle de P100/0.

**Tableau IV.5. Effet du E/C sur l'évolution du Athix et sur la chaleur d'hydratation de P100/0 et P93/7**

<b>Pates de ciment</b>	<b>P100/0-0,425-0</b>	<b>P100/0-0,45-0</b>	<b>P100/0-0,475-0</b>	<b>P100/0-0,5-0</b>	<b>P100/0-0,525-0</b>
<b>Athix méth lineaire (Pa/s)</b>	2,18	1,53	0,835	0,346	0,216
<b>Chaleur d'hydratation (mW/g)</b>	-	92,4	96,4	95,0	
<b>Pates de ciment</b>	<b>-</b>	<b>P93/7-0,45-0</b>	<b>P93/7-0,475-0</b>	<b>P93/7-0,5-0</b>	<b>P93/7-0,525-0</b>
<b>Athix méth lineaire (Pa/s)</b>	-	5,97	3,70	1,85	1,18
<b>Chaleur d'hydratation (mW/g)</b>	-	179	193	154	
<b>a*</b>	-	3,90	4,43	5,35	5,46
<b>b*</b>	-	1,93	2,00	1,62	-

\*a représente le rapport du  $A_{thix}$  de P93/7 sur P100/0 pour les rapports E/C correspondants

\*b représente le rapport de la chaleur d'hydratation cumulée de P93/7 sur P100/0 pour les rapports E/C correspondants

D'après ces résultats, l'augmentation du rapport E/C diminue à la fois la chaleur d'hydratation et le seuil de cisaillement des pâtes de ciment P93/7 pendant les premières 25 minutes. L'impact du rapport E/C est plus élevé pour les pâtes de ciment P93/7 que pour P100/0 en augmentant à la fois la chaleur d'hydratation (2 fois) et le seuil de cisaillement (4-6 fois).

La Figure IV-21 présente une relation entre l'évolution de la rhéologie (coefficient de structuration  $A_{thix}$ ) en fonction du rapport E/C des pâtes de ciment pour les deux mélanges P100/0 et P93/7. Les relations entre le taux de structuration  $A_{thix}$  et le rapport E/C sont linéaires pour chacune des 2 pâtes. En outre, la pente de la variation de P93/7 est 3,2 fois plus grande que P100/0. Ainsi, l'effet du E/C est plus grand sur les mélanges OPC/CSA que sur le mélange OPC du point de vue rhéologique.

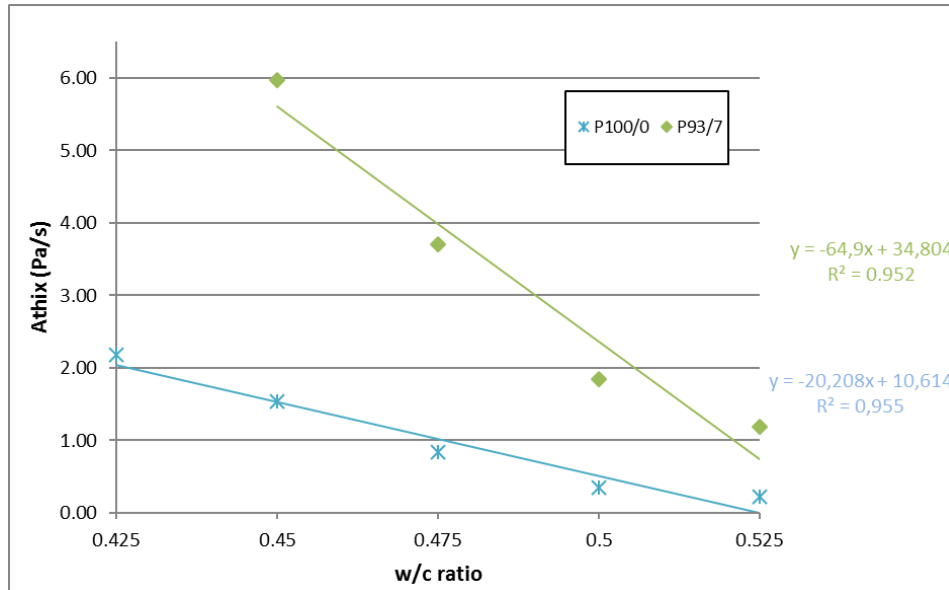


Figure IV-21. Evolution linéaire du Athix en fonction du E/C pendant les 1500 premières secondes pour P100/0 et P93/7

## IV.5. Effet du super plastifiant sur le seuil de cisaillement

Les superplastifiants sont utilisés dans les mortiers imprimables, nous étudions ici leur effet sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment. Les valeurs de SP utilisées sont mesurées en extrait sec de SP. Le E/C est fixé pour une valeur de 0,35 (équivalente à celle des mortiers). Deux plages différentes de dosages en SP sont étudiées pour chacune des deux pâtes de ciment. En-dessous de 0,2% de SP, il n'était pas possible de mesurer des contraintes de cisaillement pour P93/7. Par contre, à partir d'un dosage de 0,1%, l'effet du SP sur les mélanges P100/0 est étudié. Ce résultat est à rapprocher de l'étude de Winnfield qui affirme que le CSA exige beaucoup plus de SP que le CEM I (Winnfeld, 2012).

### IV.5.1. Variation du seuil de cisaillement pour les premières 60 minutes

Les Figure IV-22 et Figure IV-23 montrent les courbes de l'évolution du seuil de cisaillement de P100/0 et P93/7 au cours de la première heure en fonction du dosage en SP. Le comportement des pâtes de ciment contenant du SP diffère de celui des pâtes sans SP. Les deux pâtes de ciments avec SP présentent des courbes qui augmentent progressivement pour arriver à un plateau qui diminue un peu avec le temps. Le temps

d'atteinte de ce plateau est plus petit pour les P93/7 (900 secondes) que pour P100/0 (1500 secondes) pour tous les dosages en SP. Ce comportement doit probablement être attribué à un artefact de mesure. Il y a sans doute du glissement pour ces valeurs de seuil. Si on regarde l'ensemble de toutes les courbes de ce chapitre, on voit souvent que lorsque le seuil atteint 12 ou 14 kPa, la courbe subit un point d'inflexion. Il doit donc probablement y avoir du glissement quand le seuil de la pâte devient proche de ces valeurs.

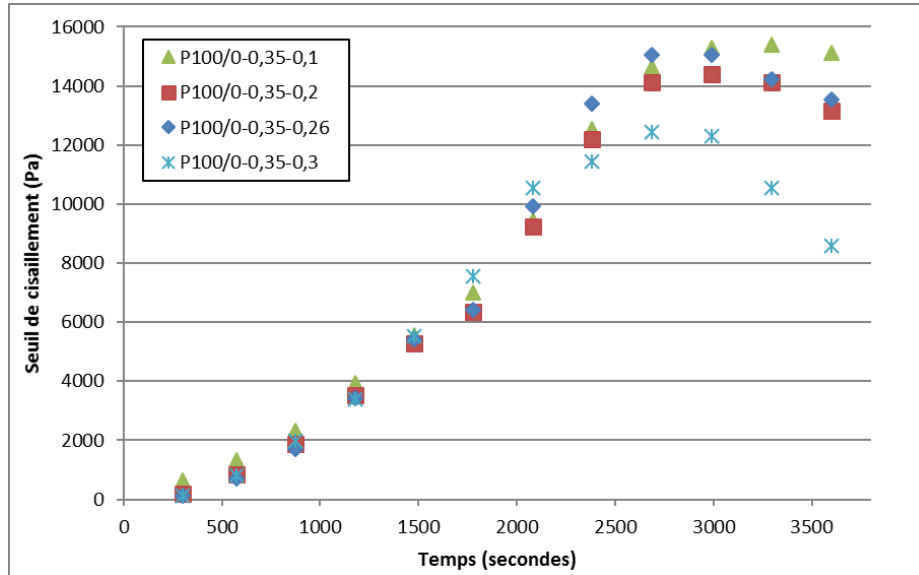


Figure IV-22. Seuil de cisaillement de P100/0 pour différents dosages en SP avec E/C=0.35 pour la première heure

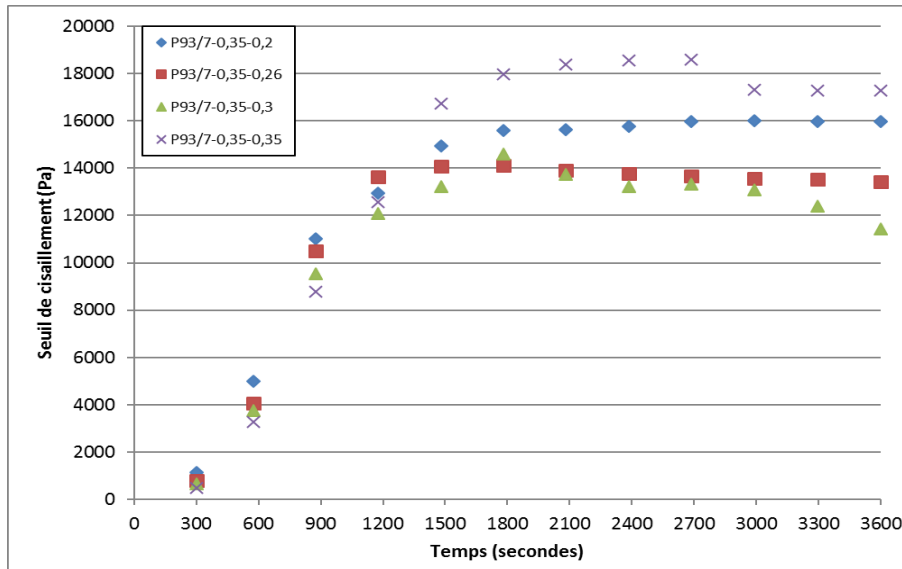


Figure IV-23. Seuil de cisaillement de P93/7 pour différents dosages en SP pour E/C=0.35 pour la première heure

Les figures IV-22. a et .b montrent la différence entre le comportement des deux pâtes de ciment avec et sans SP. On remarque qu'à la fin des essais et en détachant les deux plans, il existe une différence marquée de répartition de la pâte de ciment sur ces deux parties. Dans le cas où les SP ne sont pas utilisés, la pâte de ciment est accrochée sur les deux plans et une division symétrique des pâtes sur chaque plan est observée. Par contre, la totalité de la pâte de ciment reste fixée sur le plan inférieur pour les mélanges avec SP. Pour les dosages élevés en SP, il est possible que la suspension soit moins stable et qu'il y ait de la sédimentation. Là encore, ce phénomène doit se traduire par du glissement.

