

Estelle Hynek

▶ To cite this version:

Estelle Hynek. Formulation de mortiers imprimables à faible impact carbone incorporant des additions minérales. Construction durable. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2022. Français. NNT : 2022MTLD0008 . tel-04011873

HAL Id: tel-04011873 https://theses.hal.science/tel-04011873

Submitted on 2 Mar 2023

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.







Thèse

Préparée et soutenue publiquement en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Génie Civil

Par

Estelle HYNEK

FORMULATION DE MORTIERS IMPRIMABLES A FAIBLE IMPACT CARBONE INCORPORANT DES ADDITIONS MINERALES

Soutenue le 12 Décembre 2022 devant le jury d'examen

Président :	Pr. Éric GARCIA-DIAZ, IMT Mines Alès
Rapporteur :	Pr. Arnaud PERROT, Université Bretagne Sud
Rapporteur :	MCF-HDR Cécile DILIBERTO, Université de Lorraine
Examinateur :	Pr. Éric WIRQUIN, Université d'Artois
Directeur de thèse :	Pr. David BULTEEL, IMT Nord Europe
Co-directeur de thèse :	Pr. Sébastien RÉMOND, Université d'Orléans
Invité :	Ing. Antoine URQUIZAR, Constructions 3D

École doctorale : Sciences de l'ingénierie et des systèmes - EDENGSYS 632 Laboratoire : Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement - LGCgE ULR4515















Thèse

Préparée et soutenue publiquement en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Génie Civil

Par

Estelle HYNEK

FORMULATION DE MORTIERS IMPRIMABLES A FAIBLE IMPACT CARBONE INCORPORANT DES ADDITIONS MINERALES

Soutenue le 12 Décembre 2022 devant le jury d'examen

Président :	Pr. Éric GARCIA-DIAZ, IMT Mines Alès
Rapporteur :	Pr. Arnaud PERROT, Université Bretagne Sud
Rapporteur :	MCF-HDR Cécile DILIBERTO, Université de Lorraine
Examinateur :	Pr. Éric WIRQUIN, Université d'Artois
Directeur de thèse :	Pr. David BULTEEL, IMT Nord Europe
Co-directeur de thèse :	Pr. Sébastien RÉMOND, Université d'Orléans
Invité :	Ing. Antoine URQUIZAR, Constructions 3D

École doctorale : Sciences de l'ingénierie et des systèmes - EDENGSYS 632 Laboratoire : Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement - LGCgE ULR4515









Ces travaux de thèse, financés par l'**I-Site ULNE**, la **Région Hauts-de-France**, l'**Union Européenne FEDER** et la société **Constructions 3D**



ont été réalisés au sein du CERI Matériaux et Procédés du laboratoire **IMT** Nord-Europe et dans les locaux de la société **Constructions 3D**



avec le soutien des fournisseurs de matériaux Argeco, Carrières du Boulonnais, Chryso, Ecocem et Eqiom.

À ma famille, À mon père Laurent, À ma mère Sylvie, À mon frère Flavien.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'un partenariat industriel entre le CERI Matériaux et Procédés du laboratoire IMT Nord-Europe et la société Constructions 3D, cofinancé par la région Hauts de France, l'Union Européenne et l'I-site ULNE. Les matériaux ayant permis l'élaboration de cette étude ont été gracieusement fournis par les sociétés Argeco, Carrières du Boulonnais, Chryso, Ecocem et Eqiom. Je remercie sincèrement chacun des financeurs de cette étude ainsi que tous les fournisseurs de matériaux.

Dans ce cadre je tiens à adresser mes plus sincères remerciements :

En premier lieu, je remercie sincèrement le professeur Arnaud PERROT et la maître de conférences Cécile DILIBERTO pour avoir rapporté mon travail de thèse, ainsi que les professeurs Éric GARCIA-DIAZ et Éric WIRQUIN pour l'avoir examiné. J'aimerai aussi remercier le professeur GARCIA-DIAZ d'avoir accepté de présider la soutenance de thèse du doctorat.

Je tiens particulièrement à montrer toute ma gratitude aux professeurs Sébastien REMOND et David BULTEEL. Je vous remercie pour m'avoir aussi bien encadrée dans les divers travaux de cette thèse. Je vous remercie spécialement pour votre disponibilité, votre gentillesse et votre soutien, votre patience et votre rigueur à mon égard. Je suis convaincue que l'encadrement d'un doctorant a une énorme influence sur sa façon de vivre les 3 ans, et je n'aurai pu souhaiter meilleure équipe que celle que vous m'avez apportée. L'aventure ensemble avait commencé deux ans avant la thèse et ces deux années d'apprentissage à vos côtés m'ont confortée dans ma volonté de poursuivre ce partenariat avec vous deux. Je vous serai toujours reconnaissante pour la chance que vous m'avez accordée il y a cinq ans.

Je tiens également à remercier le docteur Eliane KHOURY qui, malgré la courte durée que nous avons passée ensemble, m'a montré ce qu'était une vraie encadrante. Je te remercie pour ton incroyable gentillesse et ta bienveillance à mon égard, ta disponibilité également et tous les bons moments passés toutes les deux. En dépit de ton départ tu t'es toujours montrée très présente pour moi, avec un soutien sans failles.

Je remercie aussi tout particulièrement mon encadrant Antoine URQUIZAR, qui a toujours fait au mieux pour me guider lors des essais réalisés chez Constructions 3D. C'est aussi en partie grâce à toi que mon aventure peut continuer. De façon plus générale, je remercie toute l'équipe de Constructions 3D et principalement : Antoine MOTTE, Axel THERY et Mickael DELEPLANQUE pour la mise à disposition des équipements et pour leur aide lors des essais d'impression.

Merci aux différents fournisseurs de matériaux avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger sur mon travail et partager les moments d'impression chez Constructions 3D. J'espère que cette collaboration pourra continuer.

Je remercie toute l'équipe du CERI MP à l'IMT Nord-Europe pour leur accueil et leur aide durant mes essais. Merci à l'ensemble des techniciens, enseignants chercheurs, doctorants et post doctorants du laboratoire. Merci à Frédéric, Johanna, Pierre, Damien, Yvan et Luc pour avoir toujours répondu présent lorsque j'en avais besoin. Merci également à Carole et Isabelle.

J'adresse un remerciement spécial à ces personnes qui sont devenues plus que de simples collègues : Guillaume, Dominique et Michael. Merci pour ces très bons moments partagés ensemble et ces fous rires, merci de m'avoir supportée durant ces 5 (longues pour certains) années, de m'avoir écoutée et remonté le moral ou changé les idées quand c'était nécessaire, de m'avoir toujours aidée aussi bien sur le plan professionnel et que personnel (ma moto et mon chat te remercient Guillaume !), et j'en passe... Ces années n'auraient pas été les mêmes sans vous ! Un merci encore plus particulier à toi Guillaume, qui m'a entendu me plaindre et surtout râler je ne sais combien de fois (pour ça, j'ai eu un bon professeur !).

Merci aussi à mes amis : Maria, Marwa et Maxime, merci de m'avoir supportée dans le bureau et d'avoir partagé tous ces bons moments. Et surtout Maxime, merci pour tous tes coups de main ! J'en profite pour remercier Mathilde, Tristan, Adèle et Marion avec qui j'ai pu aussi profiter de pauses café/thé dans ce bureau. Je remercie également Chinh, Mathilde, Reine, Jana, Joelle, Christ, Zeinab, Hongwei, Bader, Adoum pour les bons moments passés.

Je remercie tout particulièrement mon ami Karim qui s'est toujours montré présent, disponible et à l'écoute. Tu as été l'oreille bienveillante et réconfortante dont j'avais besoin, et tu as toujours été prêt à m'aider ou à me conseiller. Merci pour ton aide professionnelle et personnelle, ainsi que pour ton soutien moral sans failles.

Merci à mon parrain et Savina, qui ont toujours répondu présent pour moi. Merci aussi à toi Myriam, qui a tenu à partager ce jour important avec moi. Je remercie aussi Clémence, ma meilleure amie, qui continue à me soutenir malgré les années qui passent. Tu as été présente durant les moments les plus difficiles et il est temps de te dire merci pour avoir toujours été là.

On dit souvent que l'on garde le meilleur pour la fin, alors il est temps de remercier chaleureusement ma famille. Merci à mes parents et à mon frère sans qui rien de tout cela ne serait possible. Merci pour votre soutien sans failles et sous toutes les formes qui soient. Merci pour votre bienveillance, pour votre présence, vos encouragements continus et votre amour inconditionnel. Merci d'être tous les trois venu assister à ma soutenance, pour m'accompagner et me soutenir sur cette dernière étape. Merci pour tout. Merci d'être vous.

« La distance n'est rien pour nous, quand quelqu'un est tout pour nous ».

Cette thèse est pour vous, Papa et Maman.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xv
Introduction générale	1
Partie 1 État de l'art	
Introduction	4
Chapitre 1 Impression 3D	5
1.1 État de l'art	5
1.1.1 Historique	
1.1.2 Exemples d'applica	tions dans le Génie Civil6
1.2 Formulation d'encres	cimentaires7
1.2.1 Cahier des cha	rges7
1.2.2 Paramètres va	riables8
1.2.3 Notions de rho	cologie et propriétés des mortiers à l'état frais10
1.2.3.1 Types de com	portements et modèles12
1.2.3.2 La thixotropie	
1.2.3.3 Grandeurs rhé	ologiques et impression 3D15
1.2.3.4 Propriétés des	encres cimentaires à l'état frais17
1.2.3.5 Modes de ruir	e des structures imprimées17
1.2.4 Propriétés des	mortiers imprimables à l'état durci19
1.2.5 Tests de caract	érisation des encres20
1.2.5.1 Essais de cara	ctérisation à l'état frais20
1.2.5.2 Essais de cara	ctérisation à l'état durci22
1.3 Influence des adjuvan	s sur le comportement rhéologique des mortiers23
1.3.1 Les superplastifiant	s23
1.3.2 Les agents mo	dificateurs de viscosité27
1.3.3 Adjuvantation	et impression 3D28
1.4 Conclusion	
Chapitre 2 Hydratation du ci	nent et retrait
2.1 Rappels sur l'hydrata	ion du ciment
2.1.1 Composition	l'un ciment portland ordinaire33
2.1.2 Mode d'hydratation	d'un ciment portland34
2.1.3 Impact de l'hy	dratation sur la rhéologie36
2.1.4 Impact de l'hy	dratation sur le retrait36
2.2 Retrait – état de l'art.	
2.2.1 Les différents	types de retrait

2.2.	2 L	e retrait endogène	38
2.2.	3 L	e retrait de séchage	39
2.3	Commen	t mesurer le retrait ?	40
2.3.	1 Le retrai	t endogène	40
2.3.	1.1 Métho	des de mesure du retrait endogène	40
2.3.	1.2 D	étermination du « t0 » pour la mesure du retrait endogène	42
2.3.	2 L	e retrait de séchage	43
2.4	Conclusi	on	.44
Chapitre 2	3 Les :	additions minérales : propriétés et influence sur les mortiers	47
3.1	Propriété	s générales des additions minérales utilisées	47
3.1.	1 L	e métakaolin	47
3.1.	2 L	es laitiers de haut-fourneau	51
3.2	Influence	e des additions minérales sur les propriétés rhéologiques	des
2.2	 1 Т.	a mátaka alin	.55
3.2. 2.2	1 L	a laitiar da haut fournagu	
2.2	2 Lo Influence	des additions minérales sur le retroit des mortiers et bétens	
3.5	1 I.	e métakaolin	
3.3.	1 L	es laitiers de haut fourneau	
3.7	2 L		00
Conclusio	n objectif	s et méthodologie	
Partie 2 Fo	rmulation	et caractérisation d'encres binaires incorporant du laitier de h	05 aut_
fourneau ou d	u métakaol	lin	69
Introduct	on		70
Chapitre	l Forr	nulation et caractérisation des encres au laboratoire	71
1.1	Présentat	ion et caractérisation des matériaux	71
1.2	Méthodo	logie de formulation et description des essais de caractérisation	73
1.2.	1 M	léthodologie de formulation	73
1.2.	2 P1	rocédure de malaxage des mortiers	74
1.2.	3 P1	résentation des essais de caractérisation des formulations	74
1.2.	3.1 Es	ssai au cône de Marsh	74
1.2.	3.2 Es	ssai d'imprimabilité au pistolet	76
1.2.	3.3 Es	ssai d'étalement à la table à chocs	76
1.2.	3.4 Es	ssai au fall cône	77
1.2.	3.5 Es	ssai au scissomètre	78
1.2.	3.6 Es	ssai à l'aiguille de Vicat	79
1 2			
1.2.	3.7 Es	ssais mécaniques	79
1.2.	3.7 E: 3.8 E:	ssais mécaniques ssais de porosimétrie au mercure	79 79
1.2. 1.2. 1.2.	3.7 E: 3.8 E: 3.9 Si	ssais mécaniques ssais de porosimétrie au mercure uivi des retraits total, endogène et de séchage	79 79 80

1.3.1 Form	ulation8	51
1.3.1.1	Demande en superplastifiant des matériaux et dosage en VMA8	1
1.3.1.2	Essai d'étalement à la table à chocs et formulations	2
1.3.1.3	Essai d'imprimabilité des encres binaires au laboratoire8	5
1.3.2	Caractérisation des encres binaires	;7
1.3.2.1	Propriétés des encres binaires à l'état frais	;7
1.3.2.2	Propriétés des encres binaires à l'état durci	2
Conclusion		6
Chapitre 2 C	omportement des encres à l'échelle 110	19
2.1 Essais	d'impression à l'échelle 110	9
2.1.1	Matériel et méthodologie10	9
2.1.1.1	Matériel10	9
2.1.1.2	Méthodologie10	9
2.1.2	Résultats des essais d'impression à l'échelle 1 sur les encres binaires.11	0
2.2 Influe	nce du passage à l'échelle 1 sur le comportement des encres binaires11	4
2.2.1	Propriétés à l'état frais11	4
2.2.1.1	Impact du changement d'échelle sur chaque encre11	4
2.2.1.2	Classement des mortiers à l'échelle 111	7
2.2.2	Propriétés à l'état durci : performances mécaniques11	9
2.3 Concl	usion12	2
Chapitre 3 Co	ompréhension des phénomènes obtenus à l'échelle 1, au laboratoire12	5
3.1 Modif	ication des encres binaires12	25
3.1.1	Influence des VMA sur les propriétés à l'état frais12	5
3.1.2	Formulation et caractérisation au laboratoire de différents mortien	rs
composés uniquemen	t de ciment12	9
3.1.3	Influence de l'adjuvantation sur l'imprimabilité du mortier de référence	e:
a l'echelle 1		0
3.1.4	Verification finale de l'effet de l'adjuvantation sur le mortier 50M13	2
3.2 Adopt	10n de nouveaux essais de caracterisation	4
3.2.1	Essais de chargement incremental sur presse	4
3.2.1.1	Nethodologie	4
3.2.1.2	Resultats	/
3.2.2	Essais au rheometre	8
3.2.2.1	Methodologie	9
3.2.2.2 résultate	Mesure du seuil de cisaillement en fonction du temps : protocole e	et ∩
3 2 2 3	Mesure de la courbe d'écoulement des nâtes de ciment : protocole	ot
résultats	14:	5
3.2.3	Constructimètre	0
3.2.3.1	Présentation de l'outil et méthodologie de l'essai15	0

	3.2.3.2	Résultats	152
3.	3 Co	onclusion	152
Conc	clusion		154
Partie 3 fourneau	Formul et du mé	ation et caractérisation d'une encre ternaire incorporant du laitier takaolin	de haut-
Intro	duction.		158
Char	oitre 1	Formulation et caractérisation au laboratoire de l'encre ternaire	159
1.	1 Co	ontexte et présentation du matériel	159
	1.1.1	Présentation du matériel	159
	1.1.2	Contraintes imposées par le matériel	161
1.	2 Fo	ormulation des mortiers imprimables	162
	1.2.1	Formulation d'une encre de référence	163
	1.2.2	Formulation de l'encre ternaire	163
1.	3 Ca	aractérisation de l'encre ternaire et de sa référence	164
	1.3.1	Propriétés à l'état frais	164
	1.3.2	Propriétés à l'état durci	166
	1.3.2.1	Performances mécaniques	166
	1.3.2.2	Porosité	167
	1.3.2.3	Retrait	171
1.	4 Co	onclusion	173
Chap	oitre 2	Impressions à l'échelle 1 et à l'échelle chantier	175
2.	1 Es	sais à l'échelle 1	175
	2.1.1	Imprimante du laboratoire	175
	2.1.1.1	Essais d'impression	175
	2.1.1.2	Caractérisation des mortiers imprimés	177
	2.1.2	Mini printer édu' et pompe M-tec	178
	2.1.2.1	Essai d'impression	178
	2.1.2.2	Caractérisation de l'encre ternaire	180
	2.1.3	Mini printer pro et pompe Mai	181
	2.1.3.1	Essai d'impression	181
	2.1.3.2	Caractérisation de l'encre ternaire	183
2.	2 Es	sais à l'échelle chantier	184
	2.2.1	Maxi printer et pompe M-tec	184
	2.2.1.1	Essai d'impression	184
	2.2.1.2	Caractérisation de l'encre ternaire	186
	2.2.2	Maxi printer et pompe Mai	187
	2.2.2.1	Essai d'impression	187
	2.2.2.2	Caractérisation de l'encre	190
2.	3 Bi	lan de l'influence des changements d'échelle sur l'encre ternaire	190

2.4	Conclusion	193
Conclusio	n	195
Conclusion gé	nérale	197
Perspectives		
Références bil	oliographiques	202
Annexes		223
Annexe A	: Fiche technique du ciment	224
Annexe B	: Fiche technique du laitier de haut-fourneau	225
Annexe C	: Fiche technique du métakaolin	226
Annexe D	: Analyse DRX du métakaolin	229
Annexe E	: Essais de porosimétrie au mercure	
Annexe F	: Courbes d'écoulement	
Résumé/Abstr	act	235

Liste des figures

Figure I- 1 : Stéréolithographie (Lefevre, 2015)
Figure I- 2 : Maisons imprimées dans le cadre du projet ViliaPrint, à Reims (Philippe, 2022)7
Figure I- 3 : Schéma d'un écoulement de type Couette d'un fluide soumis à une contrainte
tangentielle (Belmiloud, 2008)10
Figure I-4 : Principe du rhéomètre rotatif à plateau-plateau, issu de (V. H. Nguyen, 2007)11
Figure I-5 : Courbes d'écoulement pour différents comportements rhéologiques (V. H. Nguyen,
2007)
Figure I- 6 : Schéma du comportement thixotrope (H. A. Barnes, 1997)14
Figure I- 7 : Évolution du seuil de cisaillement au cours du temps pour une pâte de ciment
(Roussel et al., 2012)
Figure I- 8 : Évolution de la hauteur d'une structure imprimée au cours du temps (Wangler et
al. 2016)
Figure I- 9 : Paramètres d'impression (Wangler et al., 2016)
Figure I- 10 : Évolution du seuil de cisaillement de matériaux imprimables en fonction du temps
(Marchon et al., 2018)
Figure I- 11 : Représentation des modes de ruine se produisant en impression 3D : le
flambement élastique et l'effondrement plastique (Suiker et al., 2020)
Figure I- 12 : Application d'une charge de compression sur des obiets imprimés selon différentes
directions (Paul et al., 2017)
Figure I-13 : Représentation du test à chargement incrémental (Kazemian et al., 2017)22
Figure I- 14 : Relation entre la résistance, la perméabilité et la porosité d'un béton (Metha.
1986)
Figure I-15 : Différentes manières d'utiliser les superplastifiants (Nkinamubanzi et al., 2016).24
Figure I- 16 : Effets du dosage en superplastifiant sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de
ciment (Sharman, 2013)
Figure I- 17 : Effets du dosage en VMA sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment
(Sharman, 2013)
Figure I- 18 : Effet de plusieurs paramètres variables sur la rhéologie d'un mortier classique (O.
H. Wallevik, 1983b)
Figure I- 19 : Évolution de la chaleur et du degré d'hydratation du ciment Portland (Jaouadi.
2008)
Figure I- 20 : Représentation schématique du mécanisme d'hydratation du ciment : dissolution
(D), nucléation (N), croissance (G) (Marchon et al., 2018)
Figure I- 21 : Représentation de la contraction Le Chatelier (Jaouadi, 2008)
Figure I- 22 : Dispositif de mesure des déformations endogènes par Loukili et al. (Loukili et al.
2000)
Figure I- 23 : Dispositif de mesure de température d'un mortier (Loukili et al. 2000) 41
Figure I- 24 : Représentation de la mesure du retrait endogène avec méthode linéique selon la
norme NF P15-433, issue de (Dupain & Saint-Arroman, 2009).
Figure I- 25 · Dilatomètre développé par Tazawa pour la mesure de longueur des éprouvettes
(Tazawa, 1992)
Figure I- 26 : Fuseaux représentatifs de la distribution granulométrique des métakaolins fumées
de silice et ciments (San Nicolas, 2011)
Figure I- 27 : Métakaolin observé au MEB (Rikioui et al., 2011)
Figure I- 27 : Métakaolin observé au MEB (Rikioui et al., 2011)48

Figure I-28 : Réactions d'hydratation d'une pâte contenant du ciment et du métakaolin (San
Nicolas, 2011)
Figure I-29 : Étapes du process de fabrication des laitiers de haut-fourneau (le Cornec, 2019).51
Figure I- 30 : Distribution granulométrique de divers métakaolins (Cassagnabère et al.,
2013)
Figure I- 31 : Effet de la teneur en laitier de haut-fourneau d'une pâte cimentaire sur les
propriétés rhéologiques (Park et al., 2005)56
Figure I- 32 : Effet du métakaolin sur le retrait endogène au très jeune âge (Brooks & Megat
Johari, 2001)
Figure I- 33 : Effet du métakaolin sur le retrait endogène à partir de 24h (Brooks & Megat
Johari, 2001)
Figure I- 34 : Effet du métakaolin sur le retrait endogène global des bétons (Brooks & Megat
Johari, 2001)
Figure I- 35 : Effet du métakaolin sur le retrait total (Brooks & Megat Johari, 2001)59
Figure I-36 : Effet du métakaolin sur le retrait de séchage (Brooks & Megat Johari, 2001)60
Figure I- 37 : Retrait de séchage d'un béton contenant du ciment (Concrete A); d'un béton
contenant du ciment et du LHF (Concrete B) et d'un béton contenant du ciment, du LHF et SF
(Concrete C) (Jianyong & Yan, 2001)62
Figure I-38 : Représentation schématique du plan expérimental suivi dans cette étude68

Figure II-1 : Distributions granulométriques du ciment, du laitier de haut-fourneau et du
métakaolın
Figure II- 2 : Images MEB d'une section polie de métakaolin à différents grossissements avec
a : vue d'ensemble de la population ; b : grain de quartz entouré de métakaolin ; c : vue zoomée
de la population ; d : structure en feuillet du métakaolin73
Figure II- 3 : Cône de Marsh muni d'une buse de 12,5mm de diamètre75
Figure II- 4 : Pistolet à colle utilisé pour simuler l'impression manuelle d'un mortier (Khalil.
2018)
Figure II-5: Table à chocs, dame et moule utilisés pour réaliser les essais d'étalement76
Figure II- 6 : Essai au fall cône
Figure II- 7 : Essai au scissomètre
Figure II- 8 : Étapes relatives au suivi du retrait, avec a : moule 40x40x160mm3 muni de plots
; b : éprouvettes isolées de l'extérieur par de l'aluminium adhésif dans le cas de la mesure du
retrait endogène ; c : rétractomètre permettant la mesure linéique verticale80
Figure II- 9 : Résultats obtenus au cône de Marsh pour le mortier de référence et les mortiers
10L, 20L, 30L, 40L et 50L
Figure II- 10 : Résultats obtenus au cône de Marsh pour le mortier de référence et les mortiers
15M, 30M, 50M, 60M et 70M81
Figure II- 11 : Variation de la valeur d'étalement du mortier de référence en fonction de la
quantité d'eau
Figure II- 12 : Évolution du rapport E/L des mortiers binaires en fonction de leur teneur en
addition minérale
Figure II- 13 : Mortiers imprimés au laboratoire, avec a : 30L ; b : 50L ; c : Réf ; d : 30M et
e : 50M
Figure II- 14 : Variation du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour
toutes les encres binaires

Figure II-15 : Comparaison des valeurs d'étalement aux valeurs de seuil de cisaillement initial Figure II- 16 : Variation du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour Figure II- 17 : Influence de différents taux de substitution du ciment par du LHF ou du MK sur Figure II- 18 : Variation du seuil de cisaillement obtenu au scissomètre en fonction du temps Figure II- 19 : Classement des mortiers selon leur constructibilité et l'essai réalisé......91 Figure II- 20 : Résistance en flexion au cours du temps des mortiers imprimables en fonction Figure II- 21 : Résistance en flexion au cours du temps des mortiers imprimables en fonction Figure II- 22 : Résistance en compression au cours du temps des mortiers imprimables en Figure II- 23 : Résistance en compression au cours du temps des mortiers imprimables en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin......94 Figure II- 24 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour les Figure II- 25 : Volume cumulé relatif de mercure introduit en fonction du diamètre des cols Figure II- 26 : Évolution du retrait total des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M......101 Figure II- 27 : Évolution du retrait endogène des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M......102 Figure II- 28 : Évolution de la perte de masse des éprouvettes pour la mesure des retraits total et endogène des encres 50L, 30L et Réf......103 Figure II- 29 : Évolution de la perte de masse des éprouvettes pour la mesure des retraits total et endogène des encres Réf, 30M, 50M et 70M.....103 Figure II- 30 : Évolution du retrait de séchage des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M......104 Figure II- 31 : Évolution des retraits total, endogène et de séchage des mortiers contenant des valeurs croissantes de métakaolin pour l'échéance à 250 jours......105 Figure II- 32 : Évolution des retraits total, endogène et de séchage des mortiers contenant des valeurs croissantes de laitier de haut-fourneau pour l'échéance à 250 jours......105 Figure II- 33 : Imprimante cartésienne utilisée pour les tests d'impression à l'échelle 1.....109 Figure II- 34 : Cylindres imprimés à l'échelle 1 pour les mortiers a : 50L, b : 30L, c : Réf, Figure II- 35 : Différentes étapes d'impression du mortier de référence : 10 couches - 18 Figure II- 36 : Cylindres imprimés lorsque 2% de déformation du diamètre apparait pour les mortiers a : 50L, b : 30L, c : Réf, d : 30M et e : 50M......112 Figure II- 37 : Corrélation entre le nombre de couches imprimables avant l'affaissement ou l'effondrement de la structure et la valeur de Athix des mortiers......113 Figure II- 38 : Évolution du seuil de cisaillement au cours du temps du matériau de référence obtenue au fall cône et au scissomètre en fonction de la source de prélèvement du matériau..114

Figure II- 39 : Évolution de la valeur d'étalement du mortier de référence au cours du temps en fonction de la source de prélèvement.....115 Figure II- 40 : Évolution du seuil de cisaillement au cours du temps des mortiers binaires obtenue au fall cône en fonction de la source de prélèvement du matériau, avec a : 50L, b : 30L, Figure II- 41 : Évolution de l'étalement au cours du temps des mortiers binaires en fonction de la source de prélèvement du matériau, avec a : 50L, b : 30L, c : 30M et d : 50M.....117 Figure II- 42 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en sortie de malaxeur échelle 1 en fonction du temps pour les mortiers binaires et leur référence......118 Figure II- 43 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en sortie de buse d'imprimante en fonction du temps pour les mortiers binaires et leur référence......118 Figure II- 44 : Étapes relatives aux essais mécaniques sur des échantillons imprimés, avec les étapes a = impression d'un rectangle ; b : découpe manuelle de corps d'épreuve dans le mortier frais ; c : corps d'épreuve obtenus ; d : éprouvette découpée et rectifiée ; e : essai de flexion perpendiculaire aux couches imprimées ; f : essai de compression perpendiculaire aux Figure II- 45 : Résistances en flexion et en compression à 2 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de Figure II- 46 : Résistances en flexion et en compression à 7 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de référence, 30L, 50L, 30M et 50M......120 Figure II- 47 : Résistances en flexion et en compression à 28 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de Figure II- 48 : Résistances en flexion et en compression à 90 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de Figure II- 49 : Évolution de l'étalement d'un mortier à base cimentaire en fonction de la teneur en VMA-2......126 Figure II- 50 : Influence de la combinaison d'adjuvants VMA-1 et VMA-2 sur la constructibilité Figure II-51 : Influence de la combinaison d'adjuvants VMA-1 et VMA-2 sur la constructibilité des mortiers contenant 50% de laitier de haut-fourneau ou de métakaolin......128 Figure II- 52 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour les différentes versions du mortier de référence......130 Figure II- 53 : Différentes versions du mortier de référence imprimées à l'échelle 1, avec a : Réf, b : OPC-a, c : OPC-b et d : OPC-c.....131 Figure II- 54 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour Figure II- 55 : Cylindres imprimés à l'échelle 1 avec a : 50M-1 et b : 50M-2.....133 Figure II- 56 : Essai de chargement incrémental sur mortier frais avec a : configuration d'une couche imprimée en 3D et b : déformation sous chargement de compression (Panda, Lim, et al., Figure II- 57 : Présentation de l'essai de chargement incrémental sur mortier frais avec a : moule et dame et b : mortier démoulé et placé sur presse......135