Les valeurs des seuils de cisaillement de chacune des pâtes de ciment sont très proches jusqu'au début du plateau puis elles dévient pour des valeurs différentes. Néanmoins, les seuils des pâtes contenant le moins de SP sont les plus élevés. En augmentant les dosages en SP, les particules de ciments sont de plus en plus dispersées et la suspension devient ainsi plus sujette à la sédimentation. Ainsi, les zones de déviations des courbes seront exclues de l'étude du comportement des pâtes de ciment.

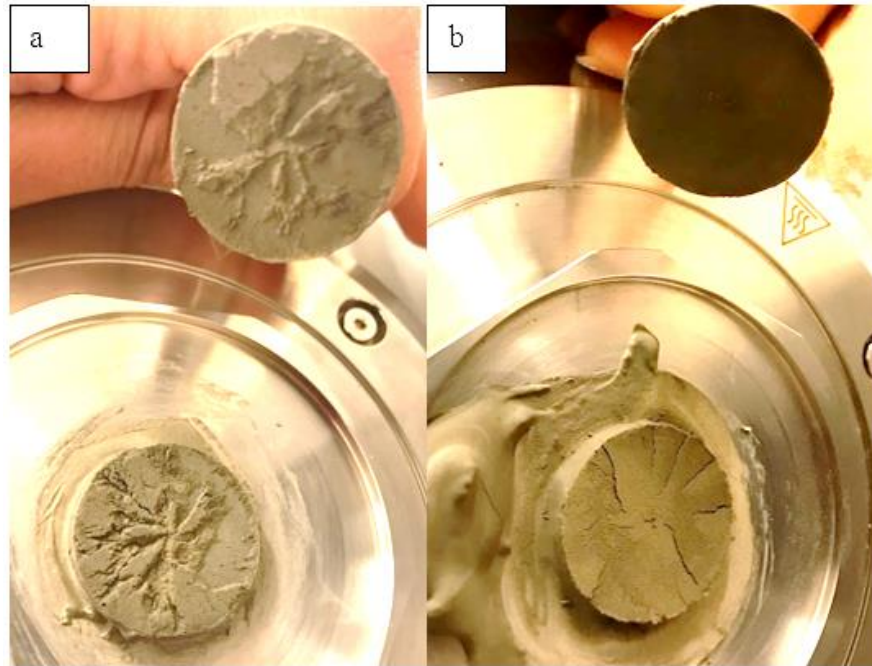


Figure IV-24. Les plans du rhéomètre a) à la fin de l'essai sans SP b) à la fin de l'essai en utilisant du SP

### **IV.5.2. Variation du seuil de cisaillement pour les premières 25 minutes**

Les Figure IV-25 et Figure IV-26 présentent l'effet du SP pour un E/C de 0,35 pour les mélanges P100/0 et P93/7 respectivement. Les valeurs des  $A_{thix}$  et des  $R^2$  sont indiquées dans le Tableau IV.6. Les seuils de cisaillement obtenus pour les deux pâtes de ciment sont très proches, les différences obtenues à cause d'une variation du dosage en SP semblent donc beaucoup plus faibles que celles obtenues avec les deux paramètres étudiés précédemment (dosage en CSA et rapport E/C). Cela indique que l'effet du SP sur le P100/0 est très faible. De même, toutes les valeurs des  $A_{thix}$  de P93/7 sont proches. Ainsi, l'effet du SP est aussi faible sur les mélanges 93/7.

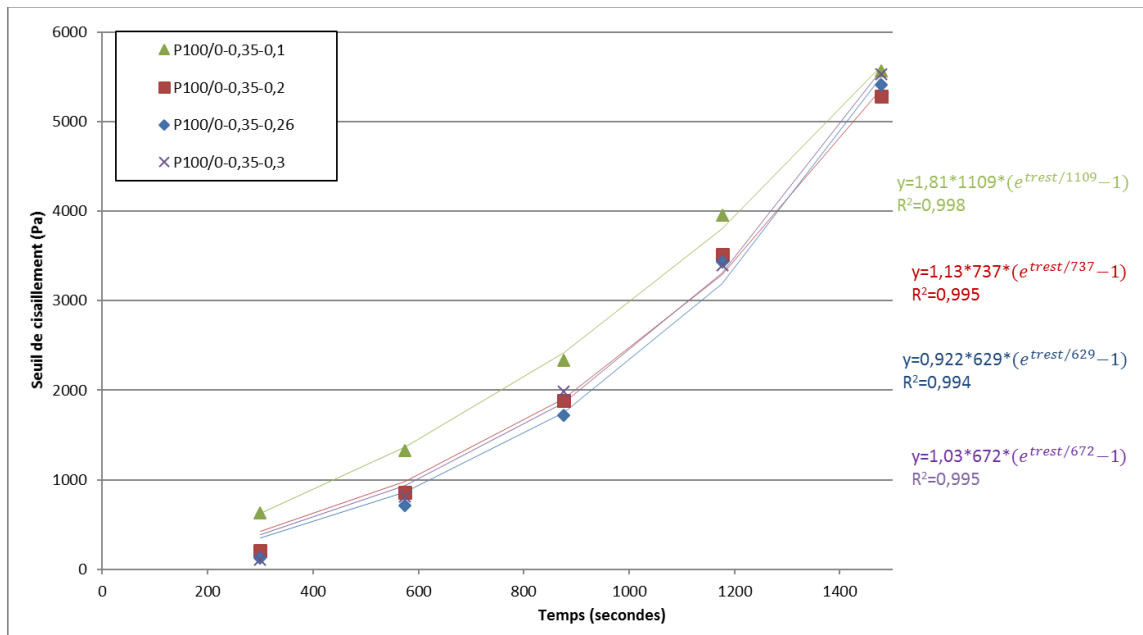


Figure IV-25. Effet du dosage en SP sur P100/0 pour E/C=0.35 pendant les premières 25 minutes et comparaison à l'équation exponentielle (Perrot et al., 2015)

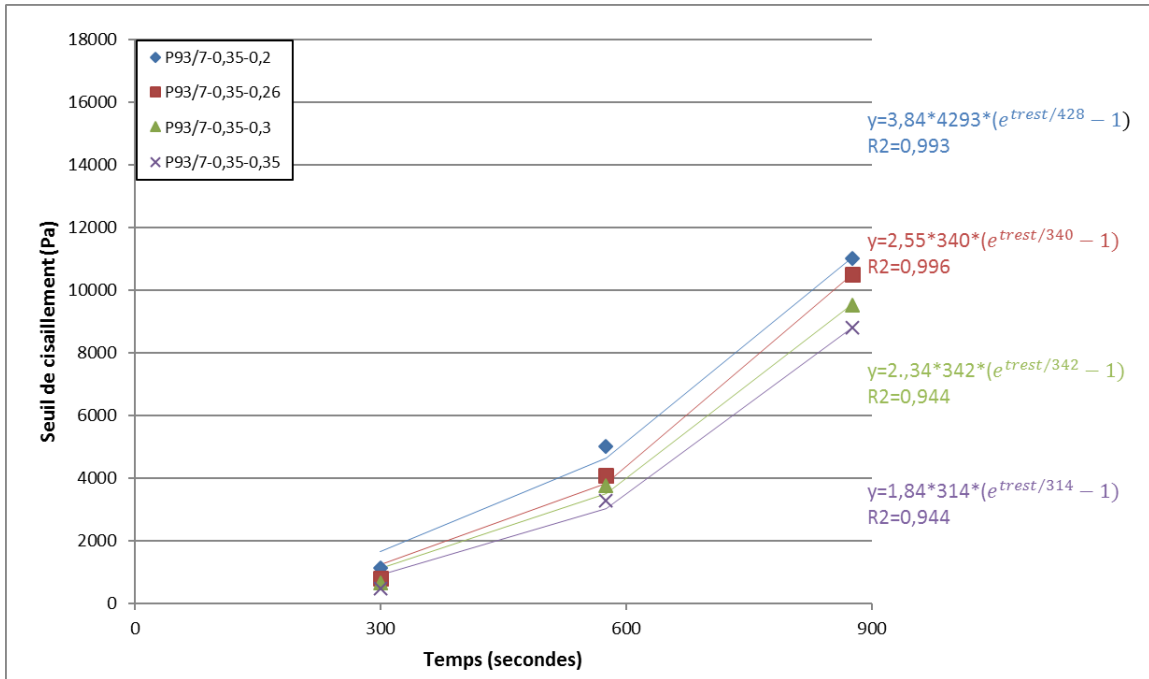


Figure IV-26. Effet du dosage en SP sur P93/7 pour E/C=0,35 pendant les premières 25 minutes et comparaison à l'équation exponentielle (Perrot et al., 2015)

Les Figure IV-27 et Figure IV-28 présentent l'évolution des seuils de cisaillement pour un E/C de 0,35 et un dosage de SP variables pour P100/0 et P93/7 les premières 25 minutes et 15 minutes respectivement. Concernant P93/7, l'étude est limitée aux 3 premiers points, les valeurs des coefficients de structuration sont ainsi plus dispersées que pour P100/0.

Comme précédemment, le modèle linéaire montre que les variations des seuils de cisaillement sont proches en variant le dosage en SP pour chacun des mélanges. Ainsi, un effet négligeable du SP sur la thixotropie (comparativement aux autres paramètres de formulation étudiés) peut être considéré pour les deux pâtes de ciment.

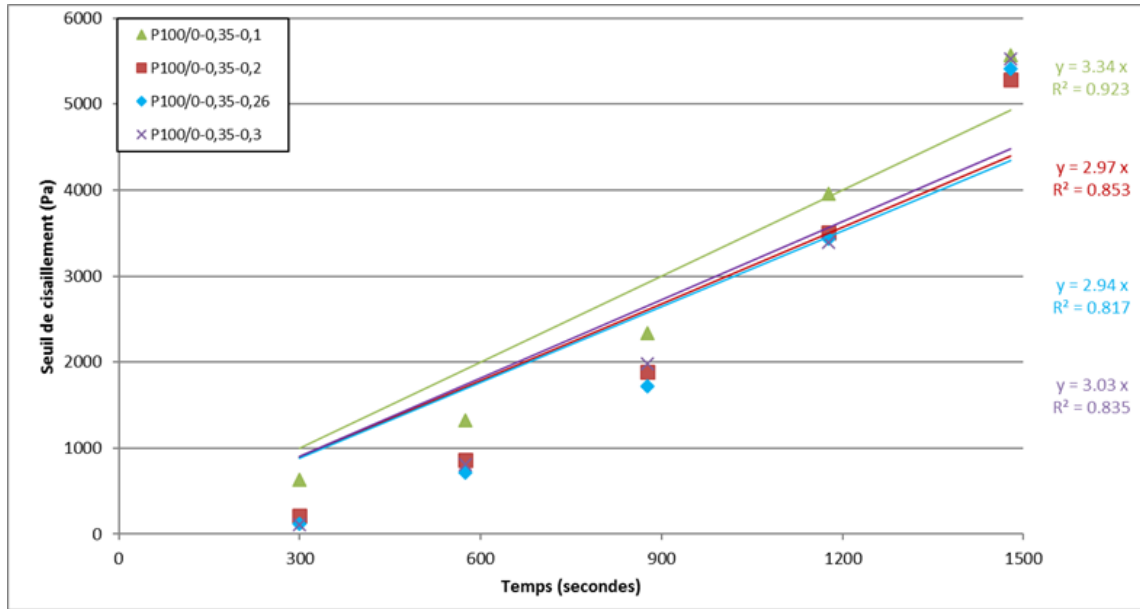


Figure IV-27. Evolution du seuil de cisaillement de P100/0 en fonction du pourcentage de SP pour E/C=0,35 et comparaison avec le model linéaire de Roussel (Roussel, 2006)

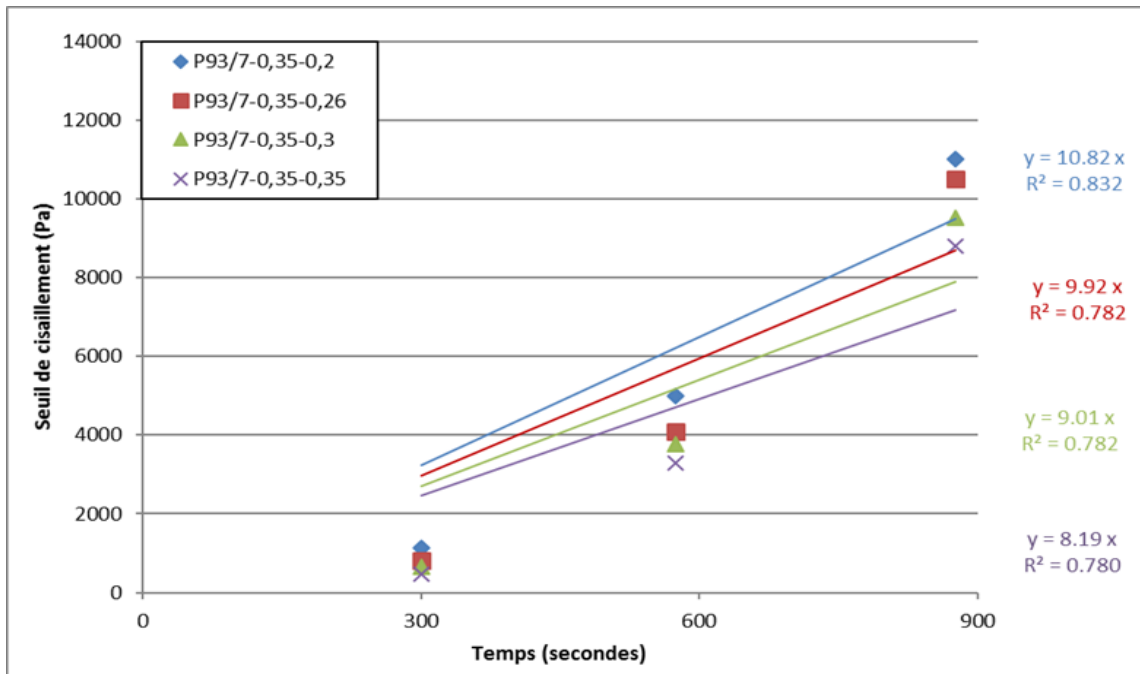


Figure IV-28. Evolution du seuil de cisaillement de P93/7 en fonction du pourcentage en SP pour E/C=0,35 et comparaison avec le modèle linéaire de Roussel (Roussel, 2006)

### IV.5.3. Interprétation des résultats

Le Tableau IV.6 indique les coefficients de structuration  $A_{thix}$  des deux mélanges P100/0 et P93/7. Tous les coefficients de détermination sont autour de 0,95.

Les valeurs de  $A_{thix}$  des mélanges avec SP sont beaucoup plus élevées que celles des mélanges sans SP. Cela peut être dû au rapport E/C ; la diminution du rapport E/C a entraîné à une augmentation de  $A_{thix}$  pour les mélanges sans SP. Les équations évoquées dans Figure IV-21 reliant l'évolution de  $A_{thix}$  (y) en fonction du dosage en E/C (x) sans SP pour P100/0 et P93/7 sont  $y = -20,2x + 10,6$  et  $y = -64,9x + 34,8$  respectivement. En appliquant ces équations, théoriquement pour des E/C=0,35 ( $x=0,35$ ), des  $A_{thix}$  de 3,53 et de 12,4 sont attendus pour P100/0-0,35-0 et P93/7-0,35-0 respectivement. Les valeurs de  $A_{thix}$  de P100/0 et P93/7 sont autour de 4 et entre 13,9 et 16,5 respectivement. Par conséquent, les valeurs théoriques ne sont pas très éloignées des valeurs de  $A_{thix}$  obtenues pour les mélanges P100/0 et P93/7 pour E/C=0,35 avec les différents dosages en SP. La faible influence du SP sur l'évolution du seuil de cisaillement des deux mélanges est confirmée par ce calcul.

Les rapports des valeurs de  $A_{thix}$  de P93/7 sur celles de P100/0 (pour les mêmes dosages en SP respectivement) sont d'environ 3,1. Cela est aussi calculé pour le rapport des valeurs des seuils de P93/7 et P100/0 pour un E/C de 0,35 sans SP. Un rapport de  $12,4/3,53=3,51$  est obtenu. Alors, l'effet du CSA sur l'évolution du seuil de cisaillement des mélanges CEMI/CSA est toujours le même quand les SP sont utilisés.

Tableau IV.6. Coefficient de structuration  $A_{thix}$  et  $R^2$  des différents dosages en SP pour les mélanges P100/0 (25minutes) et P93/7 (15minutes)

Pates de ciment	P100/0-0,35-0.1	P100/0-0,35-0.2	P100/0-0,35-0.26	P100/0-0,35-0.3
$A_{thix}$ méth lineaire (Pa/s)	3,34	2,97	2,94	3,03
$R^2$ méth lineaire	0,923	0,853	0,817	0,835
$A_{thix}$ méth exponentielle (Pa/s)	1,81	1,13	0,922	1,03
$R^2$ méth exponentielle	0,998	0,995	0,994	0,995
tc	1109	737	629	672
Pates de ciment	P93/7-0,35-0.2	P93/7-0,35-0.26	P93/7-0,35-0.3	P93/7-0,35-0.35
$A_{thix}$ méth lineaire (Pa/s)	10,82	9,92	9,01	8,19
$R^2$ méth lineaire	0,832	0,782	0,782	0,78
$A_{thix}$ méth exponentielle (Pa/s)	10,06	9,5	8,31	5,98
$R^2$ méth exponentielle	0,943	0,917	0,931	0,975
tc	13074	8331	5302	1220



## Conclusion

Un protocole expérimental est établi afin de suivre l'évolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciments au repos. Cela permet d'étudier le comportement rhéologique des pâtes de ciment correspondant aux mortiers imprimés. D'abord, l'effet de l'ajout du pourcentage de CSA sur le seuil de cisaillement est étudié en comparant l'évolution de différents dosages de CEMI/CSA à celui de CEM I ou CSA seul. Ensuite, l'effet du rapport E/C est étudié en variant le rapport E/C pour les deux pâtes de ciment P100/0 et P93/7. Finalement, l'effet du dosage en SP est étudié sur les deux pâtes de ciment pour un E/C fixe de 0,35 en variant les dosages en SP pour chacune des pâtes de ciment.