Figure II- 58 : Essais de répétabilité de la méthodologie de chargement par paliers sur le mortier OPC-a
Figure II- 59 : Essais de répétabilité de la méthodologie de chargement constant sur le mortier
Figure II- 60 : Comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes de chargement sur le
mortier de référence et les mortiers OPC-a h et c
Figure II-61 : Essais de chargement incrémental constant sur divers mortiers 138
Figure II_62 : Présentation des outils nécessaires à la réalisation des essais rhéologiques avec
a : éléments utilisés b : éléments assemblés c : cellule en fonctionnement (Khalil 2018) 139
Figure II- 63 · Rhéomètre muni d'une cellule de protection contre la dessiccation 140
Figure II- 64 : Évolution de la contrainte de cisaillement au cours du temps pour différentes
vitesses de cisaillement nour la nâte issue du mortier Réf
Figure II- 65 : Zoom sur les contraintes de cisaillement en fonction du temps pour différentes
vitesses de cisaillement de la pâte issue du mortier Réf.
Figure II- 66 : Évolution de la contrainte de cisaillement au cours du temps pour différentes
vitesses de cisaillement pour la pâte issue du mortier OPC-c
Figure II- 67 : Zoom sur les contraintes de cisaillement en fonction du temps pour différentes
vitesses de cisaillement de la pâte issue du mortier OPC-c142
Figure II- 68 : Protocole suivi pour la mesure au rhéomètre de la contrainte de cisaillement en
fonction du temps d'une pâte
Figure II- 69 : Diagramme contrainte de cisaillement en fonction du temps pour la pâte issue
du mortier Réf
Figure II- 70 : Diagramme contrainte de cisaillement en fonction du temps pour la pâte issue
du mortier OPC-c
Figure II- 71 : Comparaison des valeurs de Athix obtenues au rhéomètre pour les deux pâtes
issues des mortiers Réf et OPC-c144
Figure II- 72 : Comparaison des courbes seuil de cisaillement en fonction du temps obtenues
au fall cône et au rhéomètre pour les pâtes issues des mortiers Réf et OPC-c145
Figure II- 73 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier Réf avec un $E/L = 0,60$ pour la
gamme de mesure 1 s ⁻¹ $\leq \dot{\gamma} \leq 300$ s ⁻¹ 147
Figure II- 74 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier OPC-c avec un $E/L = 0,60$ pour
la gamme de mesure 1 s ⁻¹ $\le \dot{\gamma} \le 300$ s ⁻¹ 147
Figure II- 75 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier Réf avec un $E/L = 0,60$ pour la
gamme de mesure 1 s ⁻¹ $\leq \gamma \leq 1000$ s ⁻¹ 149
Figure II- 76 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier OPC-c avec un $E/L = 0,60$ pour
la gamme de mesure 1 s ⁻¹ $\leq \gamma \leq 1000$ s ⁻¹ 149
Figure II- 77 : Présentation du constructimètre avec a : l'appareil global et b : un mortier testé
(photos fournies par l'entreprise)150
Figure II- 78 : Méthodologie utilisée pour obtenir la contrainte maximale supportée par la 1ère
couche lors des essais au constructimètre (image fournie par l'entreprise)151
Figure II- 79 : Evolution de la contrainte obtenue au constructimètre en fonction du temps pour
les mortiers Réf, OPC-a, OPC-b, 50M et 50L152

Figure III- 1 : Présentation du matériel d'impression 3D mis à disposition par l'entreprise Constructions 3D, avec a : pompe M-Tec Duo-mix, b : pompe Mai 4Multimix, c : mini printer édu' (échelle 1), d : mini printer pro (échelle 1) et e : maxi printer (échelle chantier)......159

Figure III- 2 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps obtenue au fall cône pour l'encre ternaire et sa référence, le mortier Réf (voir partie II) et le mortier PM......165 Figure III- 3 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps obtenue au fall cône pour l'encre ternaire et sa référence et le mortier PM......165 Figure III- 4 : Performances mécaniques en flexion et en compression de l'encre ternaire et de sa référence sur des éprouvettes coulées......166 Figure III- 5 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le Figure III- 6 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le Figure III- 7 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier ternaire et sa référence à 2 jours (à gauche) et à 28 jours (à droite).....168 Figure III- 8 : Volume cumulé relatif de mercure introduit en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier ternaire et sa référence à 2 jours......169 Figure III- 9 : Évolution au cours du temps de la masse des éprouvettes pour la mesure des retraits endogène (R.E.) et total (R.T.) des mortiers ternaire, PM et référence-ternaire......171 Figure III- 10 : Évolution du retrait endogène pour les encres ternaire, PM et référence-Figure III-11 : Évolution du retrait total pour les encres ternaire, PM et référence-ternaire....172 Figure III- 12 : Évolution du retrait de séchage pour les encres ternaire, PM et référence-Figure III- 13 : Bilan à 180 jours du comportement au retrait des encres ternaire, PM et Figure III- 14 : Cylindre de 46 couches imprimé à l'échelle 1 avec l'imprimante du laboratoire pour le mortier OPC-b à E/L = 0,3725.....176 Figure III- 15 : Cylindre de 50 couches imprimé à l'échelle 1 avec l'imprimante du laboratoire Figure III- 16 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps et de l'échelle de travail pour le mortier OPC-b à E/L = 0,3725....177Figure III- 17 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps et de l'échelle de travail Figure III- 18 : Objet imprimé à base d'encre ternaire avec la mini printer édu' et la pompe M-Tec pour le réglage du débit d'eau.....179 Figure III- 19 : Objet imprimé à base d'encre ternaire avec la mini printer édu' et la pompe M-Tec......179 Figure III- 20 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire à l'échelle laboratoire et à l'échelle 1 (avec l'imprimante du laboratoire et la combinaison mini Figure III- 21 : Premier objet imprimé à partir de l'encre ternaire à l'échelle 1 (mini printer pro Figure III- 22 : Second objet imprimé à partir de l'encre ternaire à l'échelle 1 (mini printer pro Figure III- 23 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire au Figure III- 24 : Encre ternaire à l'échelle chantier lors de la phase de réglage (maxi printer et

Figure III- 25 : Aspect de la première couche de l'objet imprimé à l'échelle chantier (maxi
printer et pompe M-Tec)185
Figure III- 26 : Effet de la quantité d'eau sur le mortier ternaire : objet imprimé à l'échelle
chantier (maxi printer et pompe M-Tec)186
Figure III- 27 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire à
l'échelle chantier (maxi printer et pompe M-Tec)187
Figure III- 28 : Mur imprimé grâce à l'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe
Mai)188
Figure III- 29 : Cône imprimé à base d'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe
Mai)189
Figure III- 30 : Objet imprimé à base d'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe
Mai)189
Figure III- 31 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire à
l'échelle chantier (maxi printer et pompe Mai)190
Figure III- 32 : Bilan de l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre
ternaire aux 3 échelles : laboratoire, échelle 1 et chantier. Les points de prélèvement peuvent
varier selon le matériel utilisé191
Figure III- 33 : Écoulement piston au sein d'un tuyau, issu de (Kaplan, 2001)192

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Conditions régissant l'imprimabilité de matériaux et paramètres d'impression (Bos
et al., 2016)
Tableau I-2 : Récapitulatif des besoins concernant les propriétés du matériau selon l'étape du
processus d'impression et les adjuvants satisfaisant ces besoins, adapté de (Marchon et al.,
2018)

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques du ciment, du laitier de haut-fourneau et du
métakaolin72
Tableau II- 2 : Composition chimique du métakaolin, en %
Tableau II-3 : Composition des mortiers caractérisés au cône de Marsh (masse en grammes)75
Tableau II- 4 : Dosage à saturation en superplastifiant des différents liants binaires
Tableau II- 5 : Composition des mortiers, en kg/m³
Tableau II- 6 : Temps limites d'extrudabilité au laboratoire des mortiers 50L, 30L, Réf, 30M et
50M
Tableau II-7 : Porosité accessible au mercure des mortiers de référence, 50L, 30L, 30M et 50M
à 2, 7, 28 et 90 jours
Tableau II- 8 : Diamètre des pores au maximum d'intensité de chaque mortier en fonction de la
famille de pores étudiée97
Tableau II- 9 : Pourcentages de porosité obtenus pour chaque famille de pores observée et la
porosité pour les encres binaires
Tableau II- 10 : Nombre de couches imprimables présentant 2% de déformation du cylindre et
avant effondrement pour les mortiers de référence, 50L, 30L, 50M et 30M112
Tableau II-11 : Différentes combinaisons de VMA testées et leur influence sur le comportement
à l'état frais du mortier de référence126
Tableau II- 12 : Influence de la substitution partielle du VMA-1 par du VMA-2 sur le
comportement à l'état frais des mortiers incorporant 30% et 50% de laitier de haut-fourneau ou
de métakaolin127
Tableau II- 13 : Composition des différentes versions du mortier de référence en fonction de
l'adjuvantation et leurs propriétés à l'état frais129
Tableau II- 14 : Composition des différentes versions du mortier possédant un liant à 50% de
métakaolin132
Tableau II- 15 : Méthodes d'essais de chargement incrémental sur presse
Tableau II- 16 : Protocoles de mesure de la courbe d'écoulement des pâtes issues des mortiers
Réf et OPC-c pour les plages de variation de la vitesse de cisaillement 1 s ⁻¹ $\leq \gamma \leq 300$ s ⁻¹ et
$1 \text{ s}^{-1} \le \dot{\gamma} \le 1000 \text{ s}^{-1}$
Tableau II- 17 : Valeurs des variables du modèle de Herschel-Bulkley pour les pâtes issues des
mortiers Réf et OPC-c pour la gamme 1 s ⁻¹ $\leq \gamma \leq 300$ s ⁻¹ 148
Tableau II- 18 : Valeurs des variables du modèle de Herschel-Bulkley pour les pâtes issues des
mortiers Réf et OPC-c pour la gamme 1 s ⁻¹ $\leq \gamma \leq 1000$ s ⁻¹ 150

Tableau III- 2 : Composition de l'encre ternaire et de sa référence, en kg/m ³ 16	2
Tableau III- 3 : Évolution de la porosité accessible au mercure de l'encre ternaire et de s	a
référence16	5
Tableau III- 4 : Diamètre des pores au maximum d'intensité et porosité par famille de pores d	e
chaque mortier en fonction de la famille de pores étudiée16	8
Tableau III- 5 : Récapitulatif des résultats obtenus aux 3 échelles en fonction du matérie	:1
d'impression utilisé189)

Introduction générale

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un partenariat entre le Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Matériaux et Procédés (CERI MP) de l'IMT Nord Europe membre du laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE) et la société Constructions 3D. Elle a également été financée par la région Hauts de France, le fonds Feder et l'I-site ULNE. Les travaux se sont déroulés au sein des locaux des deux partenaires. Ce projet avait pour objectif industriel de formuler, caractériser et tester à l'échelle chantier un mortier cimentaire imprimable en 3D à faible impact carbone, incorporant des additions minérales.

L'impression 3D est une technologie récente de fabrication d'objets à partir d'un fichier codé qui se développe depuis plusieurs décennies et tend à se déployer dans de nombreux domaines. Le secteur de la construction représente une part non négligeable des émissions de carbone mondiales. De par les avantages qu'elle propose, l'impression 3D pourrait mener à la réduction de cette empreinte carbone en limitant les quantités de matière nécessaires pour la construction d'un bâtiment, ainsi que les déchets qui en émanent.

Cependant, la plupart des encres formulées à ce jour sont majoritairement composées de ciment et nécessitent des quantités plus importantes qu'un béton classique. Or la production de ciment génère 7% des émissions mondiales de dioxyde de carbone. Il s'agit donc ici de trouver des solutions alternatives à l'incorporation de ciment dans les mortiers imprimables pour, dans un premier temps, en réduire l'impact environnemental et à terme, le coût. Cet objectif n'est pas trivial car les encres cimentaires doivent posséder des caractéristiques à l'état frais contradictoires. En effet, elles doivent être relativement fluides pour en permettre le pompage et l'extrusion, puis changer très rapidement de comportement pour supporter le poids des couches imprimées successivement et ainsi garantir la constructibilité du matériau et par conséquent, la tenue de l'élément.

Une seconde problématique rencontrée dans les matériaux à forte teneur en ciment est un comportement au retrait très prononcé. Cela peut avoir comme conséquence la fissuration des éléments imprimés, compromettant ainsi leur durabilité. Le second enjeu de cette étude est donc que les alternatives au ciment proposées permettent une réduction du retrait du mortier imprimable.

Enfin, un certain nombre de problématiques peuvent se présenter lors des changements d'échelle d'impression. Dans les procédés utilisés au cours de cette thèse, le matériau est tout d'abord formulé à petite échelle (c'est-à-dire au laboratoire) pour limiter les quantités de matériau utilisés et ainsi pouvoir multiplier les essais de formulation des encres. Les essais d'impression sont dans ce cas réalisés manuellement avec un pistolet à colle. Ensuite, ce mortier est testé lors d'essais d'impression 3D dits à échelle 1 à l'aide d'une imprimante de petite taille. Pour terminer, si les deux étapes précédentes ont été validées il convient alors de tester l'imprimabilité des mortiers à l'échelle chantier avec une imprimante capable de réaliser des bâtiments. Ces trois échelles impliquent l'utilisation de matériels d'impression différents ainsi que, dans le cas de notre étude, divers systèmes de malaxage et de pompage. Le changement de matériel a des conséquences souvent non négligeables sur le comportement à l'état frais des encres cimentaires.

Les travaux de recherche liés à cette thèse sont principalement orientés sur la substitution partielle du ciment dans la part liant des encres utilisées pour l'impression 3D. L'objectif principal de ces travaux est de pouvoir caractériser l'influence que la substitution du ciment par une addition minérale peut avoir sur l'imprimabilité d'une encre cimentaire pour ensuite atteindre l'objectif industriel de la thèse qui est de formuler un mortier imprimable à faible impact carbone. Le métakaolin et les laitiers de haut-fourneau ont été choisis pour être valorisés dans les mortiers imprimables. Ces matériaux présentent tous deux des avantages non négligeables dans la résolution des problématiques posées. Par conséquent, les objectifs scientifiques suivants sont poursuivis : étudier dans un premier temps l'influence des deux additions minérales sur les propriétés aux états frais et durci des encres cimentaires et étudier l'influence du changement d'échelle et de matériel d'impression utilisé sur le comportement à l'état frais des mortiers. Ainsi, nos travaux de recherche sont exposés en trois parties, ellesmêmes divisées en différents chapitres.

La première partie présente une revue bibliographique. Le premier chapitre présente le principe sur lequel repose l'impression 3D et les conséquences que cela engendre sur le cahier des charges que doit respecter un mortier imprimable. Quelques notions de rhéologie sont exposées ainsi que divers essais proposés dans la littérature qui permettent la caractérisation des mortiers. Enfin, l'influence des adjuvants sur le comportement rhéologique des mortiers est étudiée.

Le second chapitre présente divers rappels sur l'hydratation du ciment portland ordinaire ainsi que son impact sur la rhéologie et le retrait des matériaux. Les différents types de retrait et la manière de les mesurer sont également présentés.

Le troisième chapitre étudie les propriétés des additions minérales choisies et leur influence sur les mortiers, notamment en termes de rhéologie et de retrait.

La seconde partie présente l'étude réalisée sur les encres binaires afin de caractériser l'influence de la substitution du ciment par une addition minérale sur les propriétés d'un mortier imprimable. Le premier chapitre concerne la formulation et la caractérisation des mortiers à liants binaires à l'échelle laboratoire, c'est-à-dire des encres incorporant du ciment et du métakaolin ou du ciment et du laitier de haut-fourneau.

Le second chapitre présente les essais d'impression 3D réalisés à l'échelle 1 ainsi que les comportements observés. L'influence du changement d'échelle est également traitée.

Le troisième chapitre propose un retour à l'échelle du laboratoire afin d'essayer d'apporter une explication aux comportements observés à l'échelle 1 ainsi que proposer différentes pistes de modification de formulation et de caractérisation des encres.

La troisième partie s'intéresse à la formulation et à la caractérisation d'une encre à liant ternaire. Ce travail est réalisé sur la base des observations effectuées dans la partie précédente lesquelles permettent, en couplant les deux additions minérales, d'obtenir un mortier imprimable à faible impact carbone. Le premier chapitre présente la méthodologie de formulation suivie et montre les résultats obtenus à l'échelle laboratoire tandis que le second chapitre propose d'observer l'influence du passage à l'échelle 1 et à l'échelle chantier sur les propriétés de ce mortier. Le caractère imprimable de l'encre ternaire est ainsi évalué sur trois échelles différentes.

Le document se termine par une conclusion générale et des perspectives pour les futurs travaux de recherche liés à cette problématique.

Partie 1

État de l'art

Introduction

L'objectif principal de la thèse est le développement d'une méthodologie de formulation d'encres cimentaires à faible impact environnemental pour l'impression 3D. Il faut donc dans un premier temps définir le cahier des charges qu'un mortier imprimable doit respecter. Nous pouvons citer comme exemples les aptitudes à être pompable, extrudable et constructible. Dans un second temps, il s'agit de voir en quoi les exigences du cahier des charges sont liées aux caractéristiques propres du matériau, de l'imprimante et de la structure à imprimer. Il est alors nécessaire de bien comprendre les interactions existant dans ce triptyque et leur influence sur les propriétés rhéologiques de l'encre. Enfin, il faut établir la liste des essais existant permettant de caractériser les mortiers et définir lesquels sont les plus pertinents et les plus simples à mettre en place sur chantier.

Le second objectif est la formulation d'encres dont la part de ciment portland est réduite. En effet, de nos jours les encres utilisées pour l'impression 3D sont majoritairement composées de ciment. La production de ce dernier présente un impact important sur l'émission de gaz carbonique. Pour réduire cette quantité de ciment, différentes additions minérales peuvent être utilisées afin de substituer partiellement le clinker et ainsi limiter l'impact environnemental des mortiers.

Enfin, la thèse s'effectuant en collaboration avec l'entreprise Constructions 3D, il est indispensable de répondre aux problématiques qu'elle rencontre sur chantier. Par conséquent, la problématique de retrait et de fissuration des mortiers doit être abordée et le sujet traité en profondeur afin de pallier les désagréments engendrés. Le retrait met en péril la durabilité des structures en les fragilisant et touche particulièrement les matériaux cimentaires à hautes performances auxquels s'apparentent les mortiers imprimables. Ainsi, le troisième objectif de cette étude est la formulation d'une encre à faible impact carbone et dont le retrait est limité en comparaison avec un mortier imprimable de référence.

Cet état de l'art se décompose donc en trois chapitres. Le premier présentera l'impression 3D et les encres cimentaires, en développant notamment les caractéristiques rhéologiques qu'une encre cimentaire doit posséder pour être imprimable et les différents paramètres qui peuvent influencer son comportement.

Le second chapitre s'attardera sur quelques généralités indispensables à la bonne compréhension des points abordés par la suite, tels que des rappels sur l'hydratation du ciment. Les différents types de retrait et certaines méthodes permettant de les évaluer seront aussi présentés.

Enfin, un troisième chapitre portera sur les additions minérales utilisées dans cette étude. Leurs caractéristiques physico-chimiques seront présentées, suivies de leur influence sur le comportement rhéologique des encres cimentaires. Une dernière section visera à étudier l'influence que peuvent avoir ces matériaux sur le retrait des mortiers et bétons.

Chapitre 1 | Impression 3D

Ce premier chapitre tend à décrire le principe de l'impression 3D appliquée au Génie Civil et à donner les caractéristiques principales que doit posséder un mortier imprimable. L'influence que peuvent avoir certains adjuvants et additions minérales sur le comportement des encres cimentaires est également étudiée.

1.1 État de l'art

L'impression 3D, aussi connue sous le nom de fabrication additive (notée AM pour Additive Manufacturing), se développe depuis plusieurs années et ce dans des domaines très variés tels que la médecine, l'aéronautique, l'agroalimentaire et la construction. Dans ce dernier, elle suscite de plus en plus de recherches depuis les années 2000, aussi bien sur les matériaux que sur les matériels utilisés (Khoshnevis et al., 2006; Pegna, 1997).

1.1.1 Historique

L'impression 3D est une technique qui suscite l'engouement depuis maintenant plusieurs années. Son principe est simple et repose sur la conversion d'un modèle numérique en un objet solide réalisé en trois dimensions. Diverses technologies se sont développées avec pour objectif commun la création couche par couche d'un modèle physique. C'est au Dr. Kodoma, Institut Municipal de Recherche Industrielle de Nagoya, que nous devons cette découverte. Dans les années 80, il cherche à créer une technique de prototypage rapide qui utiliserait la fabrication tranche par tranche d'un objet. Des chercheurs français ont eux aussi tenté de déposer un brevet, finalement abandonné. Ce n'est alors qu'en 1986 que le premier brevet sur la stéréolithographie voit le jour par Chuck Hull, également fondateur de 3D Systems (3D Natives, 2018b). La stéréolithographie, présentée sur la Figure I-1, marque le réel commencement de ce qui est de nos jours considéré comme la 4^{ème} révolution industrielle. Son principe repose sur l'impression d'une résine photosensible qui se solidifie sous l'effet d'une lumière UV (Lefevre, 2015).



Figure I-1 : Stéréolithographie (Lefevre, 2015)

De cette découverte découleront diverses techniques de fabrication additive telles que le frittage laser sélectif (fusion d'une poudre grâce à un laser) ; le fused deposition modelling (extrusion d'un filament plastique à l'aide des premières imprimantes 3D) ; le jet de matières (projection de fines gouttelettes qui viennent se solidifier grâce à l'effet d'un flash de lumière), ou encore la fusion par faisceau d'électrons (3D Natives, 2018a, 2018b ; Wu et al., 2016).

L'impression 3D est d'abord apparue avec l'utilisation de matières premières plastiques puis s'est vue évoluer avec le métal, par exemple. Les matériaux utilisés avec cette technique ne cessent d'évoluer, en étant créés ou simplement améliorés, et sont chacun adaptés à une technique particulière de fabrication (3D Natives, 2018b). Petit à petit, l'impression 3D s'est développée jusqu'à parvenir au domaine de la construction et à l'emploi d'encres cimentaires. Des structures dont l'architecture et les formes ne sont plus limitées voient le jour. La section suivante vise à en présenter quelques exemples.

1.1.2 Exemples d'applications dans le Génie Civil

Les pionniers de l'impression 3D de mortiers visent à fabriquer des bâtiments, bureaux ou logements possédant des formes originales en un temps nettement inférieur à ce qui est actuellement proposé sur le marché via les méthodes traditionnelles de construction. Les plus gros avantages de cette technologie sont que la quantité de matériau nécessaire à la construction d'une structure est diminuée et que l'architecture des pièces créées n'est plus limitée : des formes complexes sont réalisables (Bos et al., 2016 ; Khoshnevis, 2004 ; Weller et al., 2015). Cela permet ainsi de réduire l'aide humaine nécessaire ainsi que les délais, les déchets produits par l'élimination des coffrages et les coûts (Barroso et al., 2019 ; Carneau et al., 2020 ; Panda et al., 2016). En effet, pour un procédé de construction classique la part moyenne financière des coffrages représente entre 50% et 70% des coûts (Perrot et al., 2019).

Le gros œuvre d'une maison peut alors être construit en quelques heures seulement face à plusieurs semaines de manière plus traditionnelle. Les chantiers sont également plus sécurisés et la charge de travail d'assemblage est également réduite grâce à la production en une seule étape de produits fonctionnels rapidement disponibles (Weller et al., 2015).

Bien que les normes dans le domaine de la construction soient moins exigeantes hors Europe, la France n'est pas en reste et a vu l'une de ses start-up, XtreeE, imprimer les murs de 5 maisons implantées à Reims présentées sur la Figure I-2, sous le projet ViliaPrint (Philippe, 2022).



Figure I-2 : Maisons imprimées dans le cadre du projet ViliaPrint, à Reims (Philippe, 2022)

1.2 Formulation d'encres cimentaires

Les mortiers ont besoin de respecter différents critères avant de pouvoir être imprimés, lesquels dépendent notamment de la forme à imprimer et des paramètres d'impression utilisés.

1.2.1 Cahier des charges

Pour qu'un mortier soit qualifié d'imprimable, il doit respecter 3 conditions qui sont (Khalil, 2018) :

- La pompabilité : le matériau doit posséder une consistance adaptée au système de pompage utilisé,
- L'extrudabilité : le mortier composé de liant, de granulats, d'eau et si besoin d'adjuvants, doit constituer un mélange homogène après avoir été malaxé. Il doit ensuite pouvoir être extrudé par la buse de l'imprimante de façon qu'il n'y ait ni blocages du matériau, ni séparation de phases (c'est-à-dire l'eau qui s'écoule à travers le squelette granulaire). Le mortier ne doit pour autant pas être trop fluide et sortir de la buse sans pression appliquée car cela pénaliserait son aptitude à être constructible. Si le matériau respecte ces conditions, il est dit « extrudable »,
- La constructibilité : le matériau extrudé est dit « constructible » lorsqu'il garde sa forme propre en sortie de buse et que son raidissement progressif permet le maintien des couches consécutives.

Les mortiers imprimables doivent aussi respecter les exigences à l'état durci des mortiers mis en place traditionnellement :

- La conservation des propriétés d'usage : le mortier doit posséder les mêmes propriétés qu'un matériau mis en place de façon traditionnelle, après durcissement, et assurer les fonctions qu'il doit remplir au sein de l'ouvrage (atteindre une certaine résistance mécanique par exemple),
- La durabilité : le matériau doit être capable d'assurer ses fonctions durant toute la durée de vie de l'ouvrage.

Un mortier est donc dit imprimable lorsqu'il est pompable, extrudable et constructible (Khalil, 2018). Ces critères sont difficiles à remplir car ils impliquent que le mortier possède une fluidité suffisante pour s'écouler dans les tuyaux de pompage et dans la buse sans blocages, tout en gagnant rapidement en rigidité afin de conserver sa forme et supporter le poids des couches supplémentaires sans s'affaisser afin d'assurer la stabilité de la structure. Le comportement rhéologique du matériau doit donc évoluer au cours du temps, de façon lente ou plus rapide selon l'application souhaitée. En effet, la réalisation de pièces élancées demande un raidissement du matériau assez rapide car la vitesse d'empilement des couches est relativement élevée. A l'inverse, une encre dont le comportement rhéologique évoluera lentement permettra de réaliser des pièces plus étendues.

Lorsque ce changement de comportement du matériau apparaît de façon réversible on parle alors de « thixotropie ». De cela découle la notion de temps d'ouvrabilité de l'encre cimentaire, aussi appelé « thixotropy open time » par (Panda & Tan, 2018a). Différent et antérieur au temps de début de prise du matériau, celui-ci peut être défini comme étant l'intervalle de temps au-delà duquel le mortier n'est plus extrudable. Le temps d'ouvrabilité d'une encre doit être adapté au système d'impression utilisé. En effet, un temps relativement court compris entre 10 et 15 minutes sera suffisant pour un système de malaxage en continu, tandis qu'il faudra un temps plus long pour des systèmes de malaxage discontinu (lesquels impliquent la formulation de plusieurs gâchées successives) (Panda & Tan, 2018a).

Il existe donc un lien très étroit entre les encres cimentaires et le système d'impression utilisé, ainsi qu'avec la forme à imprimer et les matériaux composant le mortier. Les propriétés qui en découlent sont amenées à beaucoup varier selon le type et la teneur des matériaux utilisés dans la composition du liant.

1.2.2 Paramètres variables

Les matériaux utilisés pour la formulation du mortier, la forme de l'objet à imprimer et les paramètres d'impression sont des paramètres variables. Pour la formulation, les variations sont multiples : liants différents (ciment classique, liant composé, ...), types de granulats (sable naturel ou recyclé, ...), rapport Eau/Ciment (E/C), ajout d'adjuvants (superplastifiant, viscosant, ...) etc. Le paramètre clé permettant l'extrudabilité d'un matériau est le diamètre maximal du granulat utilisé. En effet, El Cheikh et al. ont montré que pour éviter tout blocage, le diamètre maximal de granulats sphériques D_{max} doit être inférieur ou égal à D_{buse}/4, pour une buse conique d'ouverture D_{buse} (Cheikh et al., 2017). L'ajout de superplastifiant est souvent nécessaire pour obtenir le comportement rhéologique souhaité et permet de baisser la quantité d'eau ajoutée au mortier tout en conservant une bonne maniabilité, dans le but d'obtenir de meilleures propriétés physiques et mécaniques. Le Tableau I-1 montre les liens existants entre les matériaux utilisés et les paramètres d'impression.

Tableau I-1 : Conditions régissant l'imprimabilité de matériaux et paramètres d'impression	(Bos et al.,
2016)	

Condition	Process parameters
Concrete age (time between mixing and printing)	 The mixing process is not a continuous steady process, but rather a step-wise process in which the mixer fills a reservoir above the pump and mixes additional material once the reservoir level has fallen under a certain threshold. Thus the age of the concrete in the system varies Pressure in the system (varies, see below) Non-continuous printing. Currently, the printer lays continuous filament. However, in order to achieve reasonable versatility, it is imperative the filament stream can be stopped and restarted, so that a printed line can be terminated and continued at another location. Since this introduces a waiting time in the system, this will influence the age of the filament upon leaving the nozzle head Stagnation: in ordinary concrete construction setting is delayed by continuous mixing. However, this not possible in the current 3DCP system
Mix temperature	 Environmental conditions and start temperature of the system Friction in the system, which depends on a range of sub-parameters such as the pump pressure, section dimensions of subsequent parts, hose length, and curves and angles in the system. Using a low- slump concrete increases the sensitivity to this aspect Heat conductivity of the system
Mix internal pressure	 Parameters similar to friction: pump pressure, section dimensions of subsequent parts, hose length, and curves and angles in the system. The no-slump concrete requires a particularly high pump pressure to move through the system
Density of printed material	- Compaction - Pressure (see above) - Linear nozzle speed
Material mix	- Many variants possible
122 12	10 - 10

D'après Wolfs, les paramètres de pilotage de l'imprimante sont à adapter en fonction du comportement du matériau qui peut évoluer au cours d'une impression (R. Wolfs, 2015). La maîtrise de la relation entre l'encre cimentaire, la forme de l'objet à imprimer et les forces appliquées par la superposition des couches est encore à travailler. L'impression 3D pour les

encres cimentaires reste donc une technique gérée de façon assez empirique grâce à des essais et des corrections successives de formulation et de réglages de l'imprimante afin de trouver les paramètres adaptés (type d'imprimante, pression, vitesse d'impression, etc.).

Comme nous venons de le voir, le matériel utilisé a une grande influence sur le comportement des matériaux à l'état frais. Ainsi, le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle l puis à l'échelle chantier peut s'avérer compliqué et a une influence certaine sur le comportement et les propriétés des encres. De plus, le mode d'introduction des matériaux doit être adapté au matériel et prendre en compte le type de système d'impression utilisé (par exemple, certains systèmes ne permettent pas l'incorporation d'une adjuvantation liquide. Il s'agit alors d'utiliser un prémix où seule l'eau est incorporée dans le malaxeur interne du système de pompage).