D'après cette étude, les conclusions suivantes peuvent être tirées pour les 25 premières minutes considérées à partir du moment de malaxage :

- L'augmentation du dosage en CSA augmente le taux de structuration des pâtes de ciment
- Les coefficients de structuration  $A_{thix}$  des mélanges CEMI/CSA sont plus élevés que ceux de CEM I et CSA seuls.
- La synergie chimique entre les deux ciments (CEM I et CSA) liée à l'augmentation de la formation de l'ettringite et des C-S-H se retrouve ainsi également au niveau du comportement rhéologique des mélanges CEMI/CSA.
- Une relation linéaire entre le  $A_{thix}$  et le dosage en CSA est établie.
- L'augmentation du rapport E/C entraîne une diminution du taux d'évolution des seuils de cisaillement des deux pâtes de ciment P100/0 et P93/7.
- Une relation linéaire entre le  $A_{thix}$  et le dosage en E/C est établie pour chacune des pâtes de ciment.
- L'augmentation du dosage en SP diminue le coefficient de structuration  $A_{thix}$  des pâtes de ciments de P100/0 et P93/7 pour E/C=0,35 mais cet effet est faible comparativement à celui du rapport E/C



# CONCLUSION

Ce travail de thèse s'intéresse à la formulation et à la caractérisation de mortiers cimentaires imprimables en 3D. Il a été réalisé dans le cadre du projet MATRICE cofinancé par le fonds Feder et la région Hauts de France.

Le projet MATRICE étant un projet collaboratif, il était nécessaire de fournir aux autres partenaires les matériaux de construction développés dans cette thèse au début du projet. Ainsi, le premier objectif de ce travail est de formuler des mortiers cimentaires susceptibles d'être imprimés à grande échelle en utilisant une imprimante 3D. Le second objectif, vise à établir une méthodologie de formulation et de caractérisation d'un liant à prise contrôlée pour l'impression 3D.

## **Méthodologie de formulation**

Afin d'accomplir le premier objectif, un cahier des charges est établi. Il permet de définir un mortier imprimable comme un matériau extrudable (qui sort de la buse sans blocage ni filtration) et constructible (qui ne se déforme pas sous le poids des couches supérieures). En outre, les résistances mécaniques du matériau imprimé doivent être compatibles avec les exigences de la construction. Une procédure à deux échelles est définie. A l'échelle du laboratoire, une méthodologie de formulation de mortiers imprimables permet de choisir les matériaux. D'abord, l'extrudabilité et la constructibilité sont vérifiées pour formuler des mortiers imprimables au moyen d'un dispositif simplifié permettant de simuler manuellement l'impression à l'échelle du laboratoire (pistolet). Ensuite, l'évolution du comportement rhéologique à l'état frais est étudiée. Le cône MBE ne peut pas tester à l'état frais ce type de matériau imprimable qui raidi très rapidement. Ainsi, l'appareil de Vicat et le Fall cône sont utilisés pour étudier l'évolution des mortiers à l'état frais. A l'état durci, le dispositif manuel d'impression permet la préparation de spécimens imprimés pour vérifier la troisième spécification en évaluant les propriétés mécaniques de spécimens non-imprimés et imprimés. Dans une seconde phase, les matériaux formulés au laboratoire sont testés à l'échelle réelle en réalisant, dans le cadre du projet MATRICE, des impressions au moyen d'un bras robotisé développé par Polytech'Lille ou avec le portique d'impression développé par IMT Lille Douai (DIA).

Afin de satisfaire aux deux premières spécifications du cahier des charges (extrudabilité et constructibilité) le dispositif manuel d'impression est utilisé. Il permet de fixer le  $D_{max}$  du sable, la taille de l'ouverture de la buse, le volume de la pâte de ciment et la fluidité du mortier. Cette première phase permet la formulation de deux mortiers avec des cinétiques de prise différentes. Les ciments utilisés sont à la base de ce changement. Un premier mortier est formulé avec un ciment Portland pur (M100/0) et un second est formulé à base de ciment Portland et Sulfoalumineux (M93/7) présentant une prise plus rapide que le premier. A l'état frais, l'enfoncement du plongeur de Vicat (sur mortier au repos) et du Fall cône (sur mortier mélangé) montrent une accélération du durcissement du matériau contenant du CSA au repos/mélangé par rapport au matériau non-accélééré. En outre, le CSA réduit de moitié du temps de prise de M93/7 par rapport à M100/0. Le changement du comportement à l'état frais ne provoque toutefois pas de diminution des résistances mécaniques des mortiers. Des résistances plus faibles sont toutefois systématiquement obtenues, avec chaque mortier, pour les échantillons imprimés par rapport à ceux non imprimés reflétant ainsi l'effet du procédé d'impression lui-même sur les résistances obtenues. Un léger ajustement de la composition des matériaux et un réglage des paramètres de l'imprimante sont ensuite nécessaires pour passer à l'échelle réelle. Différentes géométries sont imprimées avec les deux mortiers développés. Le mortier à prise lente (M100/0) permet de construire des structures larges et le mortier à prise rapide (M93/7) est utilisable pour des structures plus élancées. Cette première partie de l'étude permet ainsi de mettre en évidence l'efficacité d'un mélange OPC /CSA vis-à-vis de l'amélioration de la constructibilité des mortiers. La suite de la thèse est consacrée à l'étude des comportements chimiques et rhéologiques des pâtes de ciment composées de ce type de mélanges.

### **Caractérisation chimique du liant**

Une étude chimique est réalisée afin de comprendre l'effet de l'utilisation de faibles dosages en CSA sur l'hydratation des mélanges OPC/CSA en comparaison à des mélanges à base d'OPC et de CSA seuls. L'effet de la substitution partielle du CEM I par du CSA (moins de 10%) sur la chaleur d'hydratation et le mécanisme réactionnel sont ainsi étudiés. La chaleur d'hydratation est étudiée par calorimétrie isotherme pour différents dosages

en CSA (0, 2, 5, 7, 10 et 100% de CSA) pour un E/C fixe de 0,5. En outre, l'effet de différents rapports E/C ainsi que l'effet d'un dosage de 0,26% de superplastifiant sur les chaleurs d'hydratation des pâtes de ciment de P100/0 et P93/7 sont étudiés. Afin de comprendre l'effet du CSA sur la chaleur d'hydratation, les caractéristiques chimiques d'une pâte de ciment à base de mélanges OPC/CSA (7% CSA) sont étudiées et comparées aux pâtes de ciment de 100% OPC et 100% CSA. Ainsi, une analyse qualitative de la nature des hydrates formés est réalisée par diffraction des rayons-X (DRX) puis est complétée par des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles de ces trois pâtes de ciment.

La chaleur d'hydratation augmente avec le taux de CSA dans les mélanges à l'exception de la pâte contenant 100% de CSA qui présente une chaleur d'hydratation légèrement supérieure à celle du portland pur durant la première heure. Le rapport E/C ne présente pas d'effet notable sur les chaleurs d'hydratation des mélanges. En revanche, l'étude de l'effet du superplastifiant montre que, malgré le retard provoqué par le SP, l'influence du CSA sur le mécanisme réactionnel est indépendante du SP. Alors, le paramètre principal étudié est l'influence de la teneur en CSA sur la cinétique et le mécanisme réactionnel d'hydratation. La nature des hydrates n'est pas affectée par l'addition du CSA au CEM I. Par contre, une accélération de la formation d'ettringite à très court terme est détectée lorsque des deux ciments sont mélangés. Cela est confirmé par les phases identifiées en DRX et les pertes de masse mesurées en ATG/DTG. Les mélanges CEMI/CSA avec des pourcentages de CSA inférieurs à 10% donnent les mêmes produits d'hydratation que le CEM I mais avec une plus grande quantité d'ettringite. Comme l'hydratation du C3A est retardée, la formation de l'ettringite à court terme (20 minutes) peut être interprétée de deux façons. D'une part, l'hydratation de la ye'elinite dans le CSA est accélérée par la grande teneur en chaux présente dans le CEM I pour générer plus d'ettringite. D'autre part, l'hydratation du CSA est reliée à la source de sulfate présente. Deux sources de sulfates sont présentes dans le mélange CEMI/CSA ; le mélange anhydrite et gypse dans le CSA et le gypse dans le CEM I. En outre, le gypse s'hydrate plus rapidement que l'anhydrite. Cela explique la plus grande réactivité du gypse avec la ye'elinite pendant les premières minutes en plus de l'hydratation de l'anhydrite.

### **Caractérisation rhéologique du liant**

Les changements précédents au niveau de la chimie des ciments se traduisent par des changements dans le comportement rhéologique des mortiers et leur confèrent une plus grande constructibilité en impression 3D. Ainsi, une étude des comportements rhéologiques des pâtes de ciments est effectuée pour comprendre l'effet des paramètres de formulation sur l'évolution des seuils de cisaillement. Un protocole expérimental est établi afin de suivre l'évolution du seuil de cisaillement des pâtes de ciments au repos. Cela permet d'étudier le comportement rhéologique des pâtes de ciment correspondant aux mortiers imprimés. Le comportement rhéologique de 6 pâtes de ciment contenant différents mélanges OPC/CSA est tout d'abord étudié pour un rapport E/C constant. Ensuite, les effets du rapport E/C pour une pâte non adjuvantée et ceux du dosage en superplastifiant (SP) pour un rapport E/C de 0,35 sur le mélange à 100% OPC et le mélange à 7% CSA sont étudiés.