1.2.3 Notions de rhéologie et propriétés des mortiers à l'état frais

La rhéologie est l'étude de l'écoulement des matériaux et décrit le lien existant entre la contrainte de cisaillement τ (en Pa) et la déformation γ (C. Hu, 1995a). Cette relation est appelée loi de comportement et est exprimée sous la forme d'une équation entre la contrainte τ et la vitesse de cisaillement γ .

Un liquide au repos est considéré comme un ensemble de couches moléculaires parallèles. Lorsque l'une des couches du liquide est soumise à une contrainte tangentielle, elle se déplace par rapport à celle qui lui est sous-jacente. En raison du frottement permanent sur les molécules de la deuxième couche, le mouvement lui est partiellement transmis en même temps que la vitesse de déplacement de la première couche diminue. Cet effet de retard provoqué par la friction interne des molécules de la couche sous-jacente sur celle de la couche supérieure est appelé la viscosité. Cette grandeur est la résistance à l'écoulement d'un système soumis à une contrainte tangentielle τ =F/S. La Figure I-3 présente un matériau emprisonné entre deux plans parallèles de surface S, séparés par une distance dx. Le plan inférieur est fixe tandis que le supérieur est déplacé d'une distance dy à une vitesse constante de norme V₀ (Belmiloud, 2008).



Figure I-3 : Schéma d'un écoulement de type Couette d'un fluide soumis à une contrainte tangentielle (Belmiloud, 2008)

La première couche moléculaire se déplace à la même vitesse que le plan supérieur. Les couches inférieures se déplacent dans la même direction mais avec des vitesses de plus en plus faibles. Il se crée alors un gradient de vitesse entre les deux plans qui est la dérivée temporelle de la déformation de cisaillement $\gamma = dy/dx$ et se présente sous la forme de l'Equation 1 :

$$\dot{\gamma}(x,t) = \frac{dy(x,t)}{dt}$$
 Equation 1

Pour exploiter les rhéogrammes et déterminer les caractéristiques rhéologiques d'un matériau, plusieurs hypothèses sont nécessaires : l'absence de glissement sur les deux surfaces de la géométrie et la présence d'un écoulement laminaire où les couches de fluide glissent les unes sur les autres sans transfert de matière.

Les rhéomètres rotatifs à régime permanent sont les plus utilisés, où un fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces solides, l'une fixe et l'autre en rotation par rapport à son axe (V. H. Nguyen, 2007). En fonction de la forme et du mouvement des surfaces solides, 3 variantes de rhéomètres de type Couette peuvent être distinguées :

- Rhéomètres rotatifs aux cylindres coaxiaux
- Rhéomètres rotatifs à cône-plateau
- Rhéomètres rotatifs à plateau-plateau (ou plan-plan).

Les rhéomètres rotatifs à plateau-plateau présentés dans la Figure I-4 permettent de caractériser les pâtes de ciment imprimables. Leur principe consiste à cisailler l'échantillon entre deux plateaux parallèles coaxiaux de même rayon R et de distance H, dont l'un est fixe et l'autre en rotation avec une vitesse angulaire constante Ω sous l'effet d'un couple de rotation constant correspondant M.



Figure I-4 : Principe du rhéomètre rotatif à plateau-plateau, issu de (V. H. Nguyen, 2007)

L'entrefer, c'est-à-dire la distance entre les deux plateaux où le matériau sera cisaillé, doit être suffisamment large par rapport à la taille des particules les plus grosses pour s'assurer que la suspension puisse être considérée comme un milieu continu dans l'entrefer (V. H. Nguyen, 2007). Lors de l'écoulement laminaire de cisaillement, le fluide se décompose en plusieurs couches parallèles aux plateaux. En théorie, le gradient et la contrainte de cisaillement se définissent tels que :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{H}$$
 Equation 2 et $\tau = \frac{2M}{\pi R^4}$ Equation 3

Avec r la distance radiale à l'axe de révolution.

La courbe obtenue via la loi de comportement est la courbe d'écoulement du matériau et permet de distinguer différents types de comportements.
1.2.3.1 Types de comportements et modèles

Il existe différents types de comportements pour les fluides (C. Hu, 1995b; Nguyen Viet-Hung, 2007) :

 Exclusivement visqueux : l'écoulement se produit dès qu'une contrainte est appliquée.
Ici, la courbe d'écoulement passe par l'origine. Parmi ces fluides on compte ceux de Newton, caractérisés par une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse :

$$\tau = \mu_{abs} * \dot{\gamma}$$
 Equation 4

Avec µ_{abs} la viscosité (en Pa.s).

- Viscoplastique : l'écoulement ne se produit que lorsque la contrainte appliquée dépasse une certaine valeur appelée seuil de cisaillement τ_0 (en Pa). Dans ce cas, la courbe d'écoulement passe par l'ordonnée à l'origine τ_0 . Les fluides de Bingham font partie de cette catégorie, leur loi de comportement s'écrit :

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$$
 Equation 5

Où μ est la viscosité plastique (en Pa.s). Ainsi, les fluides newtoniens sont en fait un cas particulier des fluides binghamiens pour lesquels le seuil de cisaillement est nul. Lorsque τ_0 est non nul, la viscosité absolue est différente de la viscosité plastique et varie avec le gradient de vitesse. Le modèle de Bingham quant à lui est également un cas particulier du modèle de Herschel-Bulkley qui s'écrit :

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$$
 Equation 6

Avec K l'indice de consistance, aussi appelé viscosité de Herschel-Bulkley (en Pa.s) et n l'indice de cisaillement. Pour illustrer cela, la Figure I-5 présente les courbes d'écoulement de fluides ayant différents comportements rhéologiques.



Figure I-5 : Courbes d'écoulement pour différents comportements rhéologiques (V. H. Nguyen, 2007)

- Pour n = 1, c'est le modèle de Bingham. Le fluide a un comportement newtonien s'il est visqueux et binghamiens s'il est viscoplastique.
- Pour n > 1, le fluide a un comportement de type rhéoépaississant. La concavité de la courbe d'écoulement est dirigée vers l'axe des contraintes de cisaillement.
- Pour n < 1, le fluide a un comportement de type rhéofluidifiant. La concavité de la courbe d'écoulement est dirigée vers l'axe des vitesses de cisaillement.

Plusieurs modèles rhéologiques ont ainsi été développés et sont applicables selon les données à disposition et le type de matériau étudié (modèle de Bingham, de Herschel-Bulkley, de Bingham amélioré) menant au développement de nombreuses équations (Roussel, Murata, Sedran, Wallevik...) (Jiao et al., 2017). Cependant dans le domaine des suspensions cimentaires, le comportement rhéologique est le plus souvent caractérisé par les modèles de Bingham et de Herschel-Bulkley.

La pâte de ciment est une suspension colloïdale dans laquelle les particules de ciment sont soumises à des forces d'interaction, attractives ou répulsives (forces de Van der Waals, forces électrostatiques ...) (Yang et al., 1997). Lors de son écoulement, chaque grain de ciment entraîné par l'eau est gêné dans son mouvement par les grains voisins. L'origine du seuil est alors à la fois de type frictionnelle, dominé par le mouvement des grains, colloïdale s'il est dominé par les interactions entre les grains, et hydrodynamique s'il est dominé par le mouvement de l'eau. Au contact de l'eau, le ciment libère des ions, entraînant une augmentation du pH de la solution. Les réactions d'hydratation contribuent au seuil : la nucléation des hydrates à la surface des grains engendre une augmentation des forces entre les particules en créant des ponts C-S-H. Au cours de l'hydratation, ces ponts de C-S-H deviennent plus nombreux et plus rigides et ont un impact sur le seuil d'écoulement de la pâte (Roussel, 2012).

1.2.3.2 La thixotropie

Un matériau est dit thixotrope si, après un temps de repos et quand une contrainte de cisaillement est soudainement appliquée puis gardée constante, la viscosité apparente (qui est le rapport entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement) diminue en fonction du temps d'écoulement. En l'absence de contrainte imposée au matériau lorsqu'il est au repos, il y a restructuration (M. K. Rahman et al., 2014). L'écart de valeur entre les seuils de cisaillement statique (c'est la contrainte de cisaillement minimale nécessaire pour initier l'écoulement) et dynamique (c'est la contrainte de cisaillement minimale nécessaire pour stopper l'écoulement) est dû à la thixotropie : le matériau doit présenter un seuil de cisaillement dynamique faible et un seuil de cisaillement statique élevé pour être imprimable.

La thixotropie présente donc un comportement réversible du matériau, présenté dans la Figure I-6. Ce phénomène est la conséquence d'une déstructuration du matériau lors de son écoulement, impliquant une baisse provisoire de l'énergie des interactions existant entre les particules du mélange, menant à une diminution de la viscosité apparente. Un fluide parfaitement thixotrope retrouve sa viscosité initiale dès lors que la sollicitation cesse.



Figure I-6 : Schéma du comportement thixotrope (H. A. Barnes, 1997)

Il est à noter que l'effet de l'hydratation du ciment donne un caractère irréversible à l'évolution du matériau dans le temps, même si celle-ci se produit lentement au tout début de l'hydratation (également appelé phase dormante). Ainsi, les matériaux cimentaires possèdent des propriétés thixotropes (réversibles) sur un laps de temps assez court. Des études (Billberg, 2003; Ovarlez & Roussel, 2006) ont montré que le seuil de cisaillement statique (contrainte de cisaillement minimale pour qu'un matériau au repos puisse s'écouler) augmente avec le temps au repos (Figure I-7). Roussel et al. (Ovarlez & Roussel, 2006) montrent que l'évolution du seuil de cisaillement peut être considérée comme linéaire durant les 30 premières minutes et définissent le taux de structuration A_{thix} [Pa.s] comme étant la vitesse d'augmentation du seuil de cisaillement du matériau au repos en fonction du temps de repos t tel que :



Figure I-7 : Évolution du seuil de cisaillement au cours du temps pour une pâte de ciment (Roussel et al., 2012)

Quand la cinétique de structuration du matériau s'accélère, le modèle linéaire n'est plus applicable et laisse place à une loi de croissance exponentielle du seuil d'écoulement en fonction du temps. Celle-ci tend vers un modèle linéaire pour les petites périodes de repos, alors que la composante exponentielle sera dominante pour les longues périodes (Perrot et al., 2015).

Cela permet ainsi de caractériser l'accélération de la vitesse d'hydratation au cœur du matériau cimentaire :

$$\tau_0(t) = \tau_{0,0} + A_{thix} * t_c * (e^{\frac{t}{t_c}} - 1)$$
 Equation 8

Avec t_c un temps caractéristique.

La vitesse de structuration du matériau A_{thix} est comprise entre 0 Pa/s pour un matériau classique et 2 Pa/s pour la plupart des matériaux thixotropes (M. K. Rahman et al., 2014). Les mortiers autocompactants sont thixotropes : la viscosité apparente diminue au cours du temps pour une vitesse de cisaillement constante et peut aboutir à une valeur constante. Le modèle simplifié de Roussel permet de classifier ces matériaux en fonction de la vitesse de structuration A_{thix} (Pa/s) par la relation :

$$A_{thix} = \frac{\tau_0}{t}$$
 Equation 9

La vitesse de structuration des mortiers augmente avec la quantité de particules fines et leur surface spécifique. De plus, le rapport E/C joue un rôle car il affecte la distance moyenne entre les particules de ciment et donc leurs interactions mutuelles : A_{thix} augmente lorsque le rapport E/C diminue (M. K. Rahman et al., 2014).

1.2.3.3 Grandeurs rhéologiques et impression 3D

Selon Wangler et al., la thixotropie est l'un des paramètres les plus importants en fabrication additive (Wangler et al., 2016). En effet, la vitesse de structuration représente l'évolution du seuil de cisaillement d'un matériau en fonction du temps et en impression 3D le mortier ne doit pas s'écouler après avoir été déposé, par conséquent l'évolution de ce seuil statique est importante (Reiter et al., 2020). Il est possible de relier la hauteur de mortier imprimé au seuil de cisaillement de la manière suivante (Wangler et al., 2016) :

$$\tau = \frac{\rho g h}{\sqrt{3}} \qquad \qquad Equation \ 10$$

Avec ρ la densité du matériau, h la hauteur d'une couche et g la constante gravitationnelle.

En impression 3D, la valeur du seuil de cisaillement d'un matériau doit être faible au départ afin d'en permettre l'extrusion et le pompage (sinon le matériau est trop ferme). Il doit cependant évoluer au cours du temps et augmenter lors de l'impression afin de pouvoir empiler les couches de mortier les unes sur les autres et permettre ainsi à chaque couche de supporter le poids des couches supérieures. Wangler et al. établissent donc une relation entre les contraintes de cisaillement initiales $\tau_{0,i} = \rho gh/\sqrt{3}$ et finales $\tau_{0,f} = \rho gHm/\sqrt{3}$, avec h la hauteur de la première couche imprimée et H_m la hauteur de l'objet final (Wangler et al., 2016) :

$$\frac{\tau_{0,f}}{\tau_{0,i}} = \frac{H_m}{h}$$
 Equation 11

Le taux de structuration A_{thix} est ensuite introduit afin de tenir compte de la variation du seuil de cisaillement au cours de l'impression, avec le seuil de cisaillement initial négligé :

$$A_{thix} = \frac{\rho g H_m}{t_{(Hm,min)}\sqrt{3}} = \frac{\rho g h}{t_{(h,min)}\sqrt{3}}$$
 Equation 12

Avec $t_{Hm,min}$ le 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 (Figure I-8 et Figure I-9). Ainsi, le seuil de cisaillement doit augmenter très rapidement au cours du temps en fonction de l'épaisseur des couches et de la hauteur de la structure à imprimer.



Figure I-8 : Évolution de la hauteur d'une structure imprimée au cours du temps (Wangler et al., 2016)

En exprimant le temps t_{h,min} selon l'équation :

$$t_{(h,min)} = \frac{\rho g h}{\sqrt{3} * A_{thix}}$$
 Equation 13

On peut définir une vélocité horizontale maximale au-delà de laquelle la vitesse de structuration du matériau ne sera pas assez élevée pour supporter le dépôt d'une couche supplémentaire (Wangler et al., 2016) :

$$V < \frac{\sqrt{3} * L * A_{thix}}{\rho g h}$$
 Equation 14

Avec L la longueur du cordon.



Figure I-9 : Paramètres d'impression (Wangler et al., 2016)

1.2.3.4 Propriétés des encres cimentaires à l'état frais

Marchon et al. (Marchon et al., 2018) proposent de représenter l'évolution du seuil de cisaillement des mortiers imprimables en fonction du temps en lien avec les étapes de l'impression 3D telle que sur la Figure I-10.



Figure I-10 : Évolution du seuil de cisaillement de matériaux imprimables en fonction du temps (Marchon et al., 2018)

L'étape 0 est la période durant laquelle un fort cisaillement est exercé sur le matériau frais lors du mélange, du pompage et de l'extrusion. L'étape 1 est le dépôt du mortier frais. L'étape 2 est la période de transition où le seuil de cisaillement statique augmente avec le temps. S'il est laissé au repos, le mortier frais développe un raidissement grâce à l'effet thixotrope. Cela lui permet notamment de maintenir sa forme sous le poids des couches supplémentaires avant la prise. L'étape 2 représente également le temps d'ouvrabilité où le matériau peut encore facilement être manipulé et mis en forme. Cette fenêtre d'ouvrabilité peut être contrôlée avec des adjuvants. Enfin, l'étape 3 représente l'augmentation soudaine de la limite élastique du mortier : il peut supporter du poids supplémentaire grâce au gain rapide en résistance.

Nous pouvons ajouter que lorsque le mortier se trouve dans le tuyau reliant la pompe à l'imprimante, son écoulement se fait lorsqu'une couche limite se forme à l'interface entre la paroi du tuyau et le cœur du mortier. Constituée des matériaux de la pâte de ciment, cette couche présente un seuil de cisaillement plus faible que l'ensemble du mortier qui lui, peut faire l'objet d'un écoulement type « bouchon » s'il présente un seuil de cisaillement particulièrement élevé (De Schutter & Feys, 2016). Cette couche est également formée lorsque le mortier se trouve dans la buse de l'imprimante où le cisaillement se concentre, tandis que le « bouchon » est soumis à une contrainte de cisaillement quasi-nulle (Perrot et al., 2019). La formation de cette couche limite est donc indispensable à un écoulement non frottant du matériau contre les parois du système d'impression, garantissant ainsi une extrusion sans problèmes.

1.2.3.5 Modes de ruine des structures imprimées

Au cours de l'impression d'une structure verticale et autoportante, les contraintes augmentent de façon monotone en raison du chargement constant du poids. À un moment critique, cela peut conduire à la ruine de l'objet. Il existe deux modes de ruine principaux (voir Figure I-11) : le flambement élastique et l'effondrement plastique (Suiker et al., 2020).



Figure I-11 : Représentation des modes de ruine se produisant en impression 3D : le flambement élastique et l'effondrement plastique (Suiker et al., 2020)

Le flambement élastique qui correspond à une instabilité élastique et se traduit par une déformation dans la direction perpendiculaire à la force appliquée cause la ruine. Il reflète la défaillance causée par une perte de stabilité géométrique. Selon Perrot et al., cette instabilité dépend de la précision de pose des couches et de l'évolution du module élastique avec la durée de repos. Ce mode de rupture est également le plus probable pour une structure de mur courante (hauteur de 2,5m et épaisseur de 30cm) (Perrot et al., 2019). Un mortier présentant un faible module d'Young pourrait se déformer et ainsi mener à la ruine par flambement de la structure imprimée (Reiter et al., 2020). En ajustant les paramètres d'impression tels que le débit de la pompe et/ou la vitesse d'impression, il est possible d'imprimer des couches plus larges et par conséquent limiter la ruine de la structure par flambement. L'impression d'une structure autoporteuse telle qu'un cylindre creux peut également réduire les risques de flambement (Bester et al., 2019).

L'effondrement plastique correspond à la mise en écoulement des premières couches de la structure imprimée lorsque la contrainte maximale atteint la limite de plasticité du matériau. En d'autres termes, ce mode de ruine se produit lorsque la contrainte de cisaillement produite par la charge agissant sur la 1^{ère} couche, charge dépendant de la hauteur de l'élément imprimé dépasse le seuil de cisaillement du matériau (Perrot et al., 2019). Suiker et al. montrent cependant que la déformation de la 2^{nde} couche est plus importante car la première est contrainte par le support d'impression (Suiker et al., 2020). Le temps laissé entre l'impression de deux couches successives peut être augmenté afin de limiter les risques d'effondrement plastique de la structure en laissant le matériau au repos suffisamment longtemps pour se structurer. Cependant cela pourrait mener à une mauvaise adhérence entre les couches au niveau de l'interface et pénaliser les propriétés de la structure (Taleb et al., 2022). Enfin, l'ajout d'un accélérateur de prise pourrait prendre place au niveau de la buse de l'imprimante afin d'obtenir une « prise sur demande » du matériau et ainsi augmenter sa résistance à la déformation (Reiter et al., 2020).

Les paramètres tels que la vitesse d'impression, la forme de l'objet à imprimer, son poids propre, les hétérogénéités dans le matériau, la présence d'imperfections lors de l'impression, etc. conditionnent donc le mode de ruine d'un matériau en cours d'impression (Suiker et al., 2020). Perrot et al. ajoutent que la prédiction des déformations de chaque couche sous chargement est importante pour connaître le nombre exact de couches afin de construire une structure de hauteur fixée, car chaque couche a sa propre rigidité à un temps donné (les couches ayant des temps de repos différents) (Perrot et al., 2019).

1.2.4 Propriétés des mortiers imprimables à l'état durci

Les éléments imprimés en 3D possèdent une caractéristique importante à souligner qu'est l'anisotropie. Un béton mis en place de manière traditionnelle possède un comportement plutôt isotrope, tandis que le comportement à l'état durci des matériaux imprimés peut varier dans les 3 directions de l'espace, leur conférant un comportement orthotrope (Perrot et al., 2019). Ainsi Perrot et Nerella trouvent dans leurs études que pour les tests mécaniques réalisés parallèlement (D2 sur la Figure I-12) et perpendiculairement (D1) aux couches, la résistance en compression pour un test fait parallèlement aux couches est inférieure de 15% à celle mesurée perpendiculairement aux couches. Cette différence varie selon l'adhérence qui existe entre les couches. En effet, plus la qualité d'adhérence est élevée plus le matériau aura un comportement quasi-isotrope (Nerella, 2016; Perrot et al., 2019).

De plus, les couches elles-mêmes peuvent présenter une hétérogénéité de performances en termes de résistances mécaniques. Les couches à la base peuvent donc avoir des performances mécaniques différentes des couches intermédiaires et supérieures (Amziane et al., 2018; Perrot et al., 2019).

D'après Nerella et al. et Paul et al., les résistances en compression et en flexion étaient systématiquement plus faibles dans la direction D3 (Figure I-12), où des fissures peuvent se produire le long des joints faibles dans les échantillons (Nerella & Mechtcherine, 2019; Paul et al., 2017).



Figure I-12 : Application d'une charge de compression sur des objets imprimés selon différentes directions (Paul et al., 2017)

La résistance à la traction dans le sens perpendiculaire à l'impression des couches représente la force d'adhérence entre les couches et dépend de divers paramètres tels que la viscosité du matériau, le délai d'impression entre chaque couche, la zone de contact plus ou moins grand entre les couches successives, etc. (Feng et al., 2015; Paul et al., 2017). Roussel montre qu'il existe un délai critique entre l'impression de couches successives au-dessus duquel l'adhérence est moins bonne, générant ainsi des pertes de résistance mécanique (Roussel & Cussigh, 2007). Cette baisse de résistance s'explique par le retrait non uniforme des couches les plus récentes par rapport aux plus anciennes des échantillons et est d'autant plus grand que le temps laissé entre l'impression de deux couches est grand (Panda et al., 2017; R. J. M. Wolfs et al., 2019). Ce temps critique dépend de la thixotropie du matériau, de l'épaisseur des couches et de la rugosité de l'interface entre les couches. En effet, une couche n'a que peu de temps au repos pour se structurer avant qu'une autre couche n'y soit apposée. Or si la couche inférieure se structure trop rapidement, les deux couches ne se mélangeront pas du tout et une mauvaise

adhérence se créera à l'interface. Cette faible interface peut augmenter localement la porosité et donc la perméabilité aux agressions chimiques (Roussel & Cussigh, 2007). Une mauvaise adhérence des couches entre elles et par conséquent des pertes de performances mécaniques peuvent également être observées lorsqu'un taux de séchage de la surface (par évaporation de l'eau entre l'impression de deux couches successives) est important (Moelich et al., 2022).

Un mortier imprimable durci doit également avoir de bonnes propriétés quant à la durabilité. Les mortiers et bétons présentent moins de retrait qu'une pâte de ciment pure car le squelette granulaire qui les compose a pour fonction de résister à la contraction volumique de la pâte. Cela justifie notamment le fait que les bétons à ultra-hautes performances, dont la teneur en ciment est très élevée et le D max des granulats très petit, sont soumis à un plus grand retrait que les bétons ordinaires (Aïtcin et al., 1998). Les encres cimentaires étant de composition similaire à celle des bétons hautes performances, la question du retrait et du développement de fissuration sur les mortiers imprimables est à étudier. Ce sujet sera plus largement développé dans la partie suivante de la bibliographie.

1.2.5 Tests de caractérisation des encres

1.2.5.1 Essais de caractérisation à l'état frais

De nos jours, il n'existe pas de test normé permettant de mesurer la pompabilité et la constructibilité d'un matériau. Les propriétés rhéologiques sont déterminées avec des rhéomètres qui permettent de caractériser la viscosité, la courbe d'écoulement et les grandeurs rhéologiques du matériau telles que le seuil d'écoulement (Estellé et al., 2013; Ma & Wang, 2017; Ngo et al., 2011). L'inconvénient d'une telle méthode est qu'elle est difficile à réaliser, coûteuse et uniquement réservée à des mesures de laboratoire. Dans cette étude, nous avons choisi de n'utiliser que des essais de caractérisation simples et rapides à mettre en place ainsi que peu coûteux pour une application industrielle. Par conséquent, la présentation des essais suivants n'est pas exhaustive et ne détaille que les essais réalisés durant la thèse. Les essais à l'échelle laboratoire sont réalisés à partir de petites gâchées afin d'économiser des matériaux mais aussi du temps et sont simples à mettre en place.

L'un des essais permettant d'évaluer l'imprimabilité du mortier est le test au pistolet muni d'une buse, permettant de reproduire à l'échelle laboratoire l'impression manuelle d'un mortier (Khalil, 2018). Les caractères extrudabilité et constructibilité sont ainsi appréciés. Il existe également d'autres dispositifs permettant d'évaluer le caractère imprimable des matériaux, tels que l'utilisation d'une seringue pour les pâtes de ciment ou encore de mini imprimantes 3D installées sur portique, des extrudeuses à vis sans fin ou à piston (Hambach et al., 2019; Ma et al., 2018; Nerella & Mechtcherine, 2019; Perrot et al., 2009).

Différents problèmes peuvent être observés :

- Problème d'extrusion : matériau trop ferme ne sortant pas de la buse créant alors des blocages, ou trop fluide (matériau qui sort seul, sans pression exercée). Cela peut être dû à une distribution granulaire déficiente ou à un E/C non adapté (trop élevé rendant le mortier trop fluide ou inversement) (Tay et al., 2019).
- Problème de défaillance du matériau : le poids des couches entraîne des contraintes supérieures au seuil d'écoulement. Ceci peut se produire lorsque le dépôt des couches

est plus rapide que la vitesse de structuration du matériau (laquelle peut être augmentée par un accélérateur de prise) (Tay et al., 2019).

L'essai au pistolet réalisé à l'échelle laboratoire est très simple d'utilisation mais il présente cependant des limites car ce dernier reste subjectif. En effet, il est difficile d'apprécier l'aspect et la fluidité d'un mortier à l'œil nu et au toucher : d'autres essais sont à mener en parallèle (Khalil, 2018).

L'essai au scissomètre (ou « vane test ») permet également d'évaluer le caractère constructible d'un mortier. Le principe consiste à mesurer le couple exercé lorsqu'une lame en forme de croix tourne à l'intérieur d'un échantillon de mortier frais. Il est alors possible de calculer la contrainte de cisaillement exercée (Bauer et al., 2007; Esnault et al., 2018; Lediga & Kruger, 2017; Omran et al., 2011). Cet essai permet d'évaluer l'évolution du seuil de cisaillement du matériau au cours du temps, à laquelle la constructibilité est reliée (la constructibilité d'une encre n'est pas une grandeur mesurable). Cette caractéristique peut aussi être estimée via des essais de pénétrométrie tels que l'essai au fall cône qui repose sur le principe de mesure d'enfoncement d'un cône dans le matériau laissé au repos. En suivant l'évolution de la pénétration du cône lors du changement des caractéristiques rhéologiques du matériau, on peut ensuite apprécier l'évolution du seuil de cisaillement au cours du temps et estimer le caractère constructible du matériau à travers sa vitesse de structuration A_{thix} (Baz et al., 2022). La relation entre la profondeur de pénétration du cône et le seuil de cisaillement est :

$$\tau_0 = \frac{F\cos^2\theta}{\pi h^2 \tan\theta} \qquad \qquad Equation 15$$

Avec :

 τ_0 : le seuil de cisaillement (Pa) ; F : la force générée par la masse totale du cône (N) avec F = masse du cône*9,81 ; h : la profondeur de pénétration du cône (mm) ; θ : l'angle du cône (degrés).

Une autre méthode utilisée pour évaluer le A_{thix} d'un matériau dans des conditions quasistatiques est la rhéométrie rotative. L'essai à vitesse de cisaillement constante peut être employé pour évaluer l'évolution du seuil de cisaillement du matériau : une faible vitesse de cisaillement constante est appliquée au matériau à différents âges et permet d'obtenir la vitesse de structuration d'un matériau (Ivanova & Mechtcherine, 2020).

L'essai d'étalement à la table à chocs sera également mis en place. La valeur obtenue est l'étalement du matériau quand 15 coups lui sont appliqués (Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie - Partie 3 : Détermination de la consistance du mortier frais (avec une table à secousses). NF EN 1015-3, 2007). La valeur obtenue donne une idée de la fluidité du matériau (Ma & Wang, 2017) et sera utilisé dans le cadre de cette étude pour conférer aux différents mortiers une maniabilité initiale identique.

Tay et al. proposent de mesurer l'affaissement (hauteur du matériau lorsque le moule est enlevé (Tay et al., 2019)) et l'étalement après 25 chocs d'un matériau (test défini comme le plus adapté par Papachristoforou et al. (Papachristoforou et al., 2018)). Cette valeur d'étalement a été notée comme étant proportionnelle au seuil de cisaillement dynamique (Roussel, 2006b) et pourrait ainsi permettre d'utiliser un essai simple qu'est la mesure d'étalement d'un mortier plutôt que la réalisation d'essais plus complexes utilisant des rhéomètres.

Afin de connaître le comportement de la structure du mortier, c'est-à-dire les relations contrainte-déformation au jeune âge, des essais de compression peuvent être réalisés. Des paramètres clés doivent être abordés tels que la taille de l'échantillon représentatif, le rapport chargement/déplacement, la préparation de l'échantillon et le dispositif de mesure (Casagrande et al., 2020). À titre d'exemple, Perrot et al. ont simulé le chargement progressif (voir Figure I-13) caractéristique d'une construction couche par couche sur un échantillon cylindrique (hauteur de 35mm et diamètre de 60 mm) en appliquant des incréments de charge de 1,5N (correspondant au poids d'une couche) (Perrot et al., 2016).



Figure I-13 : Représentation du test à chargement incrémental (Kazemian et al., 2017)

1.2.5.2 Essais de caractérisation à l'état durci

Dans cette étude, parmi les objectifs fixés se trouvent la volonté d'évaluer l'influence des additions minérales sur les performances mécaniques et la durabilité des mortiers imprimables formulés. Pour ce faire, quatre essais ont été retenus : le suivi de l'évolution de la porosité du matériau par porosimétrie mercure et par porosimétrie à l'eau ; la mesure des résistances mécaniques et le suivi des différents types de retrait.