D'après cette étude, pour les 25 premières minutes qui suivent le début du malaxage, plusieurs conclusions peuvent être tirées. L'augmentation du dosage en CSA augmente de façon quasi linéaire le taux de structuration ( $A_{thix}$ ) des pâtes de ciment à l'exception du mélange à base de CSA seul. Ce changement est dû à la formation plus intense d'ettringite et des C-S-H au niveau des mortiers contenant le mélange OPC/CSA. Une augmentation du rapport E/C entraîne une diminution quasi linéaire du taux d'évolution des seuils de cisaillement des deux pâtes de ciment P100/0 et P93/7. Le SP montre au contraire un effet beaucoup plus faible sur la thixotropie en comparaison avec le rapport E/C.

Ce travail a permis de répondre aux objectifs énoncés au début de la thèse. La méthodologie de formulation établie permet de développer des mortiers imprimables à l'échelle réelle à partir de leur caractérisation à l'échelle laboratoire. La caractérisation se fait par des outils et des essais simples facilitant la répétabilité et ne nécessitant pas l'utilisation de grandes quantités de matériaux. Le changement des comportements rhéologiques des matériaux (plus constructible) est lié au changement de leur comportement chimique. Ainsi, dans cette étude, l'utilisation de faibles dosages en CSA avec du ciment portland permet une accélération de la formation des hydrates (ettringite et C-S-H) et une accélération de l'augmentation du seuil de cisaillement (coefficient de structuration) des pâtes de ciment sans affecter la nature des hydrates formés.

# PERSPECTIVES

A l'issue de cette étude, il reste plusieurs points à investiguer :

- Tout d'abord, comme indiqué précédemment, à cause de la nécessité de fournir les mortiers imprimables au début du projet MATRICE, les formulations proposées n'ont pas été optimisées. Une étude d'analyse du cycle de vie de ces matériaux, effectuée dans le cadre du projet MATRICE par le Cd2E (partenaire du projet) montre que le matériau développé présente un impact environnemental important, notamment en raison de la teneur élevée en ciment portland des mortiers. Des formulations moins chargées en Portland pourraient être réalisées en ajoutant des additions minérales ou en augmentant le dosage en SP et en diminuant le volume de ciment.
- La solution développée dans cette thèse pour l'accélération de la prise paraît très pertinente, elle permet notamment une modification importante du comportement à court terme sans chute de résistances mécaniques. Cependant, son utilisation pratique est délicate puisque le mortier accéléré est susceptible de durcir dans les installations de pompage si l'impression se prolonge ce qui ne permet pas la réalisation de gâchées de volume important. Deux solutions pourraient être envisagées pour simplifier l'utilisation du CSA comme accélérateur.
  - L'utilisation de retardateurs de prise permettrait sans doute un contrôle plus précis de la réactivité du liant mixte à court terme, de nombreuses possibilités pourraient ainsi être explorées pour développer des liants mixtes dont la prise pourrait être adaptée aux exigences des pièces à imprimer.
  - Par ailleurs, le développement d'une buse d'impression spécifique, permettant le mélange, juste avant le dépôt, d'un mortier de portland avec un matériau contenant le ciment sulfoalumineux, permettrait d'apporter beaucoup de souplesse à l'impression 3D. De telles solutions ont déjà été explorées avec succès par d'autres équipes (Xtree, Sika, ...)
- Enfin, à l'état durci, les propriétés mécaniques étudiées dans cette thèse sont limitées aux résistances en compression sur des mortiers imprimés manuellement. Une vérification des propriétés comme l'adhésion entre couches imprimées et les

résistances mécaniques sur des éprouvettes imprimées à l'échelle 1 permettrait de confirmer les résultats obtenus à l'échelle laboratoire et ainsi de valider la pertinence des essais réalisés à petite échelle.



## REFERENCES

- ACI 223-R (2010) ‘*Guide for the Use of Shrinkage-Compensating Concrete*’, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI.
- Allen, S. M. and Sachs, E. M. (2000) ‘*Three-dimensional printing of metal parts for tooling and other applications*’, *Metals and Materials*, 6(6), pp. 589–594.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) (2013) *ASTM F2792-10*, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies.
- Assaad, J. and Khayat, K. H. (2004) ‘*Assessment of Thixotropy of Self-Consolidating Concrete and Concrete-Equivalent-Mortar - Effect of Binder Composition and Content*’, *ACI Materials Journal*, 101(5), pp. 400–408.
- Banfill, P. F. G. (1979) ‘*A discussion of the paper “Rheological properties of cement mixes”*’, in: M. Daimon, D.M. Roy (Eds.), *Cement and Concrete Research*, 9, pp. 795–798.
- Barbosa, G. F. and Carvalho, J. (2013) ‘*Design for Manufacturing and Assembly methodology applied to aircrafts design and manufacturing*’, 11th IFAC Workshop on Intelligent Manufacturing Systems.
- Barnes, H. A. (1997) ‘*Thixotropy—a review*’, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 70, pp. 1–33.
- Bentur, A. and Ish-Shalom, M. (1974) ‘*Properties of type K expansive cement of pure components II. Proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansive component*’, *Cement and Concrete Research*, 4(5), pp. 709–721.
- Berger, S. (2009) ‘*Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitique pour le conditionnement du zinc : de l’hydratation à la durabilité*’, Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France.
- Berman, B. (2012) ‘*3-D printing: The new industrial revolution*’, *Business Horizons*. ‘Kelley School of Business, Indiana University’, 55(2), pp. 155–162.
- Billberg, P. (2003) ‘*Form pressure generated by self-compacting concrete*’, *Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, RILEM PRO33 Reykjavik, Iceland, 2003, pp. 271–280.
- Boivin, G. (1999) *Retrait au jeune âge du béton : Développement d’une méthode expérimentale et contribution à l’analyse physique du retrait endogène*. Thèse de doctorat de l’Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Bos, F., Wolfs, R., Ahmed, Z., and Salet, T. (2016) ‘*Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing*’, *Virtual and Physical Prototyping*, Taylor & Francis, 11(3), pp. 209–225.
- Bresciani, C. (2008) *Simulation numérique de l’hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d’une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux*. Thèse de doctorat de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

- Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L. and Thomas, J.J. (2011) '*Mechanisms of cement hydration*', Cement and Concrete Research, 41(12), pp. 1208–1223.
- Buswell, R.A., Soar R.C., Gibb A.G.F. and Thorpe A. (2007) '*Freeform construction: mega-scale rapid manufacturing for construction*', Automation in Construction, 16, pp. 224–231.
- Champenois, J.B., Cau Dit Coumes, C., Poulesquen, A., Le Bescop, P. and Damidot, D. (2013) '*Beneficial use of a cell coupling rheometry, conductimetry, and calorimetry to investigate the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement*', Rheologica Acta, 52(2), pp. 177–187.
- Chaunsali, P. (2015) *Early-age hydration and volume change of calcium sulfoaluminate cement-based binders*. Thèse de doctorat de University of Illinois at Urbana-Champaign.
- Chaunsali, P. and Mondal, P. (2016) '*Physico-chemical interaction between mineral admixtures and OPC-calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion*', Cement and Concrete Research, 80, pp. 10–20.
- Collepari, M., Turriziani, R. and Marcialis, A. (1972a) '*The paste hydration of  $4CaO.3Al_2O_3.SO_3$  in presence of calcium sulphate, tricalcium silicate and dicalcium silicate*', Cement and Concrete Research, 2(2), pp. 213–223.
- Collepari, M., Turriziani, R. and Marcialis, A. (1972b) '*The paste hydration of  $4CaO.3Al_2O_3.SO_3$  in presence of calcium sulphate, tricalcium silicate and dicalcium silicate*', Cement and Concrete Research, 2(2), pp. 213–223.
- Von Daake, H. and Stephan, D. (2016) '*Setting of cement with controlled superplasticizer addition monitored by ultrasonic measurements and calorimetry*', Cement and Concrete Composites, 66, pp. 24–37.
- Damidot, D., Barnett S.J., Glasser F.P. and Macphee D.E. (2004) '*Investigation of the  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$  system at  $25^\circ C$  by thermodynamic calculation*', Advances in Cement Research, 16(2), pp. 69–76.
- Damidot, D. and Glasser, F. P. (1993) '*Thermodynamic investigation of the  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$  system at  $25^\circ C$  and the influence of  $Na_2O$* ', Cement and Concrete Research, 23(1), p. 221-238.
- Van Damme, M. (2008) '*The nanogranular origin of concrete creep: a nanoindentation investigation of microstructure and fundamental properties of calcium-silicate-hydrates*'. Thèse de doctorat de MIT, Cambridge.
- Desbois, T., Le Roy, R., Pavoine, A., Platret, G., Féraïlle-Fresnet, A. and Alaoui, A. (2010) '*Effect of gypsum content on sulfoaluminate mortars stability*', European journal of Environmental and Civil Engineering, 14(5), p. 579-597.
- Du, W., Bai, Q. and Zhang, B. (2016) '*A novel method for additive/subtractive hybrid manufacturing of metallic parts*', in 44th Proceeding of the North American Manufacturing Research Institution of SME, p. 1018/1030.
- Feng, P. Meng, X., Chen, Ji and Ye, L. (2015) '*Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders*', Construction and Building Materials, 93, pp. 486–497.