Le suivi de l'évolution de la porosité du matériau par porosimétrie mercure est un indicateur de la durabilité d'un matériau dans le temps. En stoppant l'hydratation des échantillons à différentes échéances, on peut ensuite obtenir une valeur de porosité accessible au mercure du matériau mais aussi avoir accès à la distribution de taille des pores. Ainsi, on peut voir si l'ajout de telle ou telle addition minérale a tendance à augmenter ou diminuer la taille moyenne des pores et la porosité du matériau. Cela permet ensuite de donner une indication de la capacité d'un mortier à être durable. Par exemple, un mortier dont la porosité est diminuée présentera une perméabilité plus faible et donc une capacité à résister aux agressions chimiques plus importante (Metha, 1986). Les essais de porosimétrie à l'eau quant à eux sont généralement basés sur la norme NF P18-459 et permettent d'obtenir une valeur de porosité plus représentative puisque l'eau pénètre dans des pores très fins, là où le mercure ne peut rentrer. La Figure I-14 fait le lien entre la porosité d'un béton, sa résistance en compression et sa perméabilité.



Figure I-14 : Relation entre la résistance, la perméabilité et la porosité d'un béton (Metha, 1986)

L'évaluation des résistances mécaniques en flexion et en compression selon la norme NF-EN 196-1 (Méthodes d'essai des ciments – Partie 1 : Détermination des résistances NF-EN 196-1, 2016) permet d'apprécier l'impact d'une addition minérale sur les performances mécaniques d'un mortier imprimable. De plus, il est ainsi possible de voir si la mise en place du matériau exerce une influence sur les résistances obtenues. Dans son étude, Khalil a constaté que les résistances en compression diffèrent généralement quelque peu pour un matériau imprimé au pistolet et un matériau mis en place traditionnellement (Khalil, 2018). Cet écart permet d'apprécier l'influence de la superposition des couches, et donc du process, sur les propriétés mécaniques des éprouvettes réalisées. Une baisse d'environ 10% de la résistance mécanique en compression pour un mortier imprimé par rapport à un mortier moulé a été observée. Cette diminution peut provenir du procédé d'impression lui-même qui induirait une porosité supplémentaire dans les échantillons, en comparaison avec des matériaux non imprimés compactés. L'auteur a également pu remarquer des vides additionnels dus au dépôt des couches successives (Khalil, 2018). Dans cette étude, les échantillons ont été imprimés manuellement dans des moules 40*40*160 mm³.

Enfin, la mesure et le suivi des différents types de retrait au cours du temps permet d'évaluer l'influence positive ou négative d'une addition minérale sur la capacité d'un matériau à se rétracter et donc, potentiellement, à fissurer. Ces notions seront présentées de manière plus détaillées dans le chapitre 2.

1.3 Influence des adjuvants sur le comportement rhéologique des mortiers

1.3.1 Les superplastifiants

Le superplastifiant (noté SP) est un polymère dispersant faisant partie des adjuvants dits hauts réducteurs d'eau, généralement utilisés pour modifier l'ouvrabilité d'un béton ou mortier. Leur pouvoir réducteur d'eau est très important, pouvant aller jusqu'à 30% de réduction des besoins en eau (Hot, 2013). Utilisés à faibles dosages (< 5% de la masse de ciment), les superplastifiants permettent d'améliorer certaines caractéristiques du matériau (Aitcin et al.,

1994). Par exemple, pour un rapport E/C plus faible l'ajout de SP permet de conserver une bonne ouvrabilité et des performances mécaniques adéquates (Collepardi, 1998; Hanehara & Yamada, 2008). La résistance et la durabilité d'un matériau peuvent également être améliorées en diminuant la quantité d'eau initialement requise et, par conséquent, la porosité et la perméabilité. La Figure I-15 présente les différentes conséquences de l'ajout de superplastifiant à un béton en l'utilisant soit en tant que plastifiant, soit en tant que réducteur d'eau.



Figure I-15 : Différentes manières d'utiliser les superplastifiants (Nkinamubanzi et al., 2016)

On distingue 4 familles principales de superplastifiants (Hot, 2013) :

- Les lignosulfonates (LS). Ce sont les premiers polymères dispersants à avoir été introduits dans un béton comme plastifiants ou réducteurs d'eau. Leurs effets principaux sont de réduire la quantité d'eau nécessaire et/ou d'améliorer la maniabilité. Ils possèdent toutefois des effets secondaires marqués, notamment en entrainant un retard de prise et une augmentation la teneur en air du matériau. Les LS sont de larges macromolécules branchées et formées d'unités de phénylpropane connectées de façon irrégulière par des liaisons éther ou carbone. De par leur origine naturelle, leur composition peut largement varier ce qui explique leur faible performance.
- Les polynaphtalènes sulfonates (PNS). Ils sont largement utilisés de nos jours et sont plus efficaces que les LS, permettant une plus forte réduction d'eau. Ce sont des polymères linéaires constitués d'un même motif répété et composé d'un groupement naphtalène sur lequel est greffée une fonction sulfonate. De nombreuses incompatibilités ont été relevées car leur efficacité dépend de la nature du ciment utilisé (Fernon et al., 1997; Prince et al., 2002).
- Les polymélamines sulfonates (PMS). Comme les PNS, ils sont constitués de la répétition d'une même unité composée d'une molécule de mélamine sulfonée. Leur efficacité pour réduire le rapport E/C est comparable à celle des PNS mais permettent de meilleurs résistances au jeune âge car ne retardent que très peu la prise.
- Les polycarboxylates (PC). Ces copolymères « peignes » sont les plus récents du marché et possèdent une chaîne principale anionique formée de groupes carboxyles sur laquelle sont greffées des chaînes latérales d'oxyde de polyéthylène orientées dans la même direction. Les groupes carboxyles gouvernent l'adsorption du polymère sur

les particules de ciments alors que les chaînes latérales non ioniques restent en mouvement dans le fluide interstitiel. L'effet dispersant des PC est ainsi dominé par la répulsion stérique causée par le mouvement des chaînes latérales dans le fluide interstitiel. Ce type de superplastifiant est principalement utilisé pour sa grande capacité à réduire la quantité d'eau et à rallonger le temps d'ouvrabilité des matériaux. Il a aussi permis de développer des bétons à hautes et ultra hautes performances et des bétons autoplaçants (Hamada et al., 2000). La composition des PCs peut être très largement modifiée (par exemple la chimie de la chaîne principale, le nombre de chaînes latérales, etc.), permettant ainsi d'adapter leurs propriétés et leur efficacité à une application spécifique (Janowska-Renkas, 2013; C. Z. Li et al., 2005; Winnefeld et al., 2007).

Les mécanismes d'action des superplastifiants mettent en jeu deux types de forces :

- Les forces électrostatiques. La solution interstitielle est très concentrée en ions calcium qui s'adsorbent sur les C-S-H, menant à des grains de ciment chargés positivement (Jönsson et al., 2004; Nägele, 1985; Viallis-Terrisse et al., 2001). Les superplastifiants quant à eux sont des polymères anioniques négativement chargés. Ainsi, ils peuvent s'adsorber sur les grains de ciment par simple attraction électrostatique et modifient les propriétés de surface et le potentiel de surface de ces grains, entraînant alors une répulsion électrostatique plus forte entre les particules de ciment (Ramachandran et al., 1998).
- Les forces stériques. Quand des SP de type PC sont utilisés, des forces de répulsion stérique apparaissent. Les polymères adsorbés forment une couche à la surface des grains de ciment dont la conformation évolue sans cesse (Hot, 2013). Le contact de ces couches a pour conséquence de limiter la liberté de mouvement des chaînes de polymères. Ces dernières interagissent et contrôlent la distance entre les grains. Des forces de répulsion sont ainsi créées et entrainent la défloculation des grains et par conséquent une stabilisation de la suspension. L'eau est un bon solvant pour les SP et favorise les interactions solvant/polymère pour empêcher les chaînes de s'attirer mutuellement et de provoquer la floculation des grains (Hot, 2013).

Ainsi, il est possible de voir que le rôle dispersant des SP est dû à des forces électrostatiques et stériques dont l'intensité dépend du type de polymère. Cela est possible grâce à l'adsorption de ces polymères sur les grains de ciment (Lange et al., 2012).

Pour résumer, les SP sont des dispersants dont les molécules s'adsorbent à la surface des fines (particules de ciment et additions minérales), entraînant la baisse de l'attraction entre particules. Cela a pour conséquence l'augmentation de la fluidité du matériau (Lu et al., 2019; Marchon et al., 2018; M. K. Rahman et al., 2014). Les SP tendent à briser les flocs de particules créés au début de l'hydratation et à empêcher leur formation par la suite. Puisqu'il y a moins d'agrégats irréguliers et que la fraction volumique apparente de la solution est plus élevée, la viscosité plastique diminue (Khayat & Yahia, 1997; Sonebi, 2006). La Figure I-16 résume les effets généraux des SP.



Figure I-16 : Effets du dosage en superplastifiant sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment (Sharman, 2013)

Le caractère réducteur d'eau d'un superplastifiant peut aussi être utilisé pour compenser un manque de résistance au jeune âge lorsque des additions minérales ne réagissent pas aussi vite avec l'eau que le ciment, dans des matériaux où ce dernier est partiellement substitué (Nkinamubanzi et al., 2016).

Le caractère fluidifiant du superplastifiant peut également avoir pour effet de diminuer le seuil de cisaillement et la viscosité plastique du matériau pour un dosage optimal (Nkinamubanzi et al., 2016). En effet, s'il est surdosé le superplastifiant a des effets indésirables pouvant entraîner la ségrégation du matériau. Sous-dosé, il n'a que peu d'effet sur la rhéologie. Lu et al. (Lu et al., 2019) observent aussi que son effet dépend de la quantité d'eau de la formulation : pour un E/C élevé, il n'y a pas de différence entre les différents types de SP utilisés. En revanche, pour un E/C bas (dans cette étude 0,20) il existe des différences entre les SP. Comme expliqué dans les paragraphes précédents, certains peuvent diminuer l'attraction des particules par répulsion électrostatique ou par encombrement stérique. Ainsi, le SP influe sur la vitesse d'hydratation du ciment avec un effet retardateur sur la prise plus ou moins important selon la nature des molécules (Jiao et al., 2017; Marchon et al., 2018; Nkinamubanzi et al., 2016).

De plus, l'efficacité du superplastifiant dépend de la capacité d'adsorption des molécules de SP sur les particules de ciment et de la force répulsive développée par les molécules adsorbées (Jiao et al., 2017). Lorsque la quantité de SP augmente, la distance de pontage entre les particules augmente grâce au pouvoir dispersant de l'adjuvant : les propriétés rhéologiques du mortier sont améliorées.

Baz et al. étudient l'influence d'un superplastifiant sur le caractère constructible de mortiers imprimables, estimé à partir de leur vitesse de structuration A_{thix} (Baz et al., 2022). Ils montrent notamment que la vitesse de structuration d'un mortier diminue de façon linéaire avec l'augmentation de la quantité de SP dans le mélange. Khalil montre également que le seuil de cisaillement du mortier diminue au cours des 25 premières minutes quand le dosage en superplastifiant du mélange augmente (Khalil, 2018). Selon Baz et al., cette diminution du A_{thix} quand la quantité de SP augmente est due à l'augmentation de la défloculation et de la

dispersion des grains de ciment dans le mortier, rendant plus difficile la production de ponts C-S-H que pour des matériaux sans SP, pour une durée donnée (Baz et al., 2022).

1.3.2 Les agents modificateurs de viscosité

Les agents modificateurs de viscosité (notés VMA), aussi appelés viscosants ou agents colloïdaux, sont des agents floculants qui agissent sur la viscosité du milieu pour augmenter la consistance du mélange et stabiliser les pâtes cimentaires (Sharman, 2013). Ils sont de nature organique ou inorganique. Les VMA sont très nombreux mais parfois peu efficaces à pH élevé. La solution interstitielle d'un béton est basique car très riche en chaux et en alcalins, pouvant causer la précipitation ou le repliement des polymères, réduisant ainsi leur efficacité. Les produits les plus couramment utilisés sont :

- Les gommes telles que la gomme de Welan et le Diutan. Ces produits sont issus de la fermentation de sucres par des bactéries.
- Les éthers de cellulose : il en existe de nombreux types.
- Les éthers d'amidon. Ils sont utilisés pour augmenter la résistance à la déformation avant prise des mortiers. Dans les bétons autoplaçants, ils permettent aussi de réduire le ressuage et la ségrégation.

Ainsi, les VMA offrent une plus grande cohésion et une bonne uniformité au mélange (Jiao et al., 2017). Ils peuvent augmenter la résistance du matériau, sa viscosité plastique et son seuil de cisaillement statique (Grabiec, 2012; Lu et al., 2019; Marchon et al., 2018). Cela est possible grâce à la capacité du VMA à s'adsorber simultanément sur plusieurs particules de ciment et les ponter (uniquement possible pour les VMA à haut poids moléculaire). En effet, les chaînes de polymères s'enchevêtrent et créent des liaisons de Van der Waals entre les particules. Ces ponts bloquent alors les molécules d'eau du mélange, conduisant à l'augmentation de la viscosité. La stabilité de la pâte au repos est améliorée (Saric-Coric et al., 2003). Cette augmentation de la cohésion entre les différents composants de la pâte cimentaire permet d'éviter la ségrégation, ce qui est largement utilisé dans la formulation de bétons autoplaçants (Benaicha et al., 2015). La Figure I-17 résume les effets principaux de l'ajout d'un VMA dans une matrice cimentaire.



Figure I-17 : Effets du dosage en VMA sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment (Sharman, 2013)

Un VMA peut augmenter le comportement thixotrope des mortiers en introduisant généralement dans le mélange de petites particules fortement soumises aux effets colloïdaux. Par exemple, le polyacrylamide permet de limiter les déformations du matériau sous son propre poids (Jiao et al., 2017; Marchon et al., 2018). De plus, l'ajout d'un accélérateur en combinaison à un VMA permet d'augmenter fortement la vitesse de structuration du matériau (M. K. Rahman et al., 2014).

Yun et al. observent que le VMA à base d'hydroxypropylméthylcellulose diminue l'aptitude au pompage du mortier (Yun et al., 2015).

Assaad et al. trouvent que l'ajout de VMA dans un mélange cimentaire augmente de façon significative la thixotropie d'un mortier très fluide (Assaad et al., 2003).

Brumaud et al. montrent que le seuil de cisaillement du matériau augmente quand la quantité de VMA augmente car le nombre de grains de pontage augmente (Brumaud et al., 2014).

Khayat propose d'utiliser un superplastifiant en combinaison avec le VMA afin d'améliorer les propriétés mécaniques et rhéologiques du matériau, en prenant garde à la composition du SP car des incompatibilités ont été remarquées (Khayat, 1991, 1995).

Enfin, Prakash et al. montrent qu'un SP contenant de l'éther polycarboxylique combiné à un VMA (par exemple de la gomme welan), donne d'excellentes propriétés thixotropes au matériau (Prakash & Santhanam, 2006).

Concernant l'influence des VMAs sur les mortiers imprimables, Baz et al. montrent qu'une augmentation de la vitesse de structuration est observée lorsque le dosage en VMA augmente jusqu'à 0,3% de la masse de ciment (Baz et al., 2022). Le même effet du VMA sur le seuil de cisaillement a été trouvé dans d'autres études (Y. Chen et al., 2019; Daukšys & Klovas, 2018; V.-H. Nguyen et al., 2011; Rahul et al., 2018).

De façon générale, l'effet obtenu varie en fonction de la nature du VMA. On peut par exemple citer le fait que les gommes jouent à la fois sur la viscosité et le seuil de cisaillement tandis que d'autres types de VMA agissent principalement sur la viscosité (Sharman, 2013). Dans la pratique, il faudra augmenter la quantité de SP si l'on souhaite limiter la perte de fluidité engendrée par l'utilisation de VMA. L'équilibre des dosages permettra d'obtenir la maniabilité souhaitée tout en assurant la stabilité du matériau.

1.3.3 Adjuvantation et impression 3D

Pour finir, un récapitulatif issu de l'étude de Marchon et al. est présenté dans le Tableau I-2)**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (Marchon et al., 2018). Il présente, en lien avec la Figure I-18, les propriétés du mortier nécessaires selon l'étape d'impression concernée et les adjuvants pouvant satisfaire ces besoins.

Étape	Propriétés du mortier	Type d'adjuvant	Besoin visé
0 : pompage et	Grande fluidité	SP (PCE)	Dispersion
extrusion	Stabilité	VMA	Rétention d'eau
1 : dépôt	Rapide structuration pour maintenir sa forme et son poids	VMA	FloculationdesparticulesFluiditépendantl'extrusionpuisstructuration au repos
2 : raidissement du matériau au repos après dépôt	Contrôle du temps d'ouvrabilité	Air entraîné SP (PCE)	Comportement rhéofluidifiant pendant l'extrusion puis structuration au repos
3 : gain rapide en résistance	Prise	Portlandite SP (PCE) Accélérateur	Améliorationdesréactions chimiquesFormationdeshydratesdéveloppementdenouvelles surfaces
Maturation	Durcissement	Granulats légers saturés Agents réducteurs de retrait	Limitation de la perte d'eau précoce Minimisation des fissurations dues au retrait plastique

Tableau I-2 : Récapitulatif des besoins concernant les propriétés du matériau selon l'étape du processus d'impression et les adjuvants satisfaisant ces besoins, adapté de (Marchon et al., 2018)

La Figure I-18 présente des rhéogrammes établis par Wallevik pour chaque mortier frais afin de trouver les proportions de chaque adjuvant pour ses formulations. Cela permet d'optimiser les différents composants du mélange (O. H. Wallevik, 1983a).



Figure I-18 : Effet de plusieurs paramètres variables sur la rhéologie d'un mortier classique (O. H. Wallevik, 1983b)

Selon le type d'adjuvant utilisé et sa nature, des comportements rhéologiques totalement différents peuvent être obtenus, qu'il soit utilisé seul ou en combinaison. De même, les additions minérales incorporées au mélange en vue de substituer partiellement le ciment jouent elles aussi un rôle important sur les propriétés rhéologiques du mortier.

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre de revue bibliographique a permis de présenter l'impression 3D et la place de cette technologie dans le domaine de la construction. Les encres cimentaires doivent répondre à un cahier des charges strict puisque les mortiers doivent posséder un comportement évoluant très rapidement au cours du temps. En effet, pour qu'un mortier soit considéré comme imprimable il doit être pompable, extrudable et constructible. Pour conférer ces propriétés à un matériau, il est possible d'ajouter et d'ajuster les quantités d'adjuvants tels que les superplastifiants et les agents modificateurs de viscosité.

Le comportement des encres cimentaires est généralement caractérisé par le modèle de Bingham. Les notions de rhéologie présentées dans ce chapitre ont mené à la description de la thixotropie, caractéristique importante que doit posséder un matériau pour être imprimable. Cette notion traduit l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps lorsque le mortier est laissé au repos, et représente la capacité de ce dernier à se restructurer au cours du temps après avoir été cisaillé. En première approximation, et pour des temps de repos assez courts, la variation du seuil de cisaillement en fonction du temps peut être considérée comme linéaire, la pente de cette relation (notée Athix) étant alors considérée comme la vitesse de structuration du matériau (Roussel). Les rhéomètres (à géométrie plan-plan par exemple) permettent de déterminer cette valeur de Athix pour une pâte de ciment donnée, mais ce sont des matériels très coûteux et leur utilisation au quotidien pour la formulation d'une encre n'est pas aisée. Par ailleurs, la valeur de l'entrefer doit être suffisamment grande par rapport à la taille maximale des grains et les géométries courantes ne sont pas adaptées à l'étude des mortiers. Par conséquent, les essais tels que le pénétromètre au fall cône et le cisaillement au scissomètre ont été présentés. Ces essais simples, peu coûteux et rapides à mettre en place seront utilisés dans la suite de cette étude.

L'essai d'extrudabilité au pistolet a également été présenté et permet d'obtenir le temps d'ouvrabilité d'un matériau, tandis que l'essai d'étalement à la table à chocs donne une appréciation de la maniabilité.

Lors des essais d'impression 3D, deux modes de ruine de la structure peuvent se présenter : le flambement élastique et l'effondrement plastique. Ces derniers dépendent des propriétés intrinsèques du matériau mais également des paramètres d'impression utilisés ou encore de la forme de l'élément à imprimer.

Les matériaux imprimés possèdent des propriétés mécaniques différentes dans les 3 dimensions de l'espace. Ces performances peuvent être affaiblies à cause de l'interface qui se crée entre deux couches successives, laquelle peut être plus ou moins faible selon le temps laissé entre l'impression de deux couches successives et le séchage que subissent les couches imprimées. L'étude des performances mécaniques des matériaux imprimés est donc importante, ainsi que leur durabilité. Dans cette étude, l'évaluation du retrait et de la porosité par porosimétrie au mercure et à l'eau permettront de caractériser en partie cet aspect qu'est la durabilité.

Enfin, l'influence de l'adjuvantation sur les propriétés des encres à l'état frais a été mise en avant. Ainsi, l'effet des superplastifiants dépend de leur nature mais de façon générale ces adjuvants sont des fluidifiants entraînant la baisse de la viscosité plastique d'un mortier et de son seuil de cisaillement. Par conséquent, plus la quantité de SP d'un mélange augmente, plus la vitesse de structuration de ce matériau diminuera. Le même effet se produit mais de façon encore plus marquée lorsque la quantité d'eau, exprimée à travers le rapport E/L, augmente. Les agents de viscosité sont généralement utilisés pour améliorer la cohésion des matériaux. Selon le type de VMA ajouté à un mélange, le mortier voit sa viscosité plastique et son seuil de cisaillement statique augmenter. Par conséquent, l'ajout de VMA est bénéfique pour améliorer la vitesse de structuration d'un matériau.

Le chapitre suivant tend à expliquer le processus d'hydratation du ciment ainsi que les différents types de retrait et les protocoles de mesure existant pour les caractériser.

Chapitre 2 | Hydratation du ciment et retrait

Ce second chapitre a pour but de présenter les phénomènes ayant lieu durant l'hydratation du ciment Portland. Son mécanisme et les réactions qui la régissent seront dans un premier temps présentés. Le liant des encres cimentaires est le plus souvent à base de ciment à hautes performances. Par conséquent, à ce jour les mortiers imprimables sont souvent sujets au problème de retrait et de fissuration du fait de leur composition très chargée en ciment et dont le squelette granulaire est relativement fin. Il semble donc inévitable de traiter cette question lorsque l'on souhaite développer des mortiers imprimables durables. Cette partie vise à expliquer ce qu'est le retrait, les différents types qui existent, mais également à présenter diverses méthodes qui permettent de le mesurer. Enfin, un balayage de moyens existants pour limiter la fissuration des matériaux cimentaires sera réalisé.

2.1 Rappels sur l'hydratation du ciment

Afin de comprendre les mécanismes du retrait, problématique qui nous intéresse dans cette étude, il est important de bien cerner les différentes réactions intervenant dans l'hydratation du ciment. Cette dernière est constituée de plusieurs réactions chimiques ayant lieu lors du contact entre le ciment et l'eau. La première conséquence est alors la formation d'une pâte de ciment hydraté cohésive qui confère au mortier sa résistance (Aïtcin et al., 1998).

2.1.1 Composition d'un ciment portland ordinaire

Le ciment Portland est un matériau multiphasique dont la composition est variable. Les notations cimentières (Aïtcin et al., 1998; Garcia-Boivin, 1999) utilisées sont telles que :

- C représente la chaux CaO,
- \blacktriangleright S est pour la silice SiO₂,
- ➢ A représente l'alumine Al₂O₃,
- ▶ F est pour l'oxyde ferrique Fe₂O₃,
- M représente la magnésie MgO,
- > \overline{S} est pour l'anhydride sulfurique SO₃,
- ➢ K représente l'oxyde de potassium K₂O,
- > N est pour l'oxyde de sodium Na_2O .

Le ciment Portland est composé d'au moins 95% de clinker, composé de différentes phases minérales qui sont le silicate tricalcique ou alite (C₃S, de 50 à 65%), le silicate bicalcique ou bélite (C₂S, de 15 à 20%), l'aluminate tricalcique ou célite (C₃A, de 5 à 15%) et l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF, de 5 à 10%). Des constituants mineurs tels que les sulfates sodique ou potassique s'ajoutent à cette liste. Afin d'éviter une prise trop rapide du C₃A, du gypse (ou une autre source de SO₃) est ajouté au mélange. Le ciment contient également des impuretés et composés mineurs qui sont la chaux libre, de la silice et de la magnésie, dont l'influence n'est pas toujours négligeable. Les grains de ciment sont principalement constitués de cristaux d'alite et de bélite insérés dans une matrice de phases interstitielles C₃A et C₄AF (Aïtcin et al., 1998).

2.1.2 Mode d'hydratation d'un ciment portland

L'hydratation du ciment Portland est un ensemble de réactions irréversibles et exothermiques, régissant le passage d'un matériau en suspension à un solide poreux, grâce à la prise (Jaouadi, 2008). Durant cette hydratation, le volume d'eau du matériau diminue, soit :

- Majoritairement par séchage si l'hygrométrie de l'environnement extérieur est faible et que la porosité du matériau est suffisamment ouverte,
- Uniquement à cause des réactions d'hydratation qui consomment l'eau si le matériau est maintenu en conditions scellées.

Toute l'eau excédentaire qui ne participe pas aux réactions d'hydratation va créer de la porosité dans la matrice cimentaire.

La chute de l'humidité interne conduit à la formation de contraintes dans le matériau, en parallèle avec le développement de la résistance mécanique du mortier au jeune âge. Cette dernière n'étant pas assez importante pour contrecarrer les contraintes créées, des déformations de retrait apparaissent, pouvant entraîner une fissuration.

L'hydratation du ciment n'est jamais totale car l'hydratation des gros grains mène à la formation d'une couche d'hydrates très dense en surface, ce qui empêche l'intérieur du grain de s'hydrater (Zingg, 2013). Cependant, il faut que la quantité d'eau ajoutée soit suffisante afin de déclencher les réactions chimiques. L'hydratation commence dès que les grains anhydres de ciment entrent en contact avec l'eau pour se dissoudre en ions calcium, aluminate, silicium et alcalins, faisant augmenter le pH de la suspension. La Figure I-19 présente une courbe de calorimétrie isotherme et la Figure I-20 illustre le mécanisme d'hydratation d'un ciment modèle. La phase 1 est enclenchée et correspond à la dissolution rapide et exothermique des grains anhydres. La réaction de C₃S commence mais avec un taux de réaction plus faible que celui de C₃A. S'en suit la deuxième phase, appelée phase d'induction ou encore phase dormante, durant laquelle le dégagement de chaleur est faible (Jaouadi, 2008).



Figure I-19 : Évolution de la chaleur et du degré d'hydratation du ciment Portland (Jaouadi, 2008)



Figure I-20 : Représentation schématique du mécanisme d'hydratation du ciment : dissolution (D), nucléation (N), croissance (G) (Marchon et al., 2018)

Vient ensuite la période d'accélération (phase 3 sur la Figure I-19), où l'hydratation de C_2S et C_3S mène à la formation du silicate de calcium hydraté, noté C-S-H et à la formation de chaux hydratée $Ca(OH)_2$ nommée portlandite. Les C-S-H possèdent une structure en feuillets cohésive et sont responsables des propriétés liantes du ciment ainsi que de la résistance du mortier. Cette dernière augmente avant de se stabiliser. La formation des C-S-H a lieu après une période d'induction et engendre la prise générale du matériau. Le C_3A quant à lui se transforme en ettringite (AFt) lorsqu'il est en présence de sulfate de calcium et d'eau.

C'est durant cette phase d'accélération que la réaction est maximale et que la prise du matériau se produit.

Durant la période suivante de décélération (phase 4 de la Figure I-19), la quantité de chaleur dégagée diminue et l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate de calcium (Afm) lorsque la quantité de sulfate de calcium est épuisée. À ce moment-là, la quantité restante de C_3A s'hydrate finalement en aluminate de calcium hydraté (Aïtcin et al., 1998; Jaouadi, 2008). Le sulfate de calcium réagit également avec le C_4AF mais de manière plus lente qu'avec le C_3A , formant ainsi les produits finaux de l'hydratation. Enfin, l'hydratation se termine par une période de ralentissement (phase 5) où les grains anhydres se recouvrent d'une couche d'hydrates qui s'épaissit avec le temps. Ainsi, la pâte de ciment hydraté obtenue (c'est-à-dire la matière solide) est composée des grains de ciment non hydratés, des produits d'hydratation, des pores de gel remplis d'eau et des pores capillaires (qui peuvent être remplis d'eau ou pas) (Aïtcin et al., 1998; Jaouadi, 2008).

2.1.3 Impact de l'hydratation sur la rhéologie

La pâte de ciment a donc pour action d'enrober les granulats tout en remplissant les espaces entre eux, et assure la fluidité du mélange.

L'hydratation entraîne des grandes conséquences sur la rhéologie des matériaux cimentaires et la composition du ciment en tant que tel influence le comportement rhéologique du mortier. Dils et al. montrent qu'un ciment contenant une forte teneur en C_3A et possédant une grande surface spécifique, à forte teneur en alcalins et faible teneur en SO₃ présente une mauvaise maniabilité (Dils et al., 2013).

Lorsqu'une pâte de ciment fraiche est laissée au repos, son seuil de cisaillement augmente au cours du temps à cause de la structuration de la microstructure (pontages entre les grains provenant de la nucléation des C-S-H). Aux temps courts, cette augmentation du seuil de cisaillement est réversible, on parle alors de thixotropie. La thixotropie est un phénomène macroscopique réversible associé à des mécanismes physico-chimiques réversibles (tels que la floculation et la défloculation de suspensions colloïdales soumises à un cisaillement (Roussel, 2012)) ou irréversibles (tels que la création de pont d'hydrates entre les grains de ciment). Selon Roussel, pour les pâtes de ciment, tant que le cisaillement est suffisant pour que le matériau retrouve un état de référence, l'origine de l'évolution du comportement importe peu (floculation colloïdale ou création de ponts C-S-H). À l'échelle microscopique, outre la floculation/défloculation des particules colloïdales, c'est également l'hydratation (réaction irréversible) qui crée les liaisons entre les particules. Ces dernières peuvent cependant être suffisamment faibles pour être rompues par un cisaillement tandis que de nouvelles liaisons peuvent réapparaître spontanément au repos. Par conséquent, leur formation n'est pas incompatible avec une évolution macroscopique réversible puisque l'hydratation peut avoir des conséquences macroscopiques réversibles tant que le cisaillement est assez fort pour rompre les liaisons C-S-H entre les particules de ciment. Roussel et al. montrent que la thixotropie dépend du dépôt des C-S-H nanométriques à la surface des particules, conduisant à un effet de pontage mécanique (Roussel, 2006c; Roussel et al., 2012).

Jakob et al. relient le raidissement de la pâte de ciment fraîche en fonction du temps à la formation d'ettringite sur la surface des particules et ont trouvé une bonne corrélation entre la quantité d'ettringite et l'évolution de la viscosité de la pâte (Jakob et al., 2019).

Uchikawa et al. ont montré que les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment fraîches sont régies, dans les premiers stades de l'hydratation, par la formation d'ettringite et plus tard par la formation de C-S-H (Uchikawa et al., 1985).

Link et al. trouvent que l'augmentation des grandeurs rhéologiques peut être liée avec le début de la période principale de l'hydratation de l'alite avec la précipitation de CH et C-S-H. Selon ces auteurs, une contribution de l'ettringite au changement de rhéologie est possible mais ne peut pas être considérée comme une force motrice majeure du raidissement de la pâte (Link et al., 2020).

2.1.4 Impact de l'hydratation sur le retrait

La réduction de volume de la pâte de ciment hydraté peut facilement être expliquée bien que difficilement évaluée. En effet, pour un volume C de ciment réagissant avec un volume E d'eau non évaporable, le volume résultant P des produits d'hydratation s'avère être toujours inférieur à la somme des volumes de ciment et d'eau :

$$P < C + E$$
 Equation 16

Cette réduction volumique évaluée par Le Chatelier à environ 8 à 12% du volume initial occupé par l'eau et le ciment, est présentée dans la Figure I-21 et est communément appelée contraction de Le Chatelier (le Chatelier, 1904 ; Dupain & Saint-Arroman, 2009). Powers a ensuite observé que cette baisse de volume était égale à 0,254 fois le volume d'eau non évaporable (Powers, 1958). Cette réduction volumique résulte en la formation de pores très fins distribués dans la masse de la pâte de ciment hydraté.

De plus, une partie du volume de la pâte est constituée des pores capillaires de forme irrégulière, le plus souvent interconnectés. Lorsque l'hydratation se poursuit, ces pores se vident de façon progressive et des ménisques apparaissent, créant des tensions capillaires se traduisant à l'échelle macroscopique par des contraintes de compression au cœur du matériau et des contraintes de traction en surface : le retrait endogène est ainsi manifesté (Jaouadi, 2008).



Figure I-21 : Représentation de la contraction Le Chatelier (Jaouadi, 2008)

2.2 Retrait – état de l'art

2.2.1 Les différents types de retrait

Le retrait du mortier ou béton est caractérisé par une contraction volumique de la pâte de ciment pouvant provoquer l'apparition de fissures. Celui-ci se développe dans les trois dimensions mais n'est généralement étudié que sous la forme d'une déformation linéaire. Le plus souvent, le retrait signifie en fait « retrait de séchage du béton durci exposé à l'air dont le degré hygrométrique est inférieur à 100% » (Aïtcin et al., 1998). Cependant, il existe cinq formes de retrait pouvant se produire ou non simultanément et indépendamment les uns des autres. Bien que provenant de causes différentes, la plupart de ces différents types de retrait ont pour origine la formation de ménisques où apparaissent des contraintes de traction et pour conséquence l'apparition de fissures dans le matériau, mettant ainsi en péril sa durabilité (Acker & Moranville-Regourd, 1991). En effet, les propriétés du mortier sont altérées par la fissuration qui permet la pénétration d'agents chimiques agressifs au sein du matériau.

Nous pouvons citer cinq formes de retrait (Aïtcin et al., 1998) :

Le retrait plastique : il se développe dans les mortiers et bétons à l'état plastique et est principalement dû au départ d'eau par évaporation. Il se manifeste donc avant la prise initiale du matériau (Detriche, 1992). Il peut, par exemple, être observé dans les matériaux à hautes performances, ces derniers ne ressuant presque pas (selon Powers, le ressuage est dû à la sédimentation du matériau (Powers, 1968). La surface du béton sèche quand la quantité d'eau évaporée dépasse celle du ressuage).

- Le retrait de séchage, qui se développe à la surface des mortiers et bétons durcis par où s'évapore l'eau interne du matériau (Aïtcin et al., 1997). Il est observé lorsque le matériau sèche au cours du temps dans un environnement de faible humidité relative et provoqué par les échanges hydriques entre le matériau et le milieu extérieur (Dupain & Saint-Arroman, 2009).
- Le retrait endogène (dû à la contraction Le Chatelier avec la réduction du volume des hydrates formés par rapport aux réactifs initiaux (ciment et eau) et à l'autodessiccation qui est la consommation de l'eau lors de l'hydratation) : apparaît dans toute la masse du mortier ou béton durant la réaction d'hydratation du ciment, où une déshydratation interne a lieu : la quantité d'eau libre diminue et contribue à vider les plus petits capillaires de la pâte, formant des ménisques où apparaissent des contraintes de traction. Ce type de retrait est d'autant plus important dans les bétons à hautes performances en raison de la grande quantité de ciment et le faible rapport E/C.
- Le retrait thermique, qui est une conséquence directe de la hausse de température du mortier au moment de sa prise. En effet, les réactions chimiques se produisant lors de l'hydratation du ciment sont très exothermiques. Le refroidissement du matériau vers la température ambiante provoque alors une contraction volumique thermique (Aïtcin et al., 1997).
- Le retrait de carbonatation : contraction observée en conséquence d'une réaction entre la portlandite de la pâte de ciment hydraté et le gaz carbonique environnant, en présence d'humidité. Ce type de retrait est maximal pour une humidité relative de 50% (Baron & Sauterey, 1995; Swenson & Sereda, 1968).

Le retrait total d'un matériau est alors la somme de l'ensemble des formes de retrait se développant simultanément ou séquentiellement dans le mortier.

Plusieurs facteurs influencent le retrait comme les constituants du béton ou encore sa composition, qui agissent notamment sur le taux d'évaporation qui est lui-même fonction des conditions climatiques telles que l'humidité relative, la température ou encore la vitesse du vent à la surface du matériau (Uno, 1998). Selon Aïtcin, le retrait endogène est négligeable pour les mortiers dont le E/C est supérieur à 0,42 mais le retrait de séchage augmente avec la quantité d'eau (Aïtcin et al., 1998). Au contraire, les mortiers ayant un E/C plus faible souffriront légèrement de retrait de séchage mais énormément de retrait endogène.

Cette étude sera orientée sur la compréhension et la mesure du phénomène de retrait, avec une partie principalement axée sur le retrait endogène des matériaux.

2.2.2 Le retrait endogène

Afin de comprendre le mécanisme du retrait endogène, il est important de bien cerner les différentes réactions intervenant dans l'hydratation du ciment. Cette dernière est constituée de plusieurs réactions chimiques ayant lieu lors du contact entre le ciment et l'eau. La première

conséquence est alors la formation d'une pâte de ciment hydraté cohésive qui confère au mortier sa résistance (Aïtcin et al., 1998).

De façon générale, les mortiers et bétons présentent moins de retrait qu'une pâte de ciment pure car le squelette granulaire qui les compose a pour fonction de résister à la contraction volumique de la pâte. Cela justifie notamment le fait que les bétons à ultra-hautes performances, dont la teneur en ciment est très élevée et le D_{max} des granulats très petit, sont soumis à un plus grand retrait endogène que les bétons ordinaires (Aïtcin et al., 1998).

On peut observer le retrait endogène lorsque le matériau se trouve en conditions isothermes et sans échange hydrique avec l'extérieur. Ce retrait est inévitable car il est dû à l'hydratation du ciment (Garcia-Boivin, 1999). En effet, durant l'hydratation la baisse du volume d'eau consommée n'est que partiellement compensée par l'augmentation du volume de matière solide. Nous nous trouvons alors en situation de déficit de volume absolu d'environ 10% de la pâte de ciment, autrement appelée contraction Le Chatelier (Garcia-Boivin, 1999; le Chatelier, 1904).

Selon Buil et Hua, la consommation de l'eau entraîne la désaturation des pores initialement remplis d'eau, provoquant ainsi l'apparition d'une interface liquide-gaz, donc des dépressions capillaires et un retrait uniforme du matériau d'autant plus grands que sa porosité est fine (Buil, 1979; Hua, 1995). En d'autres termes, quand le ciment réagit avec l'eau, des hydrates précipitent dans les espaces remplis d'eau entre les particules solides du matériau cimentaire. L'eau des petits capillaires restants forme des ménisques et exerce ainsi des forces de tension capillaires. Ces forces capillaires réduisent la distance entre les particules solides, menant au retrait endogène du matériau (Snoeck et al., 2015). Ce phénomène survient le plus souvent dans les mortiers et bétons à faible ratio E/C, dans lesquels les pores qui se forment sont très petits (Tazawa & Miyazawa, 1995b). Outre la quantité d'eau, le type de ciment influence aussi l'évolution du retrait endogène par sa granulométrie et sa composition minéralogique : un ciment fin développera un retrait plus important et plus précoce. De plus, ce sont principalement les teneurs en C₃A et en aluminoferrite qui conditionnent l'amplitude du retrait car leur hydratation provoque une diminution importante du volume absolu (Tazawa & Miyazawa, 1995b). Les ajouts minéraux peuvent également modifier le comportement au retrait d'un matériau à base cimentaire. Citons par exemple les laitiers de haut-fourneau ou encore la fumée de silice, qui ont pour effet d'augmenter le retrait endogène (Tazawa & Miyazawa, 1995b). Quant aux adjuvants, les superplastifiants peuvent mener à une diminution du retrait endogène de par leurs propriétés retardatrices sur la cinétique d'hydratation du ciment.

2.2.3 Le retrait de séchage

Ce type de retrait apparaît principalement lorsque l'environnement dans lequel est placé le matériau présente une humidité relative (HR) inférieure à celle du matériau. Ce phénomène prend fin lorsque l'équilibre entre les deux valeurs de HR est atteint (Baroghel-Bouny & Godin, 2001).

L'évaporation d'eau est donc l'une des principales causes de la déformation du matériau à travers différents mécanismes qui dépendent de l'humidité relative de l'environnement (Bentz et al., 2001; Ferraris & Wittmann, 1987; Xi & Jennings H.M., 1992). Par exemple, pour une humidité relative supérieure à 40% tout en restant inférieure à 100%, l'eau présente dans les pores partiellement remplis peut attirer par dépression capillaire les parois des pores, menant à

une contraction du matériau. Plus faible est la pression capillaire, plus faible sera le retrait. Une relation simple de la contrainte capillaire exercée est (Jaouadi, 2008; Wittmann, 1976) :

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos (\theta)}{r} = \frac{RT\gamma}{M} * ln (HR) \qquad Equation 17$$

où ΔP = dépression capillaire (Pa), σ = tension superficielle de l'interface liquide-gaz (N/m), θ = angle de mouillage (rad), r = rayon du pore où le ménisque existe (m), R = constante des gaz parfaits (J/mol/K), HR = humidité relative (%), γ = masse volumique de l'eau (kg/m³), T = température (K) et M = masse molaire de l'eau (kg/mol).

La tension superficielle joue un rôle très important dans le retrait car elle est très élevée pour les faibles humidités relatives, car le départ d'eau augmente la tension superficielle du squelette solide du matériau. Il existe une relation reliant la variation de la contrainte développée par l'adsorption d'eau sur l'interface et la déformation de la microstructure (Jaouadi, 2008) :

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta \sigma$$
 Equation 18

Avec l = longueur (m), Δl = variation de la longueur (m), λ = coefficient de proportionnalité (s²/kg) et $\Delta \sigma$ = variation de la tension superficielle de l'interface avec l'eau adsorbée (N/m).

2.3 Comment mesurer le retrait ?

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux retraits endogène et de séchage qui contribueront au retrait total, en faisant l'hypothèse que les retraits plastique, de carbonatation et thermique étaient négligeables ici. En effet, la mesure du retrait plastique est très délicate et nécessite un équipement particulier. Le retrait thermique est principalement observé dans des pièces massives ou lors de traitements thermiques des matériaux, ce qui ne sera pas l'objet de notre étude. Enfin, le retrait de carbonatation est généralement négligé dans la littérature. Ainsi, seuls les procédés permettant de mesurer les retraits total et endogène seront présentés dans la suite, le retrait de séchage étant alors exprimé comme la différence entre le retrait total et le retrait endogène.

2.3.1 Le retrait endogène

2.3.1.1 Méthodes de mesure du retrait endogène

Pour la mesure des déformations endogènes, deux conditions primordiales sont à respecter : le matériau doit être isolé de tout échange hydrique avec l'extérieur et être maintenu en conditions isothermes. De plus, la mesure doit commencer le plus tôt possible après le gâchage du mortier. Il existe donc deux types de mesure directe : volumique et linéique (Garcia-Boivin, 1999).

Mesure volumique :

Les mesures volumiques consistent à isoler le matériau du milieu extérieur dès la fin du gâchage en utilisant une membrane souple et à suivre les déformations du système « matériau + membrane », plongé dans un liquide thermostaté, au cours du temps soit grâce au niveau du

liquide d'immersion (dérivé de la méthode de mesure de la contraction Le Chatelier, avec de l'huile utilisée comme liquide surnageant), soit par pesée hydrostatique (Garcia-Boivin, 1999).

En se basant sur les travaux de Justnes et al. (Justnes et al., 1996), Loukili et al. procèdent par pesée hydrostatique (Loukili et al., 2000). Environ 400g de matériaux sont disposés dans un moule en latex fermé. Le système est placé dans un bain thermostaté et le dispositif est installé dans une pièce à 20°C et 50% HR (voir Figure I-22). Il est intéressant de noter que le latex est perméable à l'eau, Lura et al. ont montré qu'il convenait alors d'utiliser un bain d'huile de paraffine pour limiter les gains de masse de l'échantillon durant l'essai (Lura & Jensen, 2005).



Figure I-22 : Dispositif de mesure des déformations endogènes par Loukili et al. (Loukili et al., 2000)

En parallèle sont fabriquées des éprouvettes cylindriques de 110*220mm introduites dans une enceinte quasi-adiabatique (voir Figure I-23). Deux thermocouples sont placés dans l'échantillon à 1 cm (point A) et 5 cm (point B) sous la surface de manière à obtenir deux historiques de température différents. La comparaison des deux températures par un régulateur permet d'appliquer au bain la température enregistrée dans le mortier. Lorsque la température du bain est inférieure à celle de l'échantillon, le régulateur déclenche une résistance et une pompe à eau. Ainsi, les mêmes conditions de température à l'intérieur de l'échantillon et dans le bain sont maintenues. La température du bain, la température de l'échantillon et la masse mesurée par la balance sont enregistrées en continu toutes les 10 minutes pendant 24 h. Les historiques de température sont mesurés à 1 et 5 cm sous la surface car les températures atteintes dans le noyau de l'échantillon cylindrique sont trop élevées pour que les mesures restent fiables dans le bain et car cela permet de montrer que les historiques de température de deux points très proches sont finalement très différents. Ce dispositif expérimental permet de pouvoir mesurer les déformations dans diverses conditions thermiques. Ces essais ont notamment permis de montrer que le retrait endogène est fortement affecté par la température du mortier (Loukili et al., 2000).



Figure I-23 : Dispositif de mesure de température d'un mortier (Loukili et al., 2000)

Afin de pallier les problèmes de ressuage et sédimentation possibles, certains chercheurs proposent la mise en rotation des échantillons. De plus, le contrôle de la température du liquide d'immersion est très important.

Mesure linéique :

Les mesures linéiques consistent à mesurer les variations dimensionnelles d'une éprouvette ayant fait prise, dans une direction (Garcia-Boivin, 1999). La déformation est alors exprimée telle que :

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \qquad \qquad Equation 19$$

Avec L : longueur de l'éprouvette au moment de la mesure ; et L₀ : longueur initiale.

La méthode la plus connue et la plus couramment utilisée est celle inscrite dans la norme NF P15-433 Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement NF P15-433, 1994). La Figure I-24 en présente rapidement le principe.



Figure I-24 : Représentation de la mesure du retrait endogène avec méthode linéique selon la norme NF P15-433, issue de (Dupain & Saint-Arroman, 2009)

C'est sur cet essai normalisé que se base dans un premier temps Baroghel-Bouny (Baroghel-Bouny, 1994) : le matériau est coulé horizontalement dans un moule métallique dont les extrémités peuvent recevoir des plots. Une fois démoulée, l'éprouvette est enveloppée de papier aluminium adhésif puis les mesures sont effectuées verticalement à l'aide d'un rétractomètre (similaire à celui utilisé dans NF P15-433). C'est ce protocole de mesure du retrait endogène qui sera utilisé dans le cadre de notre étude.

2.3.1.2 Détermination du « t₀ » pour la mesure du retrait endogène

Pour ce qui est du temps initial des mesures du retrait endogène, les chercheurs ne sont pas tous d'accord. Granju et al. proposent comme temps de référence le moment où le gonflement mesuré dans des conditions de 20°C et 60% HR est maximal, avec une vitesse de l'air nulle. Ce moment correspond à la transition suspension-matériau solide. Pour les mesures effectuées sur matériau durci, ils préconisent de ne pas prendre l'instant du démoulage comme référence mais plutôt d'attendre 3h après celui-ci, pour des éprouvettes 4x4x16cm³. Cela se justifie par le fait que les éprouvettes tout juste démoulées font l'objet d'un changement thermique et hydrique,

il faut donc attendre un retour à l'équilibre qui, d'après les résultats de l'étude, a lieu 3h après le démoulage (Granju et al., 2004).

Sant et al. proposent de fixer le début des mesure au temps correspondant à la fin de prise du matériau. Observant finalement que le retrait ayant lieu avant la prise a peu d'impact sur le long terme et sur la durabilité du système, tandis que le retrait se produisant après le moment de la prise doit être pris en compte, ils proposent alors de prendre comme t_0 le temps de fin de prise du matériau (Sant et al., 2006).

Kovler et d'autres chercheurs s'accordent sur le fait que le temps t_0 , défini comme étant le temps entre le contact eau-ciment et le moment où le matériau développe une structure rigide, est proche du temps de prise de matériau, sans pour autant y être égal (Bentur, 2003; Kovler, 2007). Weiss montre notamment que ce temps diffère selon la technique de détermination utilisée (pénétration à l'appareil de Vicat, évolution de la chaleur d'hydratation, de la conductivité électrique, test à ultrason, etc.). Il apparaît très compliqué de déterminer de manière précise ce temps-zéro qui se produit généralement en moins de 10-12h (Weiss, 2003).

Darquennes et al. ont constaté que l'évolution de la déformation endogène dépend fortement de la définition du temps zéro. Sur la base de la courbe de déformation libre testée dans la recherche, quatre définitions différentes du temps zéro ont été considérées : le temps de prise initiale ou finale, le temps d'expansion maximale au jeune âge, et le temps caractérisé par la vitesse maximale de déformation. Cette dernière définition a été choisie comme le temps zéro, correspondant au développement de contraintes significatives à l'intérieur de l'échantillon (Darquennes et al., 2011). Miao et al. ont essayé de déterminer le "temps zéro" du retrait endogène en saisissant le début de l'autodessiccation (Miao et al., 2007), et Darquennes et al. ont essayé de déterminer le temps zéro comme étant le moment de l'initiation des contraintes de traction internes (Darquennes et al., 2011).

Récemment, Huang et al. se penchent sur l'étude de ce temps zéro. Leurs travaux se basent sur le fait qu'il existe une relation entre le retrait endogène et les variations de l'humidité relative du matériau. Ils développent ainsi une méthode d'hygrométrie améliorée pour surveiller la variation de l'humidité relative interne dans les pâtes de ciment 1 heure après la coulée pour déterminer le temps zéro. Elle indique que l'HR interne des pâtes de ciment ne diminue pas immédiatement après le temps de prise final déterminé à l'appareil de Vicat : un nouveau temps zéro est alors défini comme le début de la baisse de l'humidité relative interne, ce qui, selon les auteurs, est plus approprié pour estimer le potentiel de fissuration des matériaux cimentaires, par rapport au temps zéro représenté par le temps de prise final (Huang & Ye, 2017).

Dans cette étude, nous choisirons comme t_0 le moment où la première mesure du retrait endogène commence, soit 24h après le contact eau-ciment (au démoulage de l'éprouvette).

2.3.2 Le retrait de séchage

Pour rappel, le retrait de séchage est fortement observé pour des matériaux à E/C élevé car il augmente avec la quantité d'eau (Aïtcin et al., 1998).

En terme général, la méthode la plus couramment utilisée de nos jours pour mesurer les variations dimensionnelles des éprouvettes est celle développée par Tazawa présentée dans la Figure I-25, qui utilise un dilatomètre (Tazawa, 1992). La méthode fut ensuite améliorée en

utilisant des comparateurs de type LVDT (Transformateur Différentiel à Variation Linéaire). De manière générale, il est intéressant de coupler la mesure linéique à la pesée des éprouvettes, pour chaque échéance. En effet, les éprouvettes utilisées pour la mesure du retrait de séchage doivent présenter une perte de masse plus ou moins importante selon la composition des mortiers. A l'inverse, la perte de masse des éprouvettes utilisées pour la mesure du retrait endogène doit être négligeable, théoriquement nulle, car les échantillons sont protégés de tout échange hydrique avec l'extérieur. Ainsi, une éprouvette pour le retrait endogène présentant une perte de masse non négligeable ne donnera pas accès à une estimation du retrait endogène mais à celle du retrait endogène couplé à une partie du retrait de séchage du matériau.



Figure I-25 : Dilatomètre développé par Tazawa pour la mesure de longueur des éprouvettes (Tazawa, 1992)

Ici, ce sera la méthode proposée dans la norme NF P15-433 qui sera utilisée. Le principe consiste à conserver des éprouvettes 4x4x16 cm dans l'air à une température de $20 \pm 2^{\circ}$ C et à une humidité relative de $50 \pm 5\%$. Les éprouvettes étant munies de plots à leurs extrémités, les mesures de longueur s'effectuent ensuite grâce à un rétractomètre. Ainsi, le retrait total du mortier est obtenu. Il suffit ensuite d'y soustraire la valeur de retrait endogène du matériau pour obtenir la valeur de retrait de séchage du mortier étudié (Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement NF P15-433, 1994).

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence des notions sur la composition et les réactions qui régissent l'hydratation du ciment portland. L'impact de l'hydratation sur les propriétés rhéologiques des mortiers a également été présenté : un lien pourrait exister entre la quantité d'ettringite formée et la viscosité du matériau. La formation des ponts de C-S-H entre les particules permet d'augmenter la vitesse de structuration des mortiers. Enfin, la composition du ciment a un rôle non négligeable puisqu'une grande quantité de C₃A engendre une mauvaise maniabilité du matériau. L'impact de l'hydratation sur le retrait a également été mise en avant au travers de la contraction Le Chatelier, qui se traduit par un volume d'hydrates plus faible que le volume de ciment et d'eau initial.

Concernant justement le retrait, différents types ont été étudiés. Si le retrait total est la somme de 5 types de retrait (plastique, thermique, de carbonatation, endogène et de séchage),

cette étude portera sur l'évaluation des deux derniers, en négligeant ceux précédemment cités. Ainsi, une section visait à expliquer le retrait endogène, phénomène dû à la contraction Le Chatelier et à l'autodessiccation du matériau. La littérature montre que de faibles rapports E/L mènent à des retraits endogènes élevés et propose un protocole de détermination de ce retrait par une mesure linéique où le matériau est totalement isolé de l'environnement extérieur. Le temps t₀ est discutable et sera considéré dans cette étude comme le moment où la première mesure est effectuée, soit à 24h après le contact eau-ciment.

Le retrait de séchage quant à lui se manifeste pour des mortiers à forts E/L puisqu'il est principalement dû à l'évaporation de l'eau et apparaît lorsque l'environnement présente une humidité relative inférieure à celle du matériau. La mesure linéique d'éprouvettes non isolées est proposée dans ce cas. Cette mesure donne le retrait total et par retranchement du retrait endogène, le retrait de séchage est ainsi déterminé.

Des solutions permettant de limiter le retrait sont proposées dans la littérature telles que les agents anti-retrait, les polymères super absorbants, les fibres etc. Ces solutions n'ont pas été développées dans l'état de l'art concernant le retrait car elles ne feront pas l'objet d'une utilisation dans les travaux de cette étude. Les bénéfices apportés par les additions minérales seront quant à eux abordés dans la suite du manuscrit.

De ce second chapitre ressort le fait qu'un suivi du retrait des mortiers imprimables développés durant la thèse sera nécessaire. En effet, les encres cimentaires s'apparentent aux matériaux à hautes performances de par leur proportion en pâte et la finesse de leur squelette granulaire. De plus, elles sont de nos jours très chargées en ciment, les rendant ainsi sensibles aux problèmes de retrait. Les structures imprimées en 3D sont également le plus souvent plus minces que les structures en béton classique et ne requièrent pas de coffrage. Cette absence de coffrage entraîne une évaporation précoce de l'eau et un ratio surface d'évaporation/volume de matériau plus élevé que pour les bétons classiques. Les retraits de séchage et endogène seront donc suivis en particulier.

Le prochain chapitre vise à présenter les additions minérales retenues pour cette étude : le laitier de haut-fourneau et le métakaolin. Ainsi, leurs propriétés physico-chimiques seront présentées, suivies de l'influence de ces matériaux sur le comportement rhéologique et sur le retrait des mortiers et bétons.

Chapitre 3 | Les additions minérales : propriétés et influence sur les mortiers

3.1 Propriétés générales des additions minérales utilisées

De nos jours, la réduction de l'impact environnemental engendré par l'utilisation du ciment portland dans les mortiers et bétons est une priorité. Ainsi, les chercheurs visent une substitution partielle de celui-ci par des additions minérales dont la production est moins émettrice de CO₂ et parfois également moins onéreuses.

Il existe des nombreux matériaux divers et variés utilisés en substitution partielle du ciment, pour la formulation de mortiers et bétons. Nous pouvons citer les fillers calcaires, les cendres volantes, la fumée de silice, etc. Cependant, et dans un souci de répondre à la problématique posée, seuls seront abordés les matériaux utilisés dans l'étude à savoir le métakaolin et les laitiers de haut-fourneau. Ces matériaux ont été choisis pour leur facilité en termes d'approvisionnement et surtout leur impact environnemental moindre en comparaison avec le ciment portland. En revanche, leur coût est du même ordre de grandeur que le ciment. De plus, ils répondent au cahier des charges de l'impression 3D des bétons, puisqu'ils ont déjà été incorporés dans des encres cimentaires, ainsi qu'à la notion de retrait. Cette partie tend donc à décrire les additions minérales qui seront étudiées lors des essais de formulation. Les propriétés physico-chimiques générales seront énoncées.

3.1.1 Le métakaolin

Le métakaolin (MK) est une poudre obtenue par calcination d'une argile broyée majoritairement composée de kaolinite à des températures comprises entre 600°C et 900°C (Perlot & Rougeau, 2007; Souchu, 2010). Sa granulométrie est telle qu'il est classé dans la catégorie des matériaux ultrafins (Perlot & Rougeau, 2007). Cet apport dans la composition d'un mortier permet d'en améliorer le squelette granulaire (San Nicolas, 2011). Toutefois, le métakaolin peut être très riche en quartz (Kocak, 2020), ceci pouvant impacter sa granulométrie.

La Figure I-26 présente les fuseaux représentatifs de la distribution granulométrique des métakaolins, fumées de silice et ciments obtenus à partir de différentes études et regroupés par San Nicolas (San Nicolas, 2011).


Figure I-26 : Fuseaux représentatifs de la distribution granulométrique des métakaolins, fumées de silice et ciments (San Nicolas, 2011)

La kaolinite se présente sous forme de feuillets hexagonaux accolés les uns aux autres. Lors de la calcination, les feuillets s'écartent et libèrent l'eau libre de l'interfeuillet. La morphologie des métakaolins est ainsi proche de celle de la kaolinite de départ (San Nicolas, 2011). La Figure I-27 présente une photographie de métakaolin réalisée au MEB. Il est également possible de voir que le MK est majoritairement constitué de particules agglomérées (Rikioui et al., 2011). Sa structure en feuillets engendre une plus grande surface spécifique comparée aux ciments. Cette grande surface spécifique permet une plus grande surface de réaction mais a pour conséquences l'augmentation de la demande en eau et une influence sur la maniabilité des matériaux (Papelis et al., 2003).



Figure I-27 : Métakaolin observé au MEB (Rikioui et al., 2011)

Le métakaolin est principalement constitué de particules de silicate et d'alumine amorphes, lesquelles lui confèrent des propriétés pouzzolaniques (c'est-à-dire qu'il réagit en présence de chaux (San Nicolas, 2011)). La fumée de silice présente aussi des propriétés pouzzolaniques mais étant très onéreuse, le métakaolin permet de la remplacer à un coût moindre (Souchu, 2010).

Le métakaolin associé au ciment modifie la microstructure du béton et la chimie des produits d'hydratation en consommant l'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation des silicates calciques du clinker et en produisant du silicate de calcium hydraté (C-S-H) supplémentaire ainsi que des aluminosilicates de calcium hydratés (C-A-S-H) et des aluminates de calcium hydratés (C-A-H) ce qui se traduit par une résistance accrue et une porosité réduite, donc une meilleure durabilité (Ugwu et al., 2018).

La Figure I-28 résume les diverses réactions possibles dans une matrice cimentaire contenant du métakaolin (San Nicolas, 2011).



Figure I-28 : Réactions d'hydratation d'une pâte contenant du ciment et du métakaolin (San Nicolas, 2011)

Les phases 0 et 1 correspondent à la dissolution de la pouzzolane ; la phase 2 à la sursaturation de la solution en ions ; la phase 3 à la germination et précipitation des hydrates et la phase 4 correspond à la croissance de ces hydrates (San Nicolas, 2011).