- Flatt, R. J. (2004a) '*Dispersion forces in cement suspensions*', Cement and Concrete Research, 34, pp. 399–408.
- Flatt, R. J. (2004b) '*Towards a prediction of superplasticized concrete rheology*', Materials and Structures, 37(5), pp. 289–300.
- Flatt, R. J. and Bowen, P. (2003) '*Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: domain of validity of linearized Poisson–Boltzmann equation for non-ideal electrolytes*', Cement and Concrete Research., 33, pp. 781–791.
- Folliard, K. J., Ohta, M. and E. Rathje, P. (1994) '*Collins, Influence of mineral admixtures on expansive cement mortars*', Cement and Concrete Research, 24, pp. 424–432.
- Gans, B.-J. De, Duineveld, P. C. and Schubert, U. S. (2004) '*Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments*', Advanced Materials, 16(3), pp. 203–213.
- García-maté, M., De la Torre, A.G., León-reina, L., Losilla, E.R., Aranda, M.A.G. and Santacruz, I. (2015) '*Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement*', Cement & Concrete Composites, 55, pp. 53–61.
- García-Maté, M., Santacruz, I, De la Torre, A.G., León-reina, L. and Aranda, M.A.G. (2012) '*Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes*', Cement and Concrete Composites, 34(5), pp. 684–691.
- Gartner, E. (2004) '*Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements*', Cement and Concrete Research, 34(9), p. 1489-1498.
- Gartner, E. and Guanshu, L. (2006) '*High belite-containing sulfoaluminous clinker, method for the production and the use thereof for preparing hydraulic binders.*' patent n°WO/2006/018569, 2006.
- Gastaldi, D., Canonico, F., Capelli, L., Bianchi, M., Pace, M.L. and Valenti, G.L. (2011) '*Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate Cement alone and in Mixture with Portland Cement*', 13th International Congress on the Chemistry of Cement., pp. 1–7.
- Glasser, F. P. and Zhang, L. (2001) '*High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions*', Cement and Concrete Research, 31(12), pp. 1881–1886.
- Gosselin, C. et al. (2016) '*Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete - a new processing route for architects and builders*', Materials and Design, 100, pp. 102–109.
- Hager, I., Golonka, A. and Putanowicz, R. (2016) '*3D Printing of Buildings and Building Components as the Future of Sustainable Construction?*', Procedia Engineering, 151, pp. 292–299.
- Jiang, S. P., Mutin, J. C. and Nonat, A. (1995) '*Studies on mechanisms and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. 1. The fundamental processes involved during the cement setting*', Cement and Concrete Research, 25(4), pp. 779–789.
- Johnston, D. (2008) '*Design and construction of concrete formwork*', Concrete construction engineering handbook. Edited by N. E. G. New Jersey, USA: Boca Raton: CRC Press.

- Juenger, M.C.G., Winnefeld, F., Provis, J.L. and Ideker, J.H. (2011) '*Advances in alternative cementitious binders*', Cement and Concrete Research, 41(12), pp. 1232–1243.
- Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, Ch., Georgali, B. and Alexandridou, C. (1995) '*A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement*', Cement and Concrete Research, 25(8), pp. 1726–1736.
- Khoshnevis, B. (2004) '*Automated construction by contour crafting – Related robotics and information technologies*', Automation in Construction, 13(1), pp. 5–19.
- Kietzmann, J., Pitt, L. and Berthon, P. (2015) '*Disruptions, decisions, and destinations: Enter the age of 3-D printing and additive manufacturing*', Business Horizons, 58(2), pp. 209–215.
- Klein, A., and Troxell, G. E. (1958) '*Studies of calcium sulfoaluminate admixtures for expansive cements*', in Proceedings - American Society for Testing Materials, p. 986-1008.
- Labonnote, N., Rønquist, A., Manum, B. and Rütger, P. (2016) '*Additive construction: State-of-the-art, challenges and opportunities*', Automation in Construction. Elsevier B.V., 72, pp. 347–366.
- Lafuma, H. (1954) '*Expansive cements*', in Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry. London, UK : Cement and Concrete Association, p. 581-596.
- Lan, W. and Glasser, F. P. (1996) '*Hydration of calcium sulfoaluminate cements*', Advances in Cement Research, 8(31), p. 127-134.
- Lapasin, R., Longo, V. and Rajgelj, S. (1979) '*Thixotropic behaviour of cement pastes*', Cement and Concrete Research, 9, pp. 309–318.
- Le, T.T., Austin, S.A., Lim, S., Buswell, R.A., GibbT., A.G. F. and Thorpe, T. (2012) '*Hardened properties of high-performance printing concrete*', Cement and Concrete Research, 42(3), pp. 558–566.
- Lim, S., Le, T., Webster, J., Buswell, R., Austin, S., Gibb, A. and Thorpe, T (2009) '*Fabricating Construction Components Using Layered Manufacturing Technology*', Proceedings of International Conference on Global Innovation in Construction, Loughborough, UK. Loughborough, pp. 512–520.
- Lim, S., Buswell, R., Le, T., Wackrow, R., Austin, S., Gibb, A. and Thorpe, T. (2012) '*Developments in construction-scale additive manufacturing processes*', Automation in Construction, 21(1), pp. 262–268.
- Lloret, E., Shahab, A.R., Linus, M., Flatt, R., Gramazio, F., Kohler, M. and Langenberg, S. (2015) '*Complex concrete structures: merging existing casting techniques with digital fabrication.*', Computer-Aided Design, 60, pp. 40–49.
- García-Maté, M., Londono-zuluaga, D., De la Torre, A.G., Losilla, E.R., Cabeza, A., Aranda, M.A.G. and Santacruz, I. (2016) '*Tailored setting times with high compressive strengths in bassanite calcium sulfoaluminate eco-cements*', Cement and Concrete Composites, 72, pp. 39–47.
- Lootens, D., Jousset, P., Martinie, L., Roussel, N. and Flatt, R.J. (2009) '*Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests*', Cement and Concrete Research, 39(5), pp. 401–408.

- Lura, P., Winnefeld, F. and Klemm, S. (2010) ‘*Simultaneous measurements of heat of hydration and chemical shrinkage on hardening cement pastes*’, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101(3), pp. 925–932.
- Malaeb, Z., Hachem, H., Tourbah, A., Maalouf, T., El Zarwi, N. and Hamzeh, F. (2015) ‘*3D Concrete Printing: Machine and Mix Design*’, *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 6(April), pp. 14–22.
- Martin, L.H.J., Winnefeld, F., Muller, C.J. and Lothenbach, B. (2015) ‘*Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement*’, *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 62, pp. 204–211.
- Mehta, P. K. (1973) ‘*Effect of Lime on Hydration of Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminates or Calcium Sulfoaluminate*’, *Journal of the American Ceramic Society*, 56(6), p. 315-319.
- Mehta, P. K. (1973) ‘*Mechanism of expansion associated with ettringite formation*’, *Cement and Concrete Research*, 3(1), p. 1-6.
- Minard, H., Garrault, S., Regnaud, L., Nonat, A., (2007) ‘*Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum*’, *Cement and Concrete Research* 37 p. 1418–1426
- Nachbaur, L., Mutin, J.C., Nonat, A. and Choplin, L. (2001) ‘*Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*’, *Cement and Concrete Research* 31, pp. 183–192.
- Nagataki, S. and Gomi, H. (1998) ‘*Expansive admixtures (mainly ettringite)*’, *Cement and Concrete, Composites*, 20, pp. 163–70.
- Nguyen, V.-H. (2007) *Comportement rhéologique et écoulement au cône de Marsh des coulis cimentaires*. Thèse de doctorat de l’Université de Cergy-Pontoise.
- Nonat, A., Mutin, J.C., Lecoq, X. and Jiang, S.P. (1997) ‘*Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements*’, *Solid State Ionics*, 101–103, pp. 923–930.
- Odler, I. (2000) ‘*Special Inorganic Cements*’, Taylor and Francis.
- Ohji T., Singh M., Halbig M., Moon K., Fukushima M., Gyekenyesi A. (2017) ‘*Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials III*’, vol. 37, no. 5, 2017.
- Okushima, M., Kondo, R., Mugurama, H. and Ono, Y. (1968) ‘*Development of expansive cement with calcium sulphoaluminate cement clinker*’, in 5th International Symposium on the Chemistry of Cement Proceedings, Tokyo, Japan, pp. 419–438.
- OSHA (2004) *Concrete manufacturing, workers safety series*, Washington: OSHA.
- Otsubo, Y., Miyai, S. and Umeya, K. (1980) ‘*Time-dependant flow of cement pastes*’, *Cement and Concrete Research*, 10, pp. 631–638.

- Ovarlez, G. and Roussel, N. (2006) 'A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork', *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 39(286), pp. 269–279
- Panda, B. and Tan, M. J. (2018) 'Experimental study on mix proportion and fresh properties of fly ash based geopolymer for 3D concrete printing', *Ceramics International*, 44(9), pp. 10258–10265.
- Papo, A. (1988) 'The thixotropic behavior of white Portland cement pastes', *Cement and Concrete Research*, 18(4), pp. 595–603.
- Pegna, J. (1997) 'Exploratory investigation of solid freeform construction.', *Automation in Construction*, 5, pp. 427–437.
- Pelletier-Chaignat, L. et al. (2011) 'Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement–calcium sulfoaluminate clinker–calcium sulphate binders', *Cement and Concrete Composites*, 33(3), p. 551-561.
- Pelletier, L., Winnefeld, F. and Lothenbach, B. (2010) 'The ternary system Portland cement–calcium sulfoaluminate clinker–anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 32(7), pp. 497–507.
- Péra, J., Ambroise, J., Holard, E. and Beauvent, G. (2003) 'Influence of the type of calcium sulfate on the properties of calcium sulfoaluminate cement', 11th International Congress on the Chemistry of Cements, Durban, South Africa, 3, May 11–16, pp. 1129–1135.
- Péra, J. and Ambroise, J. (2004) 'New applications of calcium sulfoaluminate cement', *Cement and Concrete Research*, 34(4), pp. 671–676.
- Perrot, A., Pierre, A., Vitaloni, S. and Picandet, V. (2015) 'Prediction of lateral form pressure exerted by concrete at low casting rates', *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 48(7), pp. 2315–2322.
- Perrot, A., Rangeard, D. and Pierre, A. (2016) 'Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques', *Materials and Structures*, 49(4), pp. 1213–1220.
- Peysson, S. (2005) 'Contribution à l'étude de la stabilisation de déchets par du ciment sulfoalumineux', Thèse de doctorat de INSA de Lyon.
- Platel, D. (2005) *The impact of the polymer architecture on the physico-chemistry properties of cement slurries*. Thèse de doctorat de ESPCI, Paris.
- Pourchet, S., Regnaud, L., Perez, J. P., Nonat, A. (2009) 'Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate', *Cement and Concrete Research*, 39(11), pp. 989–996.
- Quillin, K. (2007) 'Calcium Sulfoaluminate Cements: Reduced CO<sub>2</sub>, Concrete Properties and Applications', Taylor & Francis Group, (79), p. 243.
- Roussel, N. (2005) 'Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes', *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1656–1664.
- Roussel, N. (2006) 'A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications', *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 1797–1806.