L'apport des métakaolins aux formulations de mortiers et bétons est double car ils accélèrent l'hydratation du ciment grâce à l'apport de silice qui accélère l'hydratation du C₃S par effet de nucléation dû à l'addition d'une fine dans la matrice cimentaire (Perlot & Rougeau, 2007; Souchu, 2010). Kocak montre également que les matériaux cimentaires contenant du métakaolin ont des temps de début et de fin de prise plus courts, confirmant ainsi l'effet accélérateur du métakaolin fin et réactif sur l'hydratation du ciment Portland (Kocak, 2020). El-Diadamony et al. trouvent quant à eux que le temps de prise des matériaux est plus long pour une teneur en métakaolin allant jusqu'à 10% puis le temps de prise est réduit pour des matériaux contenant jusqu'à 20% de métakaolin (El-Diadamony et al., 2018).

La réactivité très élevée du métakaolin est due à la présence de phases aluminates et la grande surface spécifique qui caractérise ce matériau. Ainsi, la réaction pouzzolanique consomme, en présence d'eau, la portlandite pour former des C-S-H et C-A-S-H secondaires

très denses (Siddique & Klaus, 2009). Plus précisément, les silicates réagissent avec les CH issus de l'hydratation du ciment pour produire des C-S-H et les aluminates du métakaolin consomment les CH pour former des phases monosulfate d'aluminate ferrite (Cai et al., 2018). D'après plusieurs études, cette réaction produit également des produits cristallins dont la nature dépend du rapport (Al₂O₃-2SiO₂) /CH et de la température de réaction (Kinuthia et al., 2000; Murat, 1983; Wild et al., 1998a).

Selon Lagier et al., la grande surface spécifique du métakaolin permet la création d'une plus grande quantité de sites de nucléation pour l'hydratation du ciment Portland (Lagier & Kurtis, 2007). Pour terminer, selon Siddique et al. la réaction d'hydratation dépend de la réactivité du métakaolin qui elle-même dépend des conditions de traitement et de la pureté de l'argile de départ. Ils ajoutent aussi que le métakaolin aurait pour conséquence de diminuer la chaleur d'hydratation du ciment (Siddique & Klaus, 2009).

Le métakaolin est souvent utilisé pour améliorer la durabilité d'un mortier ou béton. Oliveira et al. ont montré que dans leur étude, un taux de substitution de 15% du ciment par du métakaolin permettait d'obtenir les meilleurs résultats en termes de résistances mécaniques et en termes de durabilité. Ils précisent cependant que ces résultats sont valables pour un métakaolin de haute pureté et que cela est surement dû à la meilleure pureté de la matière première et à la faible dimension de ses particules (Oliveira et al., 2005).

Le métakaolin permet ainsi de renforcer la résistance aux agressions du mortier. De plus, il permet d'améliorer l'adhérence pâte/granulat laquelle conduit à de meilleures performances mécaniques (Souchu, 2010). Enfin, la finesse des métakaolins conduit à des parements plus lisses et plus compacts, les rendant plus esthétiques. Pour Zadeh et al., la faible quantité de MgO et de SO₃ peut permettre de réduire le risque sulfatique et prévenir des expansions indésirables du béton (Zadeh et al., 2019).

L'ajout de métakaolin à un mélange a aussi des conséquences sur la porosité. Ainsi, selon Kocak la microstructure possède une plus grande porosité pour des taux supérieurs de métakaolin à 20% (pour un même rapport E/L des matériaux étudiés) (Kocak, 2020). En revanche, Frais et al. précisent qu'un ajout d'au moins 15-20% de métakaolin est nécessaire pour observer une amélioration importante de la porosité en réduisant le diamètre de pore moyen (Frias & Cabrera, 2000). Selon Ambroise et al., la distribution de taille des pores est déplacée vers des valeurs plus petites lorsque des teneurs allant jusqu'à 30% de métakaolin sont employées (Ambroise et al., 1994). Ces auteurs montrent également que pour des taux allant jusqu'à 30% de métakaolin, ce dernier agit comme un accélérateur sur l'hydratation. D'autre part, la résistance en compression du mortier contenant du métakaolin est plus élevée que celle d'un mortier classique à tous les âges. Cependant au-delà de 15% de substitution, la résistance mécanique diminue légèrement même si la valeur obtenue est supérieure à celle du mortier classique (Malagavelli et al., 2018; Rajasekhar & Spandana, 2015).

L'ensemble de ces effets mène à une matrice plus dense dont la perméabilité est réduite. En tant que fillers, les métakaolins permettent donc l'optimisation de la compacité du squelette granulaire et l'homogénéité de la pâte. Cependant pour certains, la demande en eau est très importante rendant alors l'utilisation de superplastifiants nécessaire pour maintenir une fluidité du matériau constante au risque sinon de voir la maniabilité trop fortement réduite (Perlot & Rougeau, 2007; Souchu, 2010; Ugwu et al., 2018).

3.1.2 Les laitiers de haut-fourneau

Les laitiers de haut-fourneau (LHF) broyés (notés GGBFS pour Ground-Granulated Blast Furnace Slag en anglais), sont des sous-produits de la fabrication de la fonte au sein des hautsfourneaux. Selon le processus de refroidissement utilisé, il est possible d'obtenir deux types de laitiers : le laitier cristallisé (qui n'a pas de propriétés hydrauliques (Dron R., 1974)) car il subit un refroidissement lent à l'air et le laitier vitrifié (ou granulé) car il subit un refroidissement rapide via un granulateur. Le procédé (voir Figure I-29) consiste à faire une trempe du laitier en fusion à 1600°C provenant d'un haut fourneau dans l'eau ou sous un jet d'air au sein d'un granulateur, pour obtenir un produit vitreux et granuleux qui est ensuite séché et broyé en une fine poudre (Ugwu et al., 2018). Ce dernier est plus réactif chimiquement car la vitrification des laitiers leur confère des propriétés hydrauliques (Divet et al., 2006) et peut être granulé ou bouleté (Houze, 2013). Le laitier granulé est utilisé dans la production de ciment courant de type CEM III.



Figure I-29 : Étapes du process de fabrication des laitiers de haut-fourneau (le Cornec, 2019)

Le laitier de haut fourneau est principalement constitué de chaux, de silice, d'alumine et de magnésie (Houze, 2013). Sa très forte réactivité provient de sa composition chimique, de sa finesse et de sa teneur en phase amorphe, généralement supérieure à 90%. Les 10% restant correspondent à des germes de cristallisation, essentiellement des silicates ou des silico-aluminates de chaux (Alexandre & Sebileau, 1998). Sa structure vitreuse lui offre des propriétés hydrauliques latentes et par suite des capacités liantes, le rendant ainsi candidat potentiel à la substitution partielle du ciment portland (Bur, 2012; Karam, 2019). De par ces propriétés hydrauliques latentes, il est nécessaire d'activer les laitiers afin de les rendre réactifs vis-à-vis de l'eau. Cette réactivité dépend de la composition chimique du matériau, de la structure du verre et de la finesse de mouture du laitier (Hewlett & Liska, 2004). En effet, la réactivité augmente avec la teneur en chaux et magnésie mais diminue avec la teneur en silice et oxyde de manganèse (Divet et al., 2006).

Contrairement au ciment qui s'hydrate rapidement dans l'eau par dissolution-précipitation, l'hydratation du laitier est lente car il est très peu soluble dans l'eau. De plus, l'hydratation du laitier se fait par attaque hydroxylique tandis que celle du clinker se fait par attaque hydrolytique, ce qui explique cette différence de vitesse de réaction entre les deux matériaux (van Rompaey, 2006). Pour amorcer ses réactions, le laitier nécessite l'ajout d'un activateur afin d'augmenter le pH de l'eau de gâchage (Dron R., 1974). Il existe trois types d'activation (Chapelle, 1958; Jacquemot, 2014) :

- L'activation calcique par ajout de chaux. Contribue à la formation d'hydrates en tant que source de Ca.
- L'activation alcaline par ajout de soude NaOH : permet d'obtenir un milieu basique.
- L'activation sulfatique : réalisée avec du gypse ou de l'anhydrite et permet de former des gels de C-A-S-H et de l'ettringite (W. Chen & Brouwers, 2007; Song et al., 2000).

Le processus d'hydratation des laitiers de haut-fourneau est une répétition de cycles dissolution – concentration – précipitation qui se déroule pendant plusieurs années jusqu'à l'hydratation maximum des grains. L'hydratation commence par la dissolution du laitier dans la solution basique dont la concentration augmente et conduit à la précipitation de composés hydratés. Cette précipitation fait ensuite chuter la concentration pouvant entraîner une nouvelle précipitation de composés hydratés. Les cristaux formés apparaissent sur les grains de laitier ou sur les granulats du matériau. Par la suite, la précipitation des hydrates formés et leur arrangement cristallin conduisent au développement des résistances mécaniques au fur et à mesure de l'hydratation. Les grains de laitiers étant plus lisses que les grains de clinker, les hydrates ont plus de difficultés à se développer sur ces grains. Cela a pour conséquence un développement des résistances mécaniques plus lent pour des ciments contenant du laitier en comparaison avec un ciment Portland (Houze, 2013).

L'hydratation des ciments au laitier est activée de manière naturelle. En effet, ce matériau génère de la portlandite CH (produit d'hydratation des C_2S et C_3S) qui entraîne une activation calcique (Taylor, 1990). De plus le gypse, initialement ajouté comme régulateur de prise, provoque une activation sulfatique et les alcalins du ciment, même si présents en faibles quantités, permettent d'atteindre des valeurs de pH très élevées (Chapelle, 1958; Jacquemot, 2014). Les ions provenant de l'hydratation du clinker activent ainsi la dissolution du laitier et permettent de former des C-S-H : c'est ce que l'on appelle la réaction pouzzolanique (Bur, 2012).

Pour résumer, l'hydratation des ciments au laitier est comparable à celle d'un ciment Portland classique et peut se décomposer en 4 étapes :

- Période 1 : précipitation de C-S-H
- > Période 2 : période dormante. La concentration en Ca^{2+} augmente
- Période 3 : précipitation de la portlandite, dissolution des C₃A et formation de monosulfate
- Période 4 : ralentissement des réactions par la diffusion à travers les hydrates (Vernet et al., 1980)

L'hydratation du laitier dans un ciment étant plus lente que celle du clinker, au bout d'un an nous aurons 90% à 100% du clinker qui aura réagi contre 50% à 70% du laitier (Chen W. & Brouwers, 2007).

Le laitier de haut-fourneau présente de multiples intérêts de natures environnementales et techniques, justifiant son utilisation courante dans le remplacement partiel du ciment portland (P. Barnes & Bensted, 2002). Le GGBFS peut mener à l'amélioration de la maniabilité, des résistances mécaniques et du module, mais permet aussi de limiter la perméabilité des matériaux

en contenant (Ugwu et al., 2018). En effet, même si les résistances mécaniques des premiers jours sont plus faibles pour un ciment contenant du laitier, celles-ci sont plus élevées à long terme qu'un ciment classique (Alexandre & Sebileau, 1998; Taylor, 1990).

Les ciments au laitier de haut-fourneau sont aussi connus pour leur grande durabilité et leur haute résistance aux attaques d'agents agressifs tels que les chlorures et les sulfates (Ozbay et al., 2016) car ils présentent moins de portlandite qu'un ciment classique (Houze, 2013). Cette diminution de la portlandite est d'autant plus importante que la quantité de laitier augmente et la portlandite disparaît au-delà de 50% de laitier (Bur, 2012). Par ailleurs, les ciments au laitier présentent une faible chaleur d'hydratation (Alexandre & Sebileau, 1998) permettant de réduire le risque de fissuration lors du retrait thermique. La pâte de ciment au laitier développe également plus de C-S-H et une porosité capillaire plus faible que pour une pâte de ciment Portland par une diminution du nombre de pores et de ses rayons moyens (Alexandre & Sebileau, 1998).

3.2 Influence des additions minérales sur les propriétés rhéologiques des mortiers

Dans la prochaine section, l'influence d'additions minérales sur le comportement rhéologique des mortiers est traitée. Dans certains cas, les additions minérales permettent de changer la distribution des tailles de la fraction fine du mélange, affectant ainsi le seuil de cisaillement, la viscosité plastique et la thixotropie du matériau (Marchon et al., 2018). Une synthèse est difficile à réaliser dans le sens où la rhéologie dépend de beaucoup de paramètres (dosage, E/C, adjuvant...). Les résultats issus de la littérature peuvent donc paraître contradictoires car les essais n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions. Certains effets observés modifiant le comportement rhéologique des matériaux seront donc cités à titre indicatif.

3.2.1 Le métakaolin

Comme vu précédemment, de par sa granulométrie, la morphologie de ses particules et sa surface spécifique qui entrainent une demande en eau importante (Ugwu et al., 2018), le métakaolin peut réduire la maniabilité d'un mélange (Bai et al., 2003; Brooks & Megat Johari, 2001). Cette perte de maniabilité peut cependant être compensée par :

- L'augmentation de la quantité d'eau, au détriment des performances à l'état durci (Courard et al., 2003).
- L'ajout de superplastifiant haut réducteur d'eau à la formulation, ce qui permettrait de maintenir de bonnes performances (Perlot & Rougeau, 2007; Vu et al., 2001).

Cassagnabère et al. étudient l'influence de la provenance et du process utilisé pour la fabrication de 4 métakaolins. Ainsi, MK1 et MK2 proviennent de Clérac (France) et MK3 e MK4 proviennent de Fumel (France) (Cassagnabère et al., 2013). Les métakaolins MK1 et MK3 sont issus d'une calcination par lit fluidisé et MK2 et MK4 d'une calcination flash. Les auteurs notent que la production de Clérac correspond à un gisement très pur tandis que celle de Fumel

présente un taux d'impuretés plus élevé, notamment en ce qui concerne le quartz. La Figure I-30 présente la distribution granulométrique de ces 4 métakaolins.



Figure I-30 : Distribution granulométrique de divers métakaolins (Cassagnabère et al., 2013)

La granulométrie des métakaolins varie aussi bien en fonction de leur provenance qu'en fonction du process utilisé. Par exemple, la teneur en particules fines est plus importante pour MK1 et MK2 mais plus faible pour MK4 (par rapport au ciment utilisé dans cette étude).

Les résultats ont également montré que le mode de calcination influe sur la composition chimique et minéralogique et sur la forme des particules. Ainsi, les métakaolins MK2 et MK4 (calcination flash) présentent une structure plus amorphe que MK1 et MK3. De plus, malgré une structure en feuillets caractéristique de la kaolinite, la morphologie des grains est modifiée par le process. En effet, la calcination par lit fluidisé conduit à une population de particules à forme angulaire et saillante tandis que la calcination flash engendre des particules plus rondes. Cassagnabère et al. ont également étudié l'influence de ces différents métakaolins sur des mortiers incorporant la même quantité d'eau. Ils montrent ainsi qu'une diminution de l'affaissement des mortiers est observée dès lors que du métakaolin est ajouté. Cela peut être en partie dû à la demande en eau plus importante des matériaux contenant une plus grande quantité de métakaolin. De plus, l'affaissement pouvant être relié au seuil de cisaillement (Saak et al., 2004), l'incorporation de métakaolin devrait augmenter le seuil de cisaillement des mortiers (Cassagnabère et al., 2013). Selon eux, la forme irrégulière des particules de métakaolin et leur grande surface spécifique ont diminué la quantité d'eau disponible autour des grains et par conséquent la distance inter-particules. Cette faible distance peut favoriser le pontage des particules via le développement des produits d'hydratation, pouvant impliquer une augmentation du seuil de cisaillement au cours du temps.

Enfin, des tests au rhéomètre ont été réalisés. Les auteurs en concluent que l'incorporation de métakaolin conduit le plus souvent à une augmentation de la viscosité (par rapport au mortier de référence). De plus, quelle que soit la vitesse de cisaillement, la viscosité augmente très fortement pour les mortiers contenant du MK1 et du MK2 (les plus purs). Le métakaolin MK3 ne l'augmente que très peu et le MK4 ne modifie pas la viscosité de manière significative pour des taux de 12,5% et 25%.

Dans le cas de bétons autoplaçants, Cyr et al. trouvent que l'ajout de métakaolin améliore la viscosité de la pâte de ciment (critère recommandé pour ce type de béton) en ralentissant la sédimentation des particules et en améliorant la dispersion des particules à l'état plastique (Cyr & Mouret, 2003). Toujours pour les bétons autoplaçants, Hassan et al. montrent que l'ajout de métakaolin au mélange augmente la demande en superplastifiant (Hassan et al., 2010). Ils montrent également que la viscosité plastique augmente avec la quantité de métakaolin : une augmentation est aussi bien observée pour des substitutions de 25% que de 8%. De plus, le seuil de cisaillement du béton augmente quand du métakaolin est ajouté avec un maximum pour 25% de substitution.

Rojo-Lopez et al. montrent aussi que l'ajout de métakaolin à un béton autoplaçant permet d'augmenter la viscosité du matériau (Rojo-López et al., 2022).

Cette augmentation de la demande en eau et cette modification de la viscosité peut mener à une limitation du ressuage des mortiers contenant des métakaolins (Perlot & Rougeau, 2007). De plus, ils permettraient d'augmenter significativement la thixotropie des bétons frais grâce à leur effet gélifiant lorsque le matériau est laissé au repos. Moulin et al. montrent ainsi que le métakaolin augmente de manière significative la thixotropie du matériau entre 5 et 90 minutes par rapport à un matériau ne contenant que du ciment (Moulin et al., 2001).

Dans certains cas, le métakaolin augmente la maniabilité du matériau, menant à des valeurs d'affaissement au cône MBE un peu plus élevées que pour un mortier classique 100% ciment (Malagavelli et al., 2018; Rajasekhar & Spandana, 2015). La maniabilité initiale est augmentée mais afin de prolonger cette période où le mortier est maniable, le mélange requiert un dosage en superplastifiant d'autant plus élevé que la quantité de métakaolin augmente (selon une étude où le taux varie entre 0 et 20% de substitution) (Rajasekhar & Spandana, 2015).

Dans d'autres études, le métakaolin rend le mortier plus facilement extrudable (Marchon et al., 2018). Selon Voigt et al., le métakaolin permet d'augmenter la résistance au très jeune âge et la stabilité de la forme (Voigt et al., 2010). Cette augmentation de la résistance au jeune âge du matériau pourrait lui conférer une bonne constructibilité.

3.2.2 Le laitier de haut-fourneau

Concernant la maniabilité, Megat Johari et al. montrent que pour des taux de remplacement du ciment par du laitier de haut-fourneau allant jusqu'à 60%, les bétons avaient une maniabilité d'autant plus importante que la quantité de laitier augmentait (Megat Johari et al., 2011). Selon Flynn et al., la maniabilité est améliorée quand du laitier est ajouté grâce à la régularité, la densité et la faible absorption d'eau des particules de LHF (Flynn et al., 2000). Les particules de ciment seraient ainsi mieux dispersées.

Boukendakdji et al. ont étudié l'influence du laitier de haut-fourneau et différents types de superplastifiants sur des bétons autoplaçants (Boukendakdji et al., 2012). Les résultats montrent l'ajout de 15% de laitier de haut-fourneau permet d'augmenter la maniabilité (valeur optimale selon les auteurs). Le seuil de cisaillement et la viscosité plastique ont quant à eux montré des valeurs décroissantes à mesure que la quantité de laitier augmentait.

Park et al. montrent que le seuil de cisaillement diminue jusqu'à 30% de substitution du ciment par du laitier puis augmente pour un taux de 45%. La viscosité plastique du mélange quant à

elle diminue quand la quantité de LHF augmente (Park et al., 2005). Ces résultats sont présentés dans la Figure I-31.



Figure I-31 : Effet de la teneur en laitier de haut-fourneau d'une pâte cimentaire sur les propriétés rhéologiques (Park et al., 2005)

Ahari et al. observent que la substitution du ciment par des laitiers de haut-fourneau entraîne la diminution du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique quel que soit le rapport E/C utilisé dans les mélanges (Ahari et al., 2015). Derabla et al. montrent également que l'ajout de LHF granulé ou cristallisé diminue la viscosité plastique du matériau (Derabla & Benmalek, 2014).

Adjoudj et al. observent la même chose pour des taux de laitier allant jusqu'à 30% mais aussi que le seuil de cisaillement augmente avec la quantité de laitier (Adjoudj et al., 2014).

Lu et al. ont observé que l'ajout de laitiers de haut-fourneau (noté LHF) à la formulation de mortiers imprimables a pour conséquence la baisse de la viscosité plastique (d'autant plus lorsque la quantité de LHF augmente) (Lu et al., 2019). Ils montrent en revanche qu'en combinaison avec des cendres volantes, les laitiers permettent d'augmenter aussi bien le seuil de cisaillement que la viscosité plastique du matériau.

Enfin, lorsque le LHF est activé avec une solution de silicate, la viscosité du matériau augmente (Marchon et al., 2018).

Tattersall montre que l'ajout de LHF baisse le seuil de cisaillement et augmente la viscosité plastique des mélanges contenant une faible quantité de ciment (200 kg/m³) (Tattersall, 1991). Tang et al. observent que les pâtes de ciment contenant des laitiers ont une viscosité plastique plus élevée, une stabilité plus faible et une vitesse d'écoulement plus faible que les pâtes de ciment pures, pour une même valeur d'affaissement (Tang et al., 2014).

Park et al. montrent que le laitier de haut-fourneau augmente la fluidité du matériau jusqu'à un taux de substitution de 30%. Dans leur étude, le laitier utilisé a une grande surface spécifique, des particules quasi sphériques et une réaction d'hydratation plus lente que celle du ciment. Les particules de laitier remplissent ainsi les espaces créés par des particules de ciment plus grandes et réduisent les forces de friction du matériau, entrainant une fluidité élevée de la pâte. L'augmentation de la quantité de laitier entraine une activité hydraulique plus faible, ce qui

pourrait entraîner une diminution du seuil de cisaillement à des taux plus élevés (Ozbay et al., 2016; Park et al., 2005).

Ting et al. ont étudié l'influence d'un laitier ultrafin sur les propriétés de pâtes de ciment (Ting et al., 2019). Ils observent que la substitution du ciment par du laitier ultrafin entraîne une prise rapide : l'augmentation du dosage en LHF réduit progressivement le temps de prise initiale de par la finesse des particules ajoutées. Le laitier a eu un effet négatif sur la fluidité du matériau en la réduisant à mesure que la quantité de laitier augmentait. Cependant, cela a pu être corrigé grâce à l'ajout d'un superplastifiant polycarboxylate.

De plus, l'ajout de LHF ultrafin a entraîné l'augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique de la pâte cimentaire ne contenant pas de superplastifiant (des résultats opposés ont été observés pour les matériaux en contenant).

Nespor et al. ont étudié l'influence de différentes additions minérales sur le comportement des encres cimentaires, dont le laitier de haut-fourneau (Nespor et al., 2021). Les résultats montrent par exemple que l'ajout de laitier de haut-fourneau a un effet notable sur la stabilité et la constructibilité des mortiers. Ainsi, les mélanges contenant du LHF étaient plus plastiques laissant les auteurs supposer que ces mortiers permettraient une impression des couches successives plus rapide et la possibilité d'imprimer des objets hauts.

Panda et al. montrent que l'ajout de laitier de haut-fourneau à un mortier imprimable doit être raisonnable (Panda & Tan, 2018b). En effet, plus la quantité de laitier du mélange augmente plus le matériau voit son temps d'ouvrabilité réduit et donc moins longtemps le mortier est extrudable. Les auteurs conseillent notamment de privilégier de faibles quantités de laitier de haut-fourneau pour des systèmes d'impression utilisant un malaxage discontinu.

Les résultats obtenus dans les études peuvent varier, entrainant soit l'augmentation soit la réduction de la viscosité plastique. Il semblerait qu'une tendance plutôt générale se dégage quant à l'incorporation de laitier de haut-fourneau dans un mortier : l'augmentation du seuil de cisaillement, permettant d'en améliorer la constructibilité. Les propriétés rhéologiques des mortiers pourraient donc être améliorées en ajoutant des laitiers de haut-fourneau. Selon Ugwu et al., le mélange optimal est composé de 50% de ciment et 50% de LHF (Ugwu et al., 2018).

3.3 Influence des additions minérales sur le retrait des mortiers et bétons

3.3.1 Le métakaolin

Brooks et al. montrent que le retrait endogène au très jeune âge (durant les 24 premières heures, voir Figure I-32) est d'autant plus réduit que la quantité de métakaolin augmente (pour des taux allant jusqu'à 15%). Cela pourrait être dû à l'effet de dilution du ciment par le métakaolin (Brooks & Megat Johari, 2001).



Figure I-32 : Effet du métakaolin sur le retrait endogène au très jeune âge (Brooks & Megat Johari, 2001)

Le retrait endogène à partir de 24h a également été mesuré et ce durant 200 jours comme présenté dans la Figure I-33.



Figure I-33 : Effet du métakaolin sur le retrait endogène à partir de 24h (Brooks & Megat Johari, 2001)

Ici, le métakaolin a pour effet d'augmenter le retrait endogène des bétons, de façon non proportionnelle à la quantité de MK. On peut notamment observer une augmentation rapide du retrait entre 24h et 14 jours. Enfin, la Figure I-34 présente l'effet du métakaolin sur le retrait endogène global du béton en intégrant le retrait au très jeune âge (non pris en compte dans la Figure I-31) (somme des Figure I-32 et Figure I-33). Le retrait endogène s'avère être augmenté pour le matériau contenant 5% de métakaolin tandis qu'il est réduit pour ceux en contenant 10% et 15%. Dans cette étude, la valeur de retrait endogène minimale est obtenue pour le béton contenant 15% de métakaolin.



Figure I-34 : Effet du métakaolin sur le retrait endogène global des bétons (Brooks & Megat Johari, 2001)

Kinuthia et al. trouvent des résultats similaires, bien que dans leur étude le retrait endogène maximal apparaît pour un matériau contenant 10% de métakaolin tandis qu'une réduction se manifeste pour ceux contenant 15% et 20% de MK (Kinuthia et al., 2000).

Wild et al. montrent à travers leurs travaux que le retrait endogène augmente dans un mortier contenant de 0% à 10% de métakaolin, alors qu'il est réduit pour un dosage supérieur à 15% (Wild et al., 1998b). Gleize et al. expliquent que cet effet peut être dû à une nucléation hétérogène, et ajoutent que le retrait endogène sur le long terme diminue d'autant plus que la quantité de métakaolin du mélange augmente, car la réaction pouzzolanique devient prédominante sur la réaction d'hydratation du ciment (Gleize et al., 2007).

Brooks et al. ont étudié l'effet du métakaolin sur le retrait de séchage des bétons (Brooks & Megat Johari, 2001). Leurs travaux, présentés dans la Figure I-35, montrent d'abord que le métakaolin réduit le retrait total à mesure que sa quantité augmente.



Figure I-35 : Effet du métakaolin sur le retrait total (Brooks & Megat Johari, 2001)

Le taux de substitution du ciment par du métakaolin a par conséquent une influence significative sur la réduction du retrait de séchage (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.3**6). Leurs travaux permettent de confirmer que les bétons contenant du métakaolin possèdent une porosité plus faible et une structure porale plus fine limitant la perte d'eau par diffusion vers l'environnement extérieur.



Figure I-36 : Effet du métakaolin sur le retrait de séchage (Brooks & Megat Johari, 2001)

Cornac et al. montrent que le métakaolin permet de limiter fortement les retraits total et endogène du mortier lorsqu'il est utilisé à fort dosage (40%) en réduisant notamment la taille des pores du matériau (Cornac et al., 2006). En effet, selon Singh et al., la taille des pores et la porosité totale des mortiers diminuent quand du métakaolin est ajouté (Singh & Garg, 2006). Ce phénomène est dû à un effet filler : les fines particules de métakaolin s'insèrent dans les espaces vides entre les grains de ciment modifiant ainsi les propriétés à l'état frais et offrant une composition plus compacte.

Guneyisi et al. ont également montré que le retrait de séchage diminue avec l'incorporation de métakaolin quel que soit le rapport eau sur liant E/L (0,35 et 0,55 testés) (Güneyisi et al., 2008). Zeljkovic trouve quant à lui que le retrait de séchage est réduit jusqu'à 50% lorsque 20% de métakaolin sont incorporés au matériau (Zeljkovic, 2009). Enfin, Khamel montre que le retrait de séchage des mortiers incorporant ou non du métakaolin augmente très fortement durant les 14 premiers jours (Khamel, 2021). Il observe toutefois que tous les mortiers incorporant du MK présentent des déformations liées au retrait de séchage moindres en comparaison avec le mortier de référence. Selon lui, la réaction pouzzolanique engendre une diminution de l'eau libre du système et par conséquence une diminution de l'eau évaporable disponible.

3.3.2 Les laitiers de haut-fourneau

Comme le GGBFS est un matériau hydraulique latent à réaction lente, la contrainte de déformation dans le matériau est plus faible à un âge précoce, conférant au matériau contenant des laitiers un retrait endogène moins important les premiers jours, mais entrainant un retard de prise et un gain en résistance plus lent (Lura et al., 2001; Snoeck et al., 2015; Wei et al., 2011).

De plus, une fois que la réaction pouzzolanique du laitier s'est mise en place, le retrait augmente considérablement dans le matériau, devenant plus important que dans un mortier classique. Tant que le laitier se comporte comme un filler (c'est-à-dire avant le début de la réaction pouzzolanique), augmenter la teneur en laitier revient finalement à augmenter le rapport eau sur ciment E/C, réduisant ainsi le retrait endogène au jeune âge (Wei et al., 2011). Les auteurs ajoutent que, bien que le retrait à long terme des matériaux contenant du laitier soit élevé, le facteur principal est certainement une réduction de la quantité d'eau des pores associée aux réactions pouzzolaniques.

Lura et al. observent également que l'ajout de laitier de haut-fourneau à des bétons hautes performances augmente le retrait endogène après 6 jours (Lura et al., 2001). Selon eux, ce phénomène peut être dû à la structure supposée plus dense de la pâte de ciment contenant des laitiers, qui présente des pores plus petits que le matériau de référence. Ces pores plus petits pourraient induire des forces capillaires plus grandes durant le processus d'auto-dessiccation, augmentant ainsi le retrait endogène.