- Roussel, N. (2007) '*Rheology of fresh concrete: From measurements to predictions of casting processes*', Materials and Structures/Materiaux et Constructions, 40(10), pp. 1001–1012.
- Roussel, N., Lemaître, A., Flatt, R.J. and Coussot, P. (2010) '*Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art*', Cement and Concrete Research, 40, pp. 77–84.
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S. and Brumaud, C. (2012) '*The origins of thixotropy of fresh cement pastes*', Cement and Concrete Research, 42(1), pp. 148–157.
- Roussel, N. and Bessaies-Bey, H. (2015) '*Steady state flows of fresh cement pastes and concretes: simplified underlying physics*', Advances in Applied Ceramics, 114(7), pp. 402–405.
- Sachs, E., Cima, M. and Cornie, J. (1990) '*Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly form a CAD model*', CIRP Annals - Manufacturing Technology, 39(1), pp. 201–204.
- Sahu, S., Havlica, J., Tomková, V. and Majling, J. (1991) '*Hydration behaviour of sulfoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates*', Thermochemica Acta, 175(1), pp. 45–52.
- Le Saoût, G., Lothenbach, B., Hori, A., Higuchi, T. and Winnefeld, F. (2013) '*Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates*', Cement and Concrete Research, 43(1), pp. 81–94.
- Schwaiger, J., Lueth, T. and Irlinger, F. (2013) '*Generation for a New Printing Process Based on 3D Plastic Polymer Droplet Generation*'. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Advanced Manufacturing, 2A.
- Sharp, J. H., Lawrence, C. D. and Yang, R. (1999) '*Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what?*', Advances in Cement Research, 11(1), p. 3-13.
- Shi, C., Jiménez, A. F. and Palomo, A. (2011) '*New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*', Cement and Concrete Research, 41(7), p. 750-763.
- Tattersall, G. H. and Banfill, P. G. F. (1983) '*The Rheology of Fresh Concrete*', Pitman, London.
- Taylor, H. F. W. (1997) '*Cement Chemistry*', 2nd edition, Academic Press, London.
- Telesca, A., Winnefeld, F., Pace, M.L., Tomasulo, M., Valenti, G.L., Monteiro, P. J. M. (2014) '*A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements*', Cement and Concrete Composites, 53, pp. 224–232.
- Trauchessec, R. (2013) '*Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland*'. Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine.
- Trauchessec, R., Mechling, J. M., Lecomte, A., Roux, A. and Le Rolland, B. (2015) '*Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends*', Cement and Concrete Composites, 56, pp. 106–114.
- Vardhan, G. H., Charan, G. H., Reddy, P. V. S. and Kumar, K. S. (2013) '*3D printing: the dawn of a new era in manufacturing?*', International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication, 2(8), pp. 2321–2376.

- Vlachoum, V. and Piau, J. M. (2000) ‘*A new tool for the rheometric study of oil well cement slurries and other settling suspensions*’, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1551 – 1557.
- Wallevik, O. H. and Wallevik, J. E. (2011) ‘*Rheology as a tool in concrete science: the use of rheographs and workability boxes*’, *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 1279–1288.
- Walter, M. (2008) ‘*Extrusion dies for plastic and rubber, design and engineering computations.*’, in 3rd ed. Munich: Hanser Fachbuchverlag.
- Wangler, T., Lloret, E., Reiter, L., Hack, N., Gramazio, F., Kohler, M., Mathias, B., Benjamin, D., Buchli, J., Nicolas, R., Flatt, and R. (2016) ‘*Digital Concrete: Opportunities and Challenges*’, *RILEM Technical Letters*, 1, pp. 67–75.
- Weller, C., Kleer, R. and Piller, F. T. (2015) ‘*Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited*’, *International Journal of Production Economics*, 164, pp. 43–56
- Winnefeld, F. (2012) ‘*Interaction of superplasticizers with calcium sulfoaluminate cements*’, Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Prague, Czech Republic, pp. 21–36.
- Winnefeld, F. and Barlag, S. (2010) ‘*Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye’elimite*’, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101(3), pp. 949–957.
- Winnefeld, F. and Lothenbach, B. (2010) ‘*Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling*’, *Cement and Concrete Research*. Elsevier Ltd, 40(8), pp. 1239–1247.
- Wolfs, R. J. (2015) ‘*3D PRINTING OF CONCRETE STRUCTURES GRADUATION THESIS R.J.M. Wolfs*’, Thesis of Eindhoven University of Technology.
- Wu, P., Wang, J. and Wang, X. (2016) ‘*A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry*’, *Automation in Construction*. Elsevier B.V., 68, pp. 21–31.
- Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M. and Kitahar, A (1997) ‘*Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers in concrete*’, *J. American Ceramic Society.*, 80(10), pp. 2667–2671.
- Zhang, J. and Khoshnevis, B. (2013) ‘*Optimal machine operation planning for construction by contour crafting.*’, *Automation in Construction*, 29, pp. 50–67.
- Zhang, L. (2000) *Microstructure and performance of calcium sulfoaluminate cements - Chapter 1*. Thèse de doctorat de University of Aberdeen, Scotland, UK.
- Zhang, L. and Scherer, G. W. (2011) ‘*Comparison of methods for arresting hydration of cement*’, *Cement and Concrete Research*, (41), pp. 1024–1036.
- Zhang, L., Su, M. and Wang, Y. (1999) ‘*Development of the use of sulfo and ferroaluminate cements in China*’, *Advances in Cement Research* 11, pp. 15–21.
- Zhou, Q., Milestone, N. B. and Hayes, M. (2006) ‘*An alternative to Portland Cement for waste encapsulation — The calcium sulfoaluminate cement system*’, 136, pp. 120–129.



Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R. and Gauckler, L. (2008) ‘*The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes — new insight by cryo-microscopy*’, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 522–529.



# Annexe A – Fiche technique du CSA

FTSE14 provisoire Mise à jour : 25/11//2016  Page 1/1	Produit : <b>Ciment sulfoalumineux bélitique</b>  Usine : <b>Saint Egrève (38)</b>
--	--

## Caractéristiques physiques et mécaniques

	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Finesse Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41 heures (J/g)	Retrait sur mortier (µm/m) 28 jours	Résistance en compression (MPa)				
									8 h	1 j	2 j	7 j	28 j
Méthode	EN 196-6	EN 196-6	CIE 1976	EN 196-3	EN 196-3	EN 196-3	EN 196-9	NF P 15-433	EN 196-1				
Moyenne	2,97	4500	55.1	26	42	0	288	340	21	31	32	39	43
Ecart-type	0.01	210	*	0,5	8	*	12	60	3,0	1,5	1,7	2,4	2,6
Limites CE	2,8 – 3,2	4050 - 5050	*	*	≤ 120	≤ 10	*	≤ 750	≥ 8				≥ 30

Caractéristiques chimiques EN 196-2			
(%)	Moyenne	Ecart-type	Limites CE
Alcalins eq. totaux	0,16	0,02	*
Perte au feu 950°C	3,8	0,3	*
SiO <sub>2</sub>	8,16	0,27	*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,22	0,55	*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,64	0,20	*
CaO	43,60	0,30	*
SO <sub>3</sub>	15,24	0,46	10 - 20
Cl <sup>-</sup>	0,05	0,03	≤ 0,10

Composition du ciment et caractéristiques du clinker par Diffraction X							
Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques minéralogiques du clinker par Diffraction X (%)					
		C4A3S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> FT	C <sub>2</sub> S	Chaux libre
Clinker	77	54,3	29,1	4,5	9,3	0,4	0,2
Anhydrite	18	*	*	*	*	*	*
Filler calcaire	5	*	*	*	*	*	*

**Certification CE**

En cours (Evaluation Technique Européenne)