Suntharalingam et al. ont étudié l'influence de différents laitiers de haut-fourneau sur le retrait endogène de mortiers (Suntharalingam & Takahashi, 2020). Les résultats montrent que les comportements varient énormément selon le type de laitier utilisé bien que dès que du laitier est incorporé au mélange, le retrait endogène est plus important que pour le mortier n'en contenant pas. Les auteurs concluent notamment que la taille des particules du laitier n'avait pas eu d'influence significative sur les valeurs de retrait endogène. De plus, le matériau présentant la valeur de retrait endogène la plus importante contient le laitier de haut-fourneau le plus cristallisé de l'étude. Selon eux, la teneur en minéraux du laitier cristallisé peut être un indicateur permettant d'évaluer le degré de retrait endogène du matériau final.

De manière générale, les études ont montré que le laitier de haut-fourneau avait tendance à augmenter le retrait endogène des matériaux (X. Hu et al., 2017; K. M. Lee et al., 2006). Selon Lee et al., cette augmentation pourrait être due à un retrait chimique plus important des matériaux contenant du laitier (K. M. Lee et al., 2006). De plus, la pâte de ciment-laitier possède une structure poreuse plus fine, contribuant à une humidité relative plus faible et augmentant alors le degré d'autodessiccation du matériau.

Saito et al. montrent que le laitier n'est pas seul responsable de l'augmentation du retrait, mais que ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la réaction hydraulique du laitier entraîne une phase C-S-H, ce qui signifie des réseaux poreux plus étroitement compactés (Saito et al., 2010). Le matériau possède une plus faible porosité, menant à des forces capillaires et une autodessiccation plus fortes, donc à un retrait endogène plus prononcé. La lenteur de la réaction des laitiers peut alors expliquer le fait que ce retrait se développe ultérieurement au retrait observé dans un matériau ne contenant que du ciment et que contrairement à ce dernier, le mortier contenant du laitier présente une évolution du retrait endogène sur le long terme, audelà de 42 jours (Snoeck et al., 2015).

Afin de palier partiellement à cette augmentation du retrait, des chercheurs proposent de combiner les laitiers avec des polymères super-absorbants, lesquelles s'avèrent être efficaces (Snoeck et al., 2015; Wyrzykowski & Lura, 2014). Certains observent également que pour les forts taux de substitution du ciment par des GGBFS (85%), très peu de retrait se manifeste au jeune âge. Cela est dû à la faible quantité d'hydroxyde de calcium provenant de la réaction d'hydratation du ciment, trop minime pour complètement activer le laitier. Il en résulte que ce dernier se comporte alors comme un filler.

Il est cependant intéressant de noter qu'en utilisant le laitier en substitution des granulats fins d'un béton autocompactant, Saito et al. montrent qu'il permet de réduire de manière significative le retrait endogène et le retrait au séchage du matériau, avec ou sans combinaison d'un SRA (adjuvant réducteur de retrait) (Saito et al., 2010).

Par ailleurs, Jianyong et al. montrent qu'un laitier de haut-fourneau ultrafin (taille de particule moyenne = 2,5 μ m) permet de réduire de manière significative le retrait de séchage d'un béton (Jianyong & Yan, 2001). La Figure I-37 présente ces résultats.



Figure I-37 : Retrait de séchage d'un béton contenant du ciment (Concrete A); d'un béton contenant du ciment et du LHF (Concrete B) et d'un béton contenant du ciment, du LHF et SF (Concrete C) (Jianyong & Yan, 2001)

On peut notamment voir qu'il n'y a pas de grande différence concernant le retrait avant 28 jours et que l'ajout de fumée de silice peut accentuer cette réduction du retrait de séchage sur le long terme (Concrete C). Les auteurs expliquent qu'en tant que particules très fines, les grains de laitier de cette étude peuvent remplir les petits pores et les vides qui sont nuisibles à la structure et aux macro-performances des bétons. Ils concluent sur le fait que l'ajout de laitier et de fumée de silice ultrafins permet de renforcer significativement la structure et réduire le retrait de séchage et le fluage du béton.

Enfin, le type d'activateur utilisé pour le laitier est un paramètre très important. Ainsi, Atis et al. montrent que le carbonate de sodium est le meilleur activateur vis-à-vis du retrait (pour un type de laitier donné) en comparaison avec de l'hydroxyde de sodium ou encore du silicate de sodium liquide. Les mortiers activés au carbonate de sodium présentent un retrait similaire voire légèrement inférieur à celui du mortier à base de ciment, alors que ceux activés à l'hydroxyde de sodium et au silicate de sodium ont un retrait 3 et 6 fois supérieur à celui du mortier de référence respectivement, dû à leur activation plus forte du laitier (Atiş et al., 2009).

D'autres matériaux tels que la poudre de verre, le filler calcaire ou encore les cendres volantes pourraient aider, dans certains cas, à limiter le retrait global des mortiers, mais ne seront pas étudiés dans ce manuscrit (Bentz, 2007; de La Varga et al., 2012; Kara et al., 2014; Yan & Chen, 2014).

3.4 Conclusion

Cette troisième partie bibliographique avait pour but de présenter quelques propriétés physico-chimiques des deux additions minérales qui seront utilisées dans cette étude : le métakaolin et le laitier de haut-fourneau. Il a ainsi été possible de voir leur influence sur l'hydratation du ciment mais aussi leur impact sur le retrait et les propriétés rhéologiques des mortiers et bétons.

Matériau pouzzolanique, le métakaolin modifie la microstructure des matériaux en contenant et permet la plupart du temps d'en augmenter la durabilité et d'en réduire le retrait total. La diminution du retrait endogène est d'autant plus importante que la quantité de métakaolin augmente. Ce dernier permet également de réduire le retrait de séchage en conférant au matériau une porosité plus faible.

Concernant son influence sur les propriétés à l'état frais des mortiers, la structure en feuillets de ses particules mène à une demande en eau et une consommation de superplastifiant plus importantes que le ciment. Cela a un impact direct sur la maniabilité, qui a tendance à diminuer à mesure que la quantité de métakaolin augmente. De manière générale, les effets du métakaolin dépendent de sa qualité et peuvent changer en fonction de sa provenance, de sa granulométrie et de sa pureté. Ainsi, les effets sur la viscosité plastique des mortiers sont difficiles à cerner.

Matériau possédant des propriétés hydrauliques latentes, le laitier de haut-fourneau nécessite une activation pour sa réaction. Même s'il présente de manière générale un impact négatif sur le retrait des matériaux (retrait endogène plus important que le ciment sur le long terme), le laitier permet de maintenir voire d'augmenter les performances mécaniques à long terme et d'améliorer les propriétés rhéologiques en augmentant par exemple le seuil de cisaillement et par conséquent la vitesse de structuration des mortiers. Cependant, dans le cas des mortiers imprimables, il reste très important de limiter les taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau afin de ne pas pénaliser trop fortement le temps d'ouvrabilité des encres qui diminuerait. Le laitier de haut-fourneau a également pour effet de réduire le temps de prise des matériaux tout en augmentant leur maniabilité.

Conclusion, objectifs et méthodologie

Cette partie bibliographique a présenté les différentes caractéristiques que doivent posséder les matériaux imprimables. L'hydratation du ciment ainsi que les différents types de retrait ont été développés. Ensuite, des moyens permettant de mesurer ces retraits ont été exposés. Enfin, une partie a été dédiée à la présentation des deux additions minérales qui seront utilisées dans cette étude : le métakaolin et le laitier de haut-fourneau. L'impact de ces deux matériaux sur l'hydratation des ciments, le retrait et les caractéristiques rhéologiques des mortiers et bétons a finalement été introduit.

Cette première partie a donc présentés les enjeux de cette étude et a mis en avant plusieurs points clés. Concernant l'impression 3D, le but étant de développer une encre à impact environnemental plus bas, il faut en amont développer une méthodologie de formulation permettant de créer et caractériser des mortiers au laboratoire, imprimables ensuite en conditions chantier. Pour cela, différentes encres devront être réalisées en substituant partiellement la part clinker par des additions minérales. L'influence de ces dernières sur les caractéristiques rhéologiques, les performances mécaniques et la durabilité des mortiers devra être étudiée.

Le métakaolin et les laitiers de haut-fourneau ont été retenus pour diminuer la quantité de ciment des encres. Divers essais ont été cités afin d'apprécier les caractères pompable, extrudable et constructible des mortiers et devront être testés afin de les valider ou non à l'échelle laboratoire. Des adjuvants devront également être incorporés aux mélanges afin d'en apprécier l'influence sur le comportement rhéologique des mortiers. Ces ajouts devront se faire en prenant garde aux éventuelles interactions et incompatibilités qui pourraient exister.

En parallèle de cela, les différents types de retrait et leur mécanisme ont été présentés. Les matériaux très chargés en ciment étant le plus souvent très sujet au problème de fissuration qu'engendre le retrait, il conviendra alors d'en faire la mesure et le suivi au cours du temps. Différents protocoles ont été détaillés pour les divers types de retrait. De plus, des additions minérales comme le métakaolin qui a été retenu pour la substitution du ciment tendent à limiter le retrait. Plusieurs adjuvants ainsi que leurs effets sur le comportement au retrait des matériaux cimentaires ont été mis en avant. Il en ressort qu'une maîtrise de ces derniers est inévitable vis-à-vis des interactions, incompatibilités et/ou synergies qui peuvent avoir lieu au sein du matériau.

Afin de répondre aux différents objectifs de la thèse, le plan expérimental présenté dans la Figure I-38 a été adopté :

- Partie II : formulation et caractérisation d'encres à liants binaires. L'objectif principal ici est d'étudier l'influence du laitier de haut-fourneau et du métakaolin séparément sur les propriétés aux états frais et durci de mortiers imprimables. Cette partie sera divisée en 3 chapitres :
 - Le chapitre 1 regroupera les résultats obtenus à l'échelle laboratoire. Dans un premier temps, les différents matériaux qui seront utilisés dans toute cette étude seront présentés. Une attention particulière sera mise sur les additions minérales choisies : le métakaolin et le laitier de haut-fourneau. Ensuite, il s'agira de présenter les divers essais de caractérisation à l'état frais et à l'état durci qui seront

réalisés. Enfin, les résultats de formulation et de caractérisation des encres cimentaires binaires seront présentés dans une dernière section. Ces mortiers auront pour liant une partie cimentaire (un CEM I) à laquelle s'ajoutera soit du métakaolin, soit du laitier de haut-fourneau. Les mortiers seront développés afin d'être imprimables au laboratoire et caractérisés selon plusieurs critères tels que la vitesse de structuration, l'évolution des différents types de retrait, des performances mécaniques, de la porosité.

- Le chapitre 2 visera à présenter les résultats obtenus à l'échelle 1. Les encres ayant été formulées, caractérisées et désignées comme étant imprimables à l'échelle laboratoire, il s'agira maintenant de vérifier l'imprimabilité d'une sélection de mortiers à liants binaires à l'échelle 1. Le classement des encres selon leur aptitude à être constructible obtenu au laboratoire sera également vérifié. Il sera également possible d'observer des comportements différents des encres et d'apprécier l'influence du changement d'échelle sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci de ces mortiers à liants binaires. Enfin, l'accent sera mis sur l'observation de comportements inattendus des mortiers obtenus lors des impressions à l'échelle 1.
- Le chapitre 3 reviendra à l'échelle laboratoire avec pour but d'expliquer les phénomènes précédemment observés à l'échelle 1. Ainsi, des solutions touchant directement à la composition des formulations seront proposées. L'adjuvantation sera remise en question et modifiée afin de tenter de résoudre ces problèmes de comportements. Enfin, une dernière section visera à utiliser des essais de caractérisation différents et plus poussés tels que l'analyse du comportement de certains matériaux au rhéomètre, afin de trouver des explications aux phénomènes observés lors des tests d'impression à l'échelle 1.
- Partie III : formulation et caractérisation d'une encre à liant ternaire. L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'influence de la combinaison de laitier de hautfourneau avec du métakaolin sur les propriétés aux états frais et durci des encres cimentaires. Cette dernière partie sera divisée en 2 chapitres.
 - Le chapitre 1 déclinera les essais réalisés au niveau du laboratoire. Ainsi, la méthodologie de formulation de l'encre ternaire, incorporant du ciment de type CEM I, du laitier de haut-fourneau et du métakaolin sera développée. Cette méthodologie impliquera la création d'une nouvelle encre de référence dont la composition de l'adjuvantation sera basée sur les résultats précédemment obtenus via les encres binaires. Ensuite, une section visera à présenter les propriétés à l'état frais et à l'état durci (caractéristiques rhéologiques et de retrait), permettant d'établir une comparaison de l'encre ternaire par rapport à sa référence. Ainsi, il sera possible d'évaluer l'influence des additions minérales sur le comportement de l'encre.
 - Le chapitre 2 présentera les essais réalisés à plus grande échelle. L'imprimabilité de l'encre ternaire sera testée à l'échelle 1 (c'est-à-dire sur une petite imprimante permettant la réalisation d'objets imprimés de taille moyenne), comme les encres binaires, mais également à l'échelle dite « chantier » (c'est-à-dire avec une

imprimante déplaçable sur chantier et permettant l'impression de grandes structures tels que des bâtiments). Il sera alors possible d'observer et d'évaluer l'influence de ces différents changements d'échelles ainsi que l'impact de l'utilisation de matériels différents (imprimantes et pompes) sur le comportement de l'encre ternaire. Finalement, une présentation des différents objets imprimés avec ce mortier sera faite.



Figure I-38 : Représentation schématique du plan expérimental suivi dans cette étude

Partie 2

Formulation et caractérisation d'encres binaires incorporant du laitier de hautfourneau ou du métakaolin

Introduction

Le choix des matériaux de cette étude s'est porté sur le laitier de haut-fourneau et le métakaolin dont l'intérêt a été vu dans l'état de l'art de la partie précédente. Ainsi, dans cette seconde partie, la formulation et la caractérisation d'encres binaires contenant du ciment et du laitier de haut-fourneau ou du ciment et du métakaolin seront présentées.

Un premier chapitre visera à présenter les matériaux et leurs caractéristiques physicochimiques ainsi que les essais utilisés pour développer la méthodologie de formulation des encres. Les essais employés pour caractériser les matériaux à l'état frais et à l'état durci feront également l'objet d'une présentation. Enfin, les résultats de caractérisation au laboratoire des encres binaires à l'état frais et à l'état durci seront exposés et étudiés. Il sera alors possible d'apprécier l'influence de chaque addition minérale incorporée à différents taux sur les propriétés des mortiers imprimables.

Un second chapitre s'attardera sur les tests d'impression réalisés à l'échelle 1. Ainsi, l'influence du changement d'échelle sur les propriétés aux états frais et durci des encres sera traitée. Enfin, nous observerons de plus près les différents problèmes survenus lors de ces essais d'impression et amènerons des pistes de travail sur la modification de la formulation des encres.

Pour finir, un troisième chapitre tendra à comprendre les phénomènes précédemment observés à l'échelle 1. Des solutions affectant les formulations seront présentées et des essais de caractérisation supplémentaires seront adoptés afin de discriminer les mortiers adaptés aux conditions d'impression de cette étude et ceux qui ne le sont pas.

Chapitre 1 | Formulation et caractérisation des encres au laboratoire

Ce premier chapitre vise à présenter les matériaux utilisés dans cette étude ainsi que la méthodologie de formulation des encres adoptée. Les caractéristiques des encres binaires aux états frais et durci seront également commentées ici.

1.1 Présentation et caractérisation des matériaux

Tous les mortiers formulés dans cette étude sont composés de ciment CEM I 52,5N contenant au minimum 95% de clinker et proposé par l'entreprise Eqiom, de laitiers de haut-fourneau fournis par Ecocem et d'un métakaolin flash proposé par Argeco. Enfin, le sable calcaire naturel fourni par les Carrières du Boulonnais constitue le squelette granulaire des encres.

Les adjuvants utilisés dans cette étude et proposés par Chryso sont le plastifiant réducteur d'eau, sous forme liquide et commercialisé sous le nom de CHRYSO®Fluid Optima 100 et composé d'une base phosphate modifiée, avec un extrait sec de $31\% \pm 1,5\%$. Ce premier adjuvant sera nommé SP(1) dans la suite du document.

Un superplastifiant haut réducteur d'eau, sous forme solide et non commercialisé, a également été utilisé (appelé SP(s)). Ce dernier est un polymère polycarboxylate éther (PCE).

Un modificateur de viscosité non commercialisé (VMA-1) et sous forme de poudre est testé dans les formulations. Cet adjuvant est un gélifiant et épaississant dérivé de la cellulose.

Enfin, nous utiliserons la poudre de cohésion commercialisée sous le nom BELITEX® Addichap VMA (VMA-2). Cette poudre est un mélange de gélifiant, d'épaississant et de viscosant de type amidon.

Les mortiers binaires, c'est-à-dire ceux présentés dans cette seconde partie, sont composés du superplastifiant solide SP(s) et du modificateur de viscosité VMA-1. L'encre ternaire, qui sera présentée dans la troisième partie, est composée du superplastifiant solide SP(s) et des deux poudres modificatrices de viscosité VMA-1 et VMA-2.

La distribution granulométrique des matériaux a été mesurée par voie sèche via un analyseur de particules à diffraction laser. Les matériaux sont également caractérisés par fluorescence des rayons X (FX), diffraction des rayons X (DRX) et analyseur d'adsorption par azote. Le métakaolin est observé au microscope électronique à balayage (MEB) pour comprendre les résultats de la distribution granulaire obtenue. Le pycnomètre hélium est utilisé pour déterminer la densité absolue des matériaux. Ces données serviront par la suite à réaliser les substitutions volumiques du ciment par les additions minérales. Les analyses précédemment citées ont permis de caractériser nos matériaux. De plus, les fiches techniques des matériaux de cette étude sont à retrouver en annexes A, B et C.

La Figure II-1 présente les distributions granulométriques obtenues pour les matériaux utilisés.



Figure II-1 : Distributions granulométriques du ciment, du laitier de haut-fourneau et du métakaolin

Si le ciment et le laitier de haut-fourneau ont une taille de particules relativement similaire, le métakaolin lui semble bien plus grossier.

Le Tableau II-1 présente les caractéristiques physico-chimiques du ciment, du laitier de haut-fourneau et du métakaolin.

Matériau Masse volumiqu (g/cm ³)		Diamètre de particule médian D50 (µm)	Surface spécifique (m²/g)	
Ciment	3,16	8	0,98	
Laitier de haut- fourneau	2,90	8	2,84	
Métakaolin	2,63	39	15,46	

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques du ciment, du laitier de haut-fourneau et du métakaolin

Le ciment possède une masse volumique de 3,16 g.cm⁻³ et un diamètre de particule médian D_{50} de 8 µm. Le laitier de haut-fourneau a une masse volumique de 2,90 g.cm⁻³ et D_{50} de 8 µm. Le métakaolin possède une masse volumique de 2,63 g.cm⁻³ et un diamètre de particule médian D_{50} de 39 µm. Le sable, quant à lui, a une masse volumique de 2,70 g.cm⁻³ et une distribution granulaire comprise entre 0 et 2 mm avec 19% de particules fines, de taille inférieure à 63 µm. La distribution granulométrique grossière du métakaolin est surprenante et peut être due à l'agglomération de fines particules de métakaolin sur les grains de quartz naturellement présents dans le matériau. La Figure II-2 montre ce phénomène. Cette présence abondante de quartz est reflétée par la présence de ses pics majeurs lors de l'analyse DRX (voir annexe D) et est confirmée par les travaux de Souayfan qui a travaillé sur le même type de métakaolin utilisé dans cette étude (Souayfan, 2021). Le Tableau II-2 présente les résultats obtenus lors des analyses FX du métakaolin et les données de la fiche technique du laitier de haut-fourneau sont à retrouver en annexe B.



Figure II-2 : Images MEB d'une section polie de métakaolin à différents grossissements avec a : vue d'ensemble de la population ; b : grain de quartz entouré de métakaolin ; c : vue zoomée de la population ; d : structure en feuillet du métakaolin

Tableau II-2 :	<i>Composition</i>	chimique du	métakaolin,	en %
----------------	--------------------	-------------	-------------	------

Matériau	Al2O3	CaO	Fe2O3	K2O	MgO	SiO2	TiO2
Métakaolin	30,8	1,26	3	0,36	0,17	57,97	1,17

En comparaison avec un métakaolin très pur comme celui utilisé par Gleize et al. (52% SiO₂, 44% Al₂O₃), le métakaolin utilisé (58% SiO₂, 31% Al₂O₃, valeurs obtenues via les tests FX) comprend plus de silice due à la présence d'un squelette de quartz dont la taille de particule est plus grossière (Gleize et al., 2007). Cependant, ce métakaolin de moindre pureté rend le matériau plus économique qu'un métakaolin à haute pureté, le rendant ainsi plus adapté aux besoins visés.

1.2 Méthodologie de formulation et description des essais de caractérisation

1.2.1 Méthodologie de formulation

Dans cette partie, tous les mortiers sont développés au laboratoire et leur imprimabilité est simulée manuellement. Le ciment est partiellement substitué. Ainsi, des liants contenant différentes teneurs de laitier de haut-fourneau ou de métakaolin sont développés. Les taux de substitution volumique du ciment par le LHF sont de 0-10-20-30-40-50% tandis que ceux par

le métakaolin sont de 0-15-30-50-60-70%. Dans la suite de l'étude, tous les mortiers seront nommés par leur pourcentage d'addition minérale suivi de la lettre « L » pour le laitier de haut-fourneau ou de la lettre « M » pour le métakaolin (par exemple, le mortier contenant 70% de ciment et 30% de laitier de haut-fourneau sera le mortier « 30L »).

Dans un premier temps, un mortier de référence (nommé « Réf » dans la suite du manuscrit) dont le liant est uniquement composé de ciment est formulé au laboratoire, puis une substitution volumique partielle du ciment par l'un des deux matériaux est réalisée.

Nous avons choisi de formuler tous les matériaux de cette partie en gardant un volume de liant constant et une maniabilité initiale constante plutôt qu'un rapport eau/liant (E/L) constant. En effet, remplacer une partie du ciment par des additions minérales peut fortement modifier le comportement rhéologique des matériaux. De plus, en fixant la maniabilité, tous les mortiers ont le même comportement initial à l'état frais.

Pour ce faire, la dose de saturation en superplastifiant SP(s) est déterminée (de LARRARD et al., 1996). Cela permet ainsi d'obtenir le dosage en superplastifiant le plus économique pour chaque encre.

La quantité d'agent modificateur de viscosité VMA-1 est maintenue fixe pour tous les mortiers. En effet, une étude montre qu'au-delà d'une certaine quantité de VMA, cet adjuvant n'influence plus de manière significative la vitesse de structuration du matériau (Baz et al., 2022).

Une fois les quantités d'adjuvants établies, il s'agit alors d'ajuster la quantité d'eau des mortiers.

1.2.2 Procédure de malaxage des mortiers

Basée sur la norme NF EN 196-1 (Méthodes d'essai des ciments – Partie 1 : Détermination des résistances NF-EN 196-1, 2016), la procédure de malaxage des mortiers au laboratoire se déroule comme suit :

- Introduction de tous les composants secs dans le bol du malaxeur, en commençant par le ciment et éventuellement le laitier de haut-fourneau ou le métakaolin. Le sable puis les adjuvants solides SP(s) et VMA-1 sont ensuite ajoutés.
- Homogénéisation du tout durant 30s à 60 RPM (tours par minute).
- Ajout de l'eau de gâchage et malaxage à 60 RPM pendant 60s.
- Malaxage du mortier à 120 RPM durant 30s.
- Arrêt du malaxage et raclage du bol du malaxeur pendant 30s.
- Malaxage du matériau à 120 RPM durant 150s.

Cette procédure de malaxage sera suivie pour la formulation de tous les mortiers de l'étude.

1.2.3 Présentation des essais de caractérisation des formulations

1.2.3.1 Essai au cône de Marsh

La dose de saturation en superplastifiant de chaque liant est déterminée via l'essai au cône de Marsh présenté sur la Figure II-3 et la méthodologie de mesure proposée par l'Afrem (de LARRARD et al., 1996).



Figure II-3 : Cône de Marsh muni d'une buse de 12,5mm de diamètre

Cette méthode implique la préparation de 1,5L de mortier. Les quantités de sable et d'eau sont maintenues constantes et une substitution volumique du ciment est réalisée pour chaque pourcentage d'addition minérale. Les quantités de matériaux utilisées pour chaque essai et donc chaque mortier sont présentées dans le Tableau II-3.

Mortier	Ciment	Laitier de haut-fourneau	Métakaolin	Sable	Eau
50L	611	560,55		1522	550
40L	733	448,44		1522	550
30L	855	336,33		1522	550
20L	977	224,22		1522	550
10L	1099	112,11		1522	550
Réf	1222			1522	550
15M	1038		153	1522	550
30M	855		306	1522	550
50M	611		510	1522	550
60M	489		612	1522	550
70M	366		714	1522	550

Tableau II-3 : Composition des mortiers caractérisés au cône de Marsh (masse en grammes)

Tous les matériaux secs sont placés dans le bol du malaxeur en commençant par le ciment puis l'addition minérale concernée, le sable et enfin le superplastifiant (pour cet essai, nous n'ajoutons pas l'adjuvant modificateur de viscosité). Les matériaux sont homogénéisés durant 30s à 60 RPM (tours par minute) avant d'y ajouter l'eau. Le tout est ensuite malaxé pendant 60s à 60 RPM, puis à 120 RPM durant 30s. Le malaxage est stoppé pendant 30s afin de racler le bol puis reprend à 120 RPM durant 150s.

Le mortier est ensuite transvasé dans le cône. L'essai au cône de Marsh commence donc 5 minutes après le contact eau-liant. Le temps « t » pris pour que 500mL de mortier s'écoulent à travers le cône est ensuite chronométré. Une courbe représentant la variation de log(t) en fonction du pourcentage de superplastifiant est tracée pour chaque mortier et la valeur du dosage à saturation en superplastifiant correspond au dosage pour lequel une droite ayant une pente de 2/5 est tangente à la courbe.

1.2.3.2 Essai d'imprimabilité au pistolet

La Figure II-4 présente un pistolet à colle muni d'une buse de 1cm diamètre et utilisé au laboratoire afin de simuler l'imprimabilité des mortiers. Cela permet notamment de limiter les quantités utilisées et de tester à l'échelle du laboratoire. Il existe divers critères permettant la validation d'une encre cimentaire parmi lesquels nous pouvons citer la pompabilité, l'extrudabilité et la constructibilité du mortier (Khalil, 2018). Le mortier doit être en mesure de sortir du pistolet sans blocage. Pour autant, il ne doit pas être trop fluide afin de pouvoir être constructible, c'est-à-dire supporter le poids des couches qui y seront superposées durant l'impression. Les couches d'un mortier imprimé doivent également posséder un bon aspect de surface, être régulières et sans craquelure.



Figure II-4 : Pistolet à colle utilisé pour simuler l'impression manuelle d'un mortier (Khalil, 2018)

1.2.3.3 Essai d'étalement à la table à chocs



Figure II-5 : Table à chocs, dame et moule utilisés pour réaliser les essais d'étalement

L'essai d'étalement à la table à chocs présenté dans la Figure II-5 est utilisé au laboratoire afin d'obtenir une valeur cible d'étalement du mortier de référence lorsque celui-ci est soumis à 15 chocs successifs. Les tests sont réalisés selon la norme NF-EN 1015-3 directement à la fin du processus de malaxage dont la durée est de 4min30 (Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie - Partie 3 : Détermination de la consistance du mortier frais (avec une table à secousses). NF EN 1015-3, 2007). De plus, des mesures d'étalement des mortiers sont effectuées à une échéance de 30 minutes après le contact eau-liant afin de comparer l'évolution du comportement à l'état frais des matériaux. Afin que les mortiers restent au repos jusqu'à la mesure, ces derniers sont placés dans le cône directement à la fin du malaxage et ne sont pas sollicités durant 25 minutes. L'essai et la prise de mesure sont effectués après ce laps de temps.

1.2.3.4 Essai au fall cône

La Figure II-6 présente l'essai au fall cône. Celui-ci est utilisé pour obtenir une indication sur la vitesse de structuration d'un mortier imprimable au cours du temps. Initialement basé sur la norme ISO 17892-6, la méthode suivie dans cette étude est celle proposée par Baz et al. (Baz et al., 2022). L'essai consiste à faire pénétrer un cône de masse et d'angle connus dans le matériau non sollicité au cours du temps. Le cône choisi ici possède un angle de 30° et une masse de 80g à laquelle sont ajoutés 100g supplémentaires. Chaque mortier est testé trois fois et les résultats présentés sont la moyenne des valeurs obtenues à travers les trois essais.



Figure II-6 : Essai au fall cône

En fin de malaxage, le mortier est mis en place dans un contenant circulaire de 5cm de hauteur et choqué 15 fois. La surface est arrasée puis le matériau est laissé au repos durant 30s. Ensuite, des mesures sont réalisées toutes les 150s en faisant pénétrer le cône, préalablement placé à la surface de l'échantillon, durant 5s dans le matériau. Ainsi, la première mesure a lieu 7 minutes après le contact eau-liant. Les mesures successives sont suffisamment espacées dans l'échantillon afin d'éviter toute perturbation liée à la mesure précédente.

Pour chaque échéance, la profondeur de pénétration du cône permet d'obtenir une valeur de seuil de cisaillement τ_0 menant ainsi à l'étude de l'évolution du seuil de cisaillement au cours du temps (Estellé et al., 2013), selon :

$$\tau_0 = \frac{F\cos^2\theta}{\pi h^2 tan\theta} \qquad \qquad Equation \ 20$$

Avec :

 τ_0 : le seuil de cisaillement (Pa)

- F : la force générée par la masse totale du cône (N) avec F = masse du cône*9,81
- h : la profondeur de pénétration du cône (mm)
- θ : l'angle du cône (degrés)

Selon Roussel, le matériau laissé au repos voit son seuil de cisaillement augmenter graduellement au cours du temps. La phase de structuration du matériau (Roussel, 2006a), en lien avec la formation de ponts d'hydrates C-S-H entre les grains de ciment (Wangler et al.,

2016), commence après quelques secondes et dure quelques dizaines de minutes (Lootens et al., 2009; Perrot et al., 2015; Roussel et al., 2012; Subramaniam & Wang, 2010). Ainsi, Ovarlez et Roussel proposent une relation linéaire entre le seuil de cisaillement τ_0 , le temps de repos t et la vitesse de structuration du matériau A_{thix} (Ovarlez & Roussel, 2006; Roussel et al., 2012; Roussel & Cussigh, 2007). Cette relation est présentée dans l'équation 21 :

$$\tau_0(t) = A_{thix} \cdot t + \tau_{0,0} \qquad Equation 21$$

Avec :

t : le temps au repos (s)

A_{thix} : la vitesse de structuration (Pa/s)

 $\tau_{0(t)}$: le seuil de cisaillement (Pa)

 $\tau_{0,0}$: le seuil de cisaillement initial (Pa)

Dans cette étude, l'essai au fall cône permettra également de classifier les mortiers selon leur aptitude à être constructible. Ce classement sera vérifié lors des essais d'impression à échelle 1.

1.2.3.5 Essai au scissomètre

La Figure II-7 présente le scissomètre utilisé dans cette étude afin de vérifier le classement des mortiers selon leur constructibilité établi par l'essai au fall cône. Le principe consiste à cisailler le mortier frais par la pénétration et la rotation d'une pale dans un matériau laissé au repos.



Figure II-7 : Essai au scissomètre

Inspiré de la norme NF P94-072 dédiée à l'étude des sols, la vitesse de rotation de la pâle est modifiée afin de respecter les temps d'essais relatifs au processus d'impression 3D (Sols : reconnaissance et essais - Essai scissométrique en laboratoire NF P94-072, 2015). La vitesse appliquée ici est de 130 degrés/minute dans le but d'obtenir des temps de mesures inférieurs à 2 minutes.

La pale la plus large, c'est-à-dire celle de 25,4mm de diamètre et de 25,4mm de hauteur est utilisée pour tous les tests. Le ressort est adapté à chaque mortier en fonction de sa rigidité.

Ainsi, le ressort de 0,4142 degrés de rotation est utilisé pour caractériser le mortier de référence tandis que le ressort de 0,1830 degrés de rotation est utilisé pour tous les autres mortiers.

À la fin du malaxage, le mortier est mis en place dans le moule et choqué 15 fois avant l'arasage. Après 7 minutes du contact eau-liant, la pale est insérée dans le matériau et mise en rotation jusqu'à la rupture de celui-ci. Pour chaque matériau, les mesures sont réalisées toutes les 150s et les tests sont répétés 3 fois. Un espace suffisant est laissé entre les empreintes de la pale pour chaque mesure pour ne pas perturber les résultats. Ceci implique l'emploi de deux moules (comme ceux utilisés pour le test au fall cône) afin de pouvoir réaliser suffisamment de points de mesure.

Une valeur du seuil de cisaillement τ_0 est obtenue pour chaque échéance et permet de tracer une courbe de ce seuil en fonction du temps pour ensuite estimer la valeur de la vitesse de structuration A_{thix} du mortier via la relation de l'équation 22 :

$$\tau_0 = \frac{M}{K} \qquad Equation \ 22$$

Avec :

 τ_0 : la contrainte seuil de cisaillement (N/m²)

M : le couple de cisaillement mesuré à partir de la déflexion du ressort (Nm)

K : un coefficient dépendant de la forme et des dimensions de la pale (m³).

1.2.3.6 Essai à l'aiguille de Vicat

Afin de pouvoir estimer le temps de début de prise de chaque mortier imprimable, des mesures sont réalisées grâce à un appareil Vicat selon la norme NF EN 196-3 (Méthodes d'essais des ciments – Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité. NF-EN 196-3, 2017). Cependant, les essais sont faits sur mortiers et non sur pâte. Comme indiqué dans la norme, les échantillons sont protégés du séchage entre chaque mesure.

1.2.3.7 Essais mécaniques

Des essais de résistance en flexion et en compression sont effectués sur les mortiers imprimables binaires à 2, 7, 28, 90 et 180 jours selon la norme NF EN 196-1 afin d'apprécier l'influence du laitier de haut-fourneau et du métakaolin sur les performances mécaniques de l'encre (Méthodes d'essai des ciments – Partie 1 : Détermination des résistances NF-EN 196-1, 2016). Ces valeurs obtenues sur des éprouvettes 40x40x160mm³ confectionnées en moules de manière normalisée pourront ensuite être comparées aux valeurs obtenues pour des éprouvettes imprimées, dans le chapitre 2.

Les essais de résistance en flexion sont réalisés sur 3 éprouvettes pour chaque mortier. A la suite de cela sont donc obtenus 6 corps d'épreuve. Les essais de résistance en compression sont effectués sur 5 de ces corps d'épreuve tandis que le dernier sera analysé au porosimètre à mercure.

1.2.3.8 Essais de porosimétrie au mercure

Un échantillon de chaque mortier prélevé dans les corps d'épreuve prévu pour les essais mécaniques est analysé en porosimétrie au mercure afin d'obtenir leur distribution poreuse et leur porosité accessible au mercure. Afin de permettre cette analyse, l'échantillon est scié en cube de 1x1x1 cm³.

1.2.3.9 Suivi des retraits total, endogène et de séchage

Les retraits total et endogène sont suivis au cours du temps selon la norme NF P15-433. La Figure II-8 présente les différentes étapes de l'essai. Les éprouvettes sont confectionnées dans des moules 40x40x160mm³ munis de plots aux extrémités (Méthodes d'essais des ciments – Détermination du retrait et du gonflement NF P15-433, 1994).



Figure II-8 : Étapes relatives au suivi du retrait, avec a : moule 40x40x160mm³ muni de plots ; b : éprouvettes isolées de l'extérieur par de l'aluminium adhésif dans le cas de la mesure du retrait endogène ; c : rétractomètre permettant la mesure linéique verticale

Les éprouvettes destinées à la mesure du retrait total sont conservées dans une enceinte climatique régulée à $20 \pm 1^{\circ}$ C et $50 \pm 5\%$ d'humidité relative (HR) après démoulage. Les conditions sont les mêmes pour le suivi du retrait endogène mais dans ce cas-ci, les éprouvettes sont isolées de l'extérieur par de l'aluminium adhésif. Cela permet d'éviter tout échange hydrique avec l'environnement. Le suivi de ces deux types de retrait permet d'en déduire ensuite le retrait de séchage en faisant l'hypothèse que le retrait total est égal à la somme des retraits endogène et de séchage (Aïtcin et al., 1998) en négligeant les 2 autres types de retrait à savoir le retrait plastique et le retrait thermique.

Un suivi massique des éprouvettes est effectué afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de perte de masse pour les éprouvettes servant à la mesure du retrait endogène. La mesure du retrait se fait par le suivi de la mesure linéique sur la longueur (160 mm) des éprouvettes de mortier.

1.3 Résultats : formulation et caractérisation

Pour rappel, la méthodologie de formulation des encres est la suivante :

- Détermination du dosage à saturation en superplastifiant de chaque liant
- Formulation d'une encre de référence en ajustant la quantité d'eau afin d'obtenir un mortier imprimable manuellement
- Caractérisation de ce matériau à la table à chocs pour obtenir une valeur cible d'étalement après 15 coups

- Formulation des mortiers à liant combiné en ajustant la quantité d'eau pour obtenir une encre imprimable au laboratoire

1.3.1 Formulation

1.3.1.1 Demande en superplastifiant des matériaux et dosage en VMA

L'essai au cône de Marsh fournit le pourcentage de superplastifiant à saturation de chaque liant c'est-à-dire pour des teneurs allant de 0% à 50% avec un pas de 10% pour le laitier de haut-fourneau et des pourcentages égaux à 0% - 15% - 30% - 50% - 60% et 70% de métakaolin. La Figure II-9 présente les courbes du log(t) en fonction du pourcentage de superplastifiant solide SP(s) incorporé aux mortiers contenant du LHF et la Figure II-10 ceux contenant du MK. La quantité de superplastifiant est calculée par rapport à la masse totale de liant.



Figure II-9 : Résultats obtenus au cône de Marsh pour le mortier de référence et les mortiers 10L, 20L, 30L, 40L et 50L



Figure II-10 : Résultats obtenus au cône de Marsh pour le mortier de référence et les mortiers 15M, 30M, 50M, 60M et 70M

En adéquation avec la méthode proposée par l'Afrem, les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-4. Dans certains cas, la zone de tangence est assez large. De ce fait, nous avons choisi d'arrondir les valeurs de dosage à saturation à la valeur supérieure quand cela était nécessaire.

% LHF	% SP(s)	M(SP(s)) (kg/m ³)	% MK	% SP(s)	M(SP(s)) (kg/m ³)
0	0,40	3,26	0	0,40	3,26
10	0,40	3,23	15	0,50	3,97
20	0,40	3,20	30	0,50	3,87
30	0,40	3,18	50	0,80	5,98
40	0,40	3,15	60	0,80	5,87
50	0,40	3,12	70	0,80	5,76

Tableau II-4 : Dosage à saturation en superplastifiant des différents liants binaires

Le laitier de haut-fourneau ne semble pas affecter la quantité de superplastifiant à saturation (0,40% de la masse de liant). A l'inverse, la quantité de superplastifiant augmente avec le taux de substitution du ciment par le métakaolin. Cela peut être dû à la structure en feuillets des particules de métakaolin (Erreur ! Source du renvoi introuvable.d). Malgré la distribution granulométrique grossière du matériau due à la présence abondante de quartz, la surface spécifique très élevée du métakaolin entraîne une forte consommation de superplastifiant.

En effet, l'analyse par adsorption d'azote avec la méthode BET montre que le métakaolin possède une surface spécifique beaucoup plus élevée que le laitier de haut-fourneau et le ciment (15,46 m²/g contre 2,84 m²/g et 0,98 m²/g respectivement). Ainsi, le dosage à saturation du superplastifiant augmente avec la quantité de métakaolin dans le liant. Ce dosage double même pour des taux de substitution égaux ou supérieurs à 50%.

Dans leur étude, Dinakar et al. ont obtenu les mêmes résultats (Dinakar et al., 2013). Le but était de formuler des bétons possédant une même maniabilité incorporant différents taux de métakaolin. Ils ont observé que la demande en superplastifiant augmentait à mesure que la quantité de métakaolin augmentait également. Selon Nehdi et al., une autre raison à ce phénomène pourrait être le fait que les forces de Van der Waals, qui sont les principales causes de l'agglomération des particules de ciment et de l'attraction électrostatique entre ces particules et celles de pouzzolane, deviennent prédominantes en raison de l'augmentation de la surface mouillable (Nehdi et al., 1998). Par conséquent, lorsque le pourcentage de substitution augmente la floculation devient plus importante.

Comme recommandé par le fournisseur, la quantité d'agent modificateur de viscosité VMA-1 est fixée à 0,3% de la masse de ciment du mortier de référence. Cette valeur est maintenue constante pour tous les mortiers, quels que soient le taux de substitution et la nature de l'addition minérale. De plus, Baz et al. montrent qu'au-delà d'une certaine quantité, la variation du viscosant utilisé dans leur étude peut n'avoir qu'une influence très limitée sur les valeurs de A_{thix} obtenues au fall cône des mortiers concernés (Baz et al., 2022).

1.3.1.2 Essai d'étalement à la table à chocs et formulations

Les quantités d'adjuvants étant fixées pour le mortier de référence et la procédure de malaxage au laboratoire mise en place, la teneur en eau peut être ajustée afin d'obtenir un matériau extrudable et constructible lors des tests de simulation d'impression au pistolet à colle. Les différents tests mènent à un rapport E/L de 0,40 pour le mortier de référence.

Afin d'adapter le rapport eau/liant (E/L) des autres mortiers pour que chacun ait la même maniabilité initiale, le test d'étalement à la table à chocs est choisi. Plusieurs tests préalablement réalisés sur le mortier de référence avec différents rapports E/L montrent la sensibilité de cet essai et sa capacité à discriminer les différents matériaux. Chaque essai est réalisé 3 fois et le diamètre des échantillons est mesuré dans deux directions. La Figure II-11 montre bien une bonne corrélation entre un rapport E/L et la valeur moyenne d'étalement qui y est associée. La précision de la mesure d'étalement est estimée à \pm 2,5mm ce qui correspond à une variation du rapport E/L de \pm 0,005.



Figure II-11 : Variation de la valeur d'étalement du mortier de référence en fonction de la quantité d'eau

La valeur d'étalement après 15 coups obtenue pour le mortier de référence en fin de malaxage est fixée comme valeur d'étalement cible à obtenir pour tous les autres mortiers, indépendamment du type d'addition minérale utilisé, du taux d'adjuvants nécessaire ou du taux de substitution du ciment. Pour atteindre cette valeur cible, la quantité d'eau de chaque matériau est ajustée.

Les formulations obtenues ainsi que leurs valeurs d'étalement après 15 coups en sortie de malaxeur sont présentées dans le Tableau II-5 et la Figure II-12 présente la variation du rapport E/L en fonction du type et de la quantité d'addition minérale incorporée au liant. Tous les mortiers possèdent des valeurs d'étalement comprises entre 136 mm et 138 mm ce qui valide le fait que cette étude est réalisée à maniabilité constante. Il est intéressant de noter que le laitier de haut-fourneau permet de réduire le rapport E/L du matériau tandis que l'ajout de métakaolin l'augmente.

Il est donc possible de dire que le laitier de haut-fourneau aurait tendance à augmenter la maniabilité du mortier tandis que le métakaolin aurait tendance à la diminuer.
Étalement (mm)	137,3	138,6	137,2	138,6	137,2	138,0	137,2	136,4	136,5	138,2	138,7
E/L),375),380),390),395),400	0,400),410),425),425),450),470
Eau	118	121 0	125 (128 (130 0	340	131 (133 (128 (133 (137 (
VMA-I	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55
SP(s)	3,26	3,28	3,31	3,34	3,37	3,40	4,14	4,03	6,23	6,12	6,01
Métakaolin							106	213	354	425	496
Laitier de haut- fourneau	390	312	234	156	78						
Ciment	425	509	594	679	764	849	722	594	425	340	255
Sable	1058	1058	1058	1058	1058	1058	1058	1058	1058	1058	1058
Mortier	<i>50L</i>	40L	30L	20L	101	Réf	ISM	30M	SOM	W09	70M

Tableau II-5 : Composition des mortiers, en kg/m³



Figure II-12 : Évolution du rapport E/L des mortiers binaires en fonction de leur teneur en addition minérale

Les travaux de Johari et al. concluent également sur le fait que les bétons contenant du laitier de haut-fourneau présentent une meilleure maniabilité en comparaison avec un béton de référence (Megat Johari et al., 2011). Selon eux, cela pourrait être dû à une meilleure dispersion des particules de ciment et aux caractéristiques surfaciques des particules de laitier, qui sont lisses et denses. Wimpenny et al. arrivent aux mêmes conclusions et Osborne montre également que pour des bétons ayant un même rapport E/L, l'affaissement augmentait significativement avec la quantité de laitier (Osborne, 1989 ; Wimpenny et al., 1989).

Concernant le métakaolin, Bucher a également trouvé dans ses travaux que l'utilisation de métakaolin dans les bétons entraînait généralement une augmentation de la quantité d'eau requise pour obtenir les propriétés à l'état frais désirées (Bucher, 2015). Selon lui, cela pourrait être expliqué par la morphologie en feuillets des particules du métakaolin qui augmenterait la porosité accessible à l'eau. Une seconde explication serait la taille moyenne du métakaolin, plus élevée que celle du ciment, qui aurait tendance à écarter les grains de ciment et à réduire la compacité de la pâte. Brooks et al. trouvent des résultats similaires avec par exemple la valeur d'affaissement de bétons qui diminue à mesure que la quantité de métakaolin augmente (Brooks & Megat Johari, 2001). D'autres études mènent aux mêmes conclusions (Badogiannis et al., 2005 ; Z. Li & Ding, 2003 ; Megat Johari et al., 2011).

1.3.1.3 Essai d'imprimabilité des encres binaires au laboratoire

Tous les mortiers précédemment formulés possèdent une maniabilité initiale identique, menant à des rapports E/L différents selon la nature et le pourcentage d'addition minérale incorporée. De plus, tous les matériaux sont imprimables au laboratoire, c'est-à-dire extrudables et constructibles, lors des essais au pistolet à colle. La Figure II-13 montre les mortiers imprimés au pistolet à différentes échéances. Les cylindres sont imprimés directement à la fin du malaxage tandis que les murets sont imprimés après un temps de repos de 5 minutes entre chaque essai d'extrusion du matériau concerné.



Figure II-13 : Mortiers imprimés au laboratoire, avec a : 30L ; b : 50L ; c : Réf ; d : 30M et e : 50M

Le temps d'ouvrabilité, également appelé « thixotropy open time » par Panda et al. « peutêtre défini comme l'intervalle de temps au-delà duquel le matériau perd sa propriété d'extrudabilité et pour l'impression béton basée sur le principe d'extrusion, il est toujours antérieur au temps de prise (initial) habituel du matériau » (Panda & Tan, 2018a).

Par rapport au matériel d'impression utilisé à l'échelle 1 dans cette étude, nous estimons que ce temps devrait être compris entre 15 et 35 minutes. En dessous de cette plage de temps, le matériau peut conduire à des problèmes de pompabilité et d'extrudabilité à l'échelle 1 (malaxage par gâchées). Au-dessus, cela peut poser des problèmes de constructibilité de l'encre lors de l'impression à l'échelle 1.

Le Tableau II-6 présente les temps d'ouvrabilité de chaque encre. Ces temps correspondent aux temps limites d'extrudabilité des mortiers. Pour les déterminer, l'essai d'extrusion au pistolet est utilisé. Ainsi, dès la fin du malaxage le matériau est placé dans le corps du pistolet puis directement extrudé sur quelques couches. Un temps de repos de 5 minutes est laissé avant le second test d'extrudabilité, et ainsi de suite. L'essai d'extrudabilité est répété jusqu'à ce que le matériau soit trop ferme pour sortir de la buse du pistolet. Le temps d'ouvrabilité d'une encre correspond donc à la dernière échéance à laquelle le mortier a pu être extrudé. Par exemple, si le matériau n'est plus extrudable à t0 + 30 minutes, alors son temps d'ouvrabilité est estimé à 25 minutes.

Tableau II-6 : Temps limites d'extrudabilité au laboratoire des mortiers 50L, 30L, Réf, 30M et 50M

Mortier	50L	30L	Réf	30M	50M
Temps limite d'extrudabilité (min)	15	20	20	25	30

Les essais réalisés au pistolet indiquent que les mortiers ont de bons temps d'ouvrabilité pour les essais à échelle 1, ce qui signifie que les matériaux sont fluides assez longtemps pour être

facilement pompables mais que leur comportement change rapidement une fois extrudés pour leur permettre d'être constructibles.

En effet, les matériaux sont extrudables pendant au moins 15 minutes. Cependant, il est intéressant de noter que le temps d'ouvrabilité d'un mortier augmente avec la quantité de métakaolin tandis qu'il diminue avec la quantité de laitier de haut-fourneau. Comme montré dans le Tabluea II-6, le mortier de référence n'est plus extrudable au bout de 20 minutes après l'arrêt du malaxage. Le mortier contenant 50% de laitier de haut-fourneau ne l'est plus après 15 minutes alors que celui contenant 50% de métakaolin reste extrudable après 30 minutes. Audelà de 50% de laitier de haut-fourneau, les mortiers seraient très probablement trop fermes et leur temps d'ouvrabilité trop court pour être imprimables avec le système utilisé ici.

Panda et al. montrent également dans leur étude que plus la quantité de laitier de hautfourneau d'un mortier imprimable est élevée, plus le temps d'ouvrabilité de cette encre pour l'impression 3D est réduit (Panda & Tan, 2018b). Concernant le métakaolin, Salman et al. font l'hypothèse que l'ajout de métakaolin et de superplastifiant à un mortier imprimable pourrait augmenter le temps d'ouvrabilité du matériau (Salman et al., 2021).

1.3.2 Caractérisation des encres binaires

Les encres binaires ont toutes été formulées de telle sorte à être imprimables et à posséder une maniabilité initiale identique. Ainsi, les essais de caractérisation aux états frais et durci vont permettre d'apprécier l'influence de chaque addition minérale sur le comportement des encres.

1.3.2.1 Propriétés des encres binaires à l'état frais Structuration des mortiers

Dans un premier temps, toutes les encres binaires sont caractérisées avec l'essai au fall cône. La Figure II-14 présente les résultats moyens basés sur trois essais à chaque fois.



Figure II-14 : Variation du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour toutes les encres binaires

Bien que la simplicité de l'essai conduise à des variations plus ou moins importantes des résultats des triplicatas, les valeurs des coefficients de corrélation obtenues sont toutes

supérieures à 0.97. Les mesures montrent que les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau, peu importe le taux de substitution du ciment, ont une vitesse de structuration plus élevée et donc une aptitude à être constructible plus importante que le mortier de référence. A l'inverse, les mortiers contenant entre 15% et 70% volumique de métakaolin dans le liant ont une vitesse de structuration plus faible que le mortier de référence.

La Figure II-15 combine les valeurs de seuil de cisaillement initial $\tau_{0,0}$ avec les valeurs d'étalement initial (voir Tableau II-5).



Figure II-15 : Comparaison des valeurs d'étalement aux valeurs de seuil de cisaillement initial des matériaux en fonction de la nature et du taux de substitution

Les mortiers possèdent tous un étalement très proche et des valeurs de seuil de cisaillement initial très similaires, confirmant ainsi le travail à maniabilité initiale constante de cette étude. Par conséquent, nous avons choisi de calculer la valeur moyenne des seuils de cisaillement initiaux présentés dans la Figure II-14, menant à une valeur de seuil de cisaillement initiale commune de 510 Pa. Fixer cette valeur pour l'ensemble des encres permet alors de comparer plus facilement les valeurs de A_{thix} qui leurs sont attribuées via l'essai au fall cône et ensuite déterminer un classement de ces matériaux en fonction de leur aptitude à être constructible. La Figure II-16 présente les courbes obtenues au fall cône avec la valeur de seuil de cisaillement commune de certains mortiers : 50L, 30L, Réf, 30M et 50M.

Malgré les essais réalisés en tripliqua, la dispersion des mesures est significative. Cela peut notamment être dû aux hypothèses réalisées lors de l'utilisation de l'équation linéaire proposée par Roussel, telles que la variation linéaire du seuil de cisaillement en fonction du temps qui n'est valable que sur des temps relativement courts. La variabilité des résultats obtenus peut également être impactée par la nature du matériau caractérisé lors des essais en tripliqua.

Cependant, il est possible de conclure que plus le taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau est élevé plus la valeur de A_{thix} du mortier tend à être grande. Cette remarque est observée dans la gamme de substitution étudiée allant de 0% à 50% de LHF.

A l'inverse, une grande quantité de métakaolin en remplacement du ciment conduit à une baisse significative des A_{thix} des mortiers (pour la gamme de substitution étudiée).



Figure II-16 : Variation du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour certaines encres binaires, en fixant la valeur du seuil de cisaillement initial

La Figure II-17 présente l'évolution de la vitesse de structuration en fonction de la nature et du taux de substitution du ciment.



*Figure II-17 : Influence de différents taux de substitution du ciment par du LHF ou du MK sur les valeurs de A*_{thix} des mortiers

Il est intéressant de noter que la substitution du ciment par 10%, 20% et 30% de laitier de haut-fourneau n'affecte que très peu les valeurs de A_{thix} alors que des valeurs bien plus élevées sont atteintes au-delà de 30% de LHF. A l'inverse, la valeur de A_{thix} diminue dès lors qu'une faible quantité de ciment est remplacée par du métakaolin (dès 15% de substitution). Cette chute se stabilise jusqu'à 30% de métakaolin avant de diminuer de nouveau pour des taux supérieurs à 30% allant jusqu'à 70%. En se basant sur les valeurs de A_{thix} obtenues, l'essai au fall cône permet donc de proposer le classement des encres selon leur constructibilité tel que : $50L > 30L \ge Réf > 30M > 50M$. Cette diminution de la constructibilité des mortiers contenant du métakaolin peut être due au fait que plus la quantité de métakaolin d'un mortier augmente, plus sa quantité d'eau augmente aussi. L'augmentation de la quantité d'eau d'un mortier a un effet néfaste sur sa vitesse de structuration (Baz et al., 2022). De plus, la distribution granulaire du

métakaolin plus grossière (due à la présence abondante de quartz, comme vu dans les Figure II-1 et Figure II-2) que celles du ciment et du laitier de haut-fourneau et la moins forte réactivité du métakaolin par rapport au ciment peuvent avoir une influence négative sur le A_{thix} des encres contenant du MK.

Dans leurs études, Panda et al. observent également que le seuil de cisaillement augmente plus rapidement pour les matériaux contenant du laitier de haut-fourneau (Panda et al., 2018 ; Panda, Singh, et al., 2019). De plus, l'augmentation est proportionnelle à la quantité de laitier incorporé ce qui n'est pas tout à fait le cas dans notre étude pour les faibles taux de substitution.

Malgré l'apparition d'une tendance claire de l'évolution du A_{thix} en fonction de la composition du liant, il reste difficile d'attribuer une augmentation ou une diminution de la vitesse de structuration d'un mortier à une addition minérale. En effet, plus la quantité de LHF d'un mélange augmente, plus la quantité d'eau de gâchage diminue tandis que c'est l'inverse avec le métakaolin. Ainsi, l'eau peut également avoir une part non négligeable de responsabilité dans la variation des A_{thix} des matériaux de cette étude.

La quantité de superplastifiant peut également jouer un rôle dans la variation de la vitesse de structuration d'un matériau. Dans notre étude, la quantité de superplastifiant augmente avec la quantité de métakaolin. Pour un superplastifiant donné, Baz et al. ont observé que plus la quantité de SP augmentait, plus la valeur de A_{thix} diminuait (Baz et al., 2022).

La Figure II-18 présente les résultats obtenus pour ces mêmes mortiers binaires via l'essai au scissomètre. De la même façon que pour le fall cône, la valeur du seuil de cisaillement initial $\tau_{0,0}$ est fixée pour tous les mortiers en prenant la valeur moyenne des $\tau_{0,0}$ obtenues.



Figure II-18 : Variation du seuil de cisaillement obtenu au scissomètre en fonction du temps pour certaines encres binaires, en fixant la valeur du seuil de cisaillement initial

Sur ces courbes, il apparaît que la relation linéaire entre le seuil de cisaillement τ_0 et le temps est valable non seulement pour l'essai au fall cône mais aussi pour l'essai au scissomètre, sur la même plage de temps. Pour les deux essais, les valeurs du coefficient de corrélation R² sont comparables.

Pour conclure, concernant les additions minérales, le laitier de haut-fourneau améliore la constructibilité des mortiers mais pourrait être pénalisant en ayant un effet trop réducteur sur le temps d'ouvrabilité des encres (pour des forts taux de substitution, supérieurs à 50%). Le

métakaolin semble pénaliser la vitesse de structuration A_{thix} des matériaux imprimables mais tend à augmenter le temps d'ouvrabilité des encres. Cela pourrait s'expliquer essentiellement par le fait que, en tant que matériau pouzzolanique, le métakaolin est moins réactif que le ciment et par l'ajout d'eau dans les compositions contenant du MK.

Afin de compléter et vérifier le classement des encres selon l'évolution de leur comportement à l'état frais au cours du temps, ces mêmes mortiers sont caractérisés via l'essai d'étalement après 15 coups à l'échéance « fin du malaxage + 25 minutes ». Les encres possédant toutes une même maniabilité initiale (c'est-à-dire une valeur d'étalement initial quasi identique), cela permet de voir l'influence de la nature et de la teneur en addition minérale sur l'évolution de l'étalement des mortiers.

La Figure II-19 présente les valeurs de A_{thix} obtenues au fall cône et au scissomètre ainsi que les valeurs d'étalement des encres après 25 minutes de repos, sans aucune sollicitation.



Figure II-19 : Classement des mortiers selon leur constructibilité et l'essai réalisé

Pour rappel, plus la valeur de A_{thix} d'un matériau est élevée (fall cône et scissomètre), plus ce dernier est considéré comme étant constructible. Concernant l'essai d'étalement c'est l'inverse : plus la valeur d'étalement obtenue après un temps de repos défini est élevée, moins le matériau est apte à se structurer rapidement. Ainsi, il semble que les résultats obtenus précédemment via l'essai au fall cône et au scissomètre peuvent être couplés à ceux obtenus avec l'essai d'étalement réalisé après un temps de repos des mortiers de 25 minutes.

Par conséquent, les trois essais réalisés dans cette partie permettent d'obtenir le même classement des encres en fonction de leur aptitude à être constructible. En d'autres termes, l'essai au fall cône, au scissomètre et l'essai d'étalement après 15 coups et 25 minutes de repos peuvent être utilisés indépendamment les uns des autres pour déterminer lequel d'un matériau A ou d'un matériau B est le plus constructible.

Prise des mortiers

Les essais précédemment réalisés permettent de différencier les matériaux selon leur vitesse de structuration. L'essai de temps de prise à l'appareil Vicat est utilisé pour estimer le

temps de début de prise des encres. Il montre que la substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau ou du métakaolin n'affecte que très peu les temps de début de prise des mortiers. En effet, ils sont tous situés entre 3h30 et 4h. Cela montre également que la constructibilité dépend du raidissement du matériau (qui dure quelques minutes et est exprimé par la valeur de Athix) qui a lieu bien avant le début de prise (au bout de quelques heures).

1.3.2.2 Propriétés des encres binaires à l'état durci

Performances mécaniques

Les essais de résistance en flexion sont réalisés sur 3 éprouvettes 40x40x160mm³ et ceux en compression sur 5 corps d'épreuve issus des essais précédents. Les Figures II-20, II-21, II-22 et II-23 présentent la moyenne des résultats obtenus en résistance à la flexion et à la compression selon la nature et le taux d'addition minérale de l'encre. La Figure II-20 montre l'évolution de la résistance en flexion des encres contenant différents taux de laitier