# Annexe B – Fiche technique du CEM I

FTSE2.1730 Mise à jour : 31/01/2017 Page 1/1		Produit : <b>CEM I 52,5 N SR3 CE PM-CP2 NF</b> Usine : <b>Saint Egrève (38)</b>									
Caractéristiques physiques et mécaniques											
	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Finesse Blaine (cm <sup>2</sup> /g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)			
								1j	2j	7j	28j
Moyenne	3,19	3940/ 12,5	59,0	26,5	168	1,0	290	18	30	47	62
Ecart type	*	150/ 0,7	*	0,4	21	0,6	15	1,7	1,9	2,4	2,0
Limites	CE	*	*	*	≥ 40	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50
	NF	*	*	*	≥ 60	≤ 5	*	*	≥ 18	*	≥ 50
Caractéristiques chimiques					Composition hors gypse et caractéristiques des constituants						
(%)	Moyenne	Ecart type	Limites		Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)				
			CE	NF							
Alcalins eq. actifs (Na <sub>2</sub> O eq. actifs)	0,46	0,04	*	*	Clinker	99	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
Perte au feu 950°C	1,20	*	≤ 5,0	≤ 3,0			62,6	16,5	1,5	13,1	
MgO	0,91	*	*	≤ 3,0	Calcaire	*	*	*	*		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,65	*	*	≤ 8,0	Laitier	*	*	*	*		
SO <sub>3</sub>	2,24	*	≤ 4,0	≤ 3,0	Constituants Secondaires	1	*	*	*	*	
Cl <sup>-</sup>	0,06	*	≤ 0,10	≤ 0,10							
S <sup>2-</sup>	0,00	*	*	≤ 0,2	Certificat CE et Marque NF-LH						
Résidu insoluble	0,45	*	≤ 5,0	≤ 0,75	Certificat CE		N° 0333-CPR-1002				
C <sub>2</sub> A	1,14	*	≤ 4	≤ 3	Marque NF-Liant Hydraulique		N°10.59 du 15.06.2016				
C <sub>3</sub> A+0,27xC <sub>3</sub> S	17,9	*		≤ 23,5							
C <sub>4</sub> AF+ 2xC <sub>3</sub> A	17,6	*	*	≤ 20							



# Annexe C – Fiche technique du superplastifiant

## **SIKA® VISCOCRETE® TEMPO 11**

Superplastifiant/Haut Réducteur d'eau polyvalent pour bétons prêts à l'emploi.

Conforme à la norme NF EN 934-2 Tab. 1, 3.1 et 3.2.



<b>Présentation</b>	SIKA VISCOCRETE TEMPO 11 est un superplastifiant/haut réducteur d'eau polyvalent de nouvelle génération non chloré à base de copolymère acrylique.
<b>Domaines d'application</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>■ SIKA VISCOCRETE TEMPO 11 permet la fabrication de bétons plastiques à autoplaçants sur une large gamme de résistance mécanique (du C20 au C60) et transportés sur de longues distances et pompés.</li><li>■ SIKA VISCOCRETE TEMPO 11 rend les formules plus robustes aux variations d'eau et ne présente aucun pétélement sur béton frais.</li></ul>
<b>Caractères généraux</b>	SIKA VISCOCRETE TEMPO 11 est un superplastifiant puissant qui confère aux bétons les propriétés suivantes : <ul style="list-style-type: none"><li>■ longue rhéologie (&gt;2h),</li><li>■ robustesse aux variations d'eau,</li><li>■ qualité de parement.</li></ul>
<b>Caractéristiques</b>	
<b>Aspect</b>	Liquide brun clair
<b>Conditionnement</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>■ Fûts de 230 kg</li><li>■ CP de 1000 L</li><li>■ Vrac</li></ul>
<b>Stockage</b>	A l'abri du gel. En cas de gel accidentel, le produit retrouve ses qualités d'origine une fois dégelé lentement et réhomogénéisé.
<b>Conservation</b>	12 mois dans son emballage d'origine intact
<b>Données techniques</b>	
<b>densité</b>	1,060 ± 0,020

pH	5,0 ± 1,0
Teneur en Na <sub>2</sub> O Eq.	≤ 1 %
Extrait sec	30,0 ± 1,5% (methode halogène selon NF 085) 30,0 ± 1,5% (NF EN 480-8)
Teneur en ions Cl <sup>-</sup>	≤ 0,1 %
<b>Conditions d'application</b>	
Dosage	Plage de dosage : 0,1 à 5,0% du poids du liant ou du ciment selon la fluidité et les performances recherchées.
<b>Mise en œuvre</b>	
	SIKA VISCOCRETE TEMPO 11 est ajouté, soit en même temps que l'eau de gâchage, soit en différé dans le béton préalablement mouillé avec une fraction de l'eau de gâchage.
<b>Précautions d'emploi</b>	
	En cas de contact avec la peau, laver abondamment à l'eau. Consulter la fiche de données de sécurité accessible sur Internet <a href="http://www.sika.fr">www.sika.fr</a>
<b>Mentions légales</b>	
	Produit réservé à un usage strictement professionnel Nos produits bénéficient d'une assurance de responsabilité civile. «Les informations sur la présente notice, et en particulier les recommandations relatives à l'application et à l'utilisation finale des produits SIKA, sont fournies en toute bonne foi et se fondent sur la connaissance et l'expérience que la Société SIKA® a acquises à ce jour de ses produits lorsqu'ils ont été convenablement stockés, manipulés et appliqués dans des conditions normales. En pratique, les différences entre matériaux, substrats et conditions spécifiques sur site sont telles que ces informations ou toute recommandation écrite ou conseil donné n'impliquent aucune garantie de qualité marchande autre que la garantie légale contre les vices cachés. Nos agences sont à votre disposition pour toute précision complémentaire. Notre responsabilité ne saurait d'aucune manière être engagée dans l'hypothèse d'une application non conforme à nos renseignements. Les droits de propriété détenus par des tiers doivent impérativement être respectés. Toutes les commandes sont acceptées sous réserve de nos Conditions de Vente et de Livraison en vigueur. Les utilisateurs doivent impérativement consulter la version la plus récente de la notice correspondant au produit concerné, qui leur sera remise sur demande.»





# ABSTRAT / RESUME

Ce travail de thèse s'intéresse à la formulation et à la caractérisation de mortiers cimentaires imprimables en 3D. Il a été réalisé dans le cadre du projet MATRICE cofinancé par le fonds Feder et la région Hauts de France. Un cahier des charges pour un matériau cimentaire imprimable est tout d'abord défini sur la base de trois critères : l'extrudabilité, la constructibilité et la conservation des résistances mécaniques sur matériau imprimé. Deux mortiers imprimables sont formulés en utilisant des essais simples à l'échelle du laboratoire. Le premier mortier, à prise lente, est composé d'un liant à base de ciment Portland (OPC). Le second mortier, à prise accélérée, est composé d'un liant mixte (93% d'OPC et 7% de ciment Sulfoalumineux (CSA)). Des impressions à l'échelle réelle sont ensuite réalisées dans le cadre du projet MATRICE et permettent de valider leur imprimabilité selon l'application de chacun. Le comportement chimique de mélanges de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux est ensuite étudié expérimentalement. Les chaleurs d'hydratation mesurées par calorimétrie isotherme augmentent avec le dosage en CSA (de 2% jusqu'à 10%) et sont plus élevées que celles des pâtes de ciment contenant 100% d'OPC et 100% de CSA. La comparaison des hydrates identifiés dans le mélange à 7% de CSA à ceux présents dans les deux pâtes de ciment pures montre que la présence de gypse et de chaux provenant du ciment Portland entraîne une hydratation plus rapide de la ye'elimate provenant du CSA et une formation d'ettringite à très court terme. Par contre, la nature des hydrates du ciment Portland n'est pas affectée. Le comportement rhéologique, notamment la thixotropie, de pâtes constituées de mélanges de ciment portland et sulfoalumineux (jusqu'à 10%) est ensuite étudié en fonction de différents paramètres de formulation pendant la première heure. L'augmentation du dosage en CSA (0% à 10%) entraîne une augmentation quasi linéaire du coefficient de structuration ( $A_{thix}$ ) de ces mélanges. Pour les mélanges à 7% de CSA et 100% d'OPC, l'influence du rapport E/C et du dosage en superplastifiant sur la thixotropie est ensuite étudié. L'augmentation du rapport E/C entraîne une diminution quasi linéaire du  $A_{thix}$  pour chacune des pâtes de ciment. En revanche, le superplastifiant présente une faible influence comparativement au rapport E/C.

***Mots clés : Impression 3D, ciment Sulfoalumineux, chaleur d'hydratation, seuil de cisaillement, thixotropie***

The interest of this study is the formulation and characterization of 3D printing cementitious mortars. This research work has been carried out in the frame of the MATRICE Project, co-funded by the region "Hauts de France" and the European Union with the European Regional Development Fund. Specifications for a cementitious printable material are first set based on three criteria: extrudability, buildability and conserving the compressive strength of the printed material. Two printable mortars are formulated using simple tests on a laboratory scale. The first, with slow setting, is composed of a Portland-based binder (OPC). The second, with accelerated setting, is composed of a mixed binder (93% OPC and 7% of Sulfoaluminate cement (CSA)). Real scale prints are then realized in the frame of the project MATRICE allowing the validation of the printability of each mortar upon its application. The chemical behavior of Portland cement and Sulfoaluminate cement mixes is then studied experimentally. The heats of hydration measured by isothermal calorimetry increase with the CSA dosage (2% to 10%) and are higher than those of cement pastes containing 100% OPC and 100% CSA. The comparison of the hydrates identified in the mix made of 7% CSA to those present in the two other cement pastes of each cement alone shows that the presence of gypsum and lime from the Portland cement lead to a faster hydration of the ye'elimate from CSA and to an early formation of ettringite. However, the nature of hydrates is not affected. The rheological behavior, in particular the thixotropy, of the cement pastes made of Portland cement and sulfoaluminate cement (up to 10%) is the studied in function of different formulation parameters during the first hour. The increase in CSA dosage (0% to 10%) leads to an almost linear increase of the structuration coefficient ( $A_{thix}$ ) of theses mixes. For mixes with 7% CSA and 100% OPC, the influence of the W/C ratio and superplasticizer on the thixotropy is then studied. The increase in W/C ratio leads to an almost linear decrease of the  $A_{thix}$  for each cement paste. However, the superplasticizer present a low influence compared to the W/C ratio.

***Key words: 3D printing, Sulfoaluminate cement, heat of hydration, yield stress, thixotropy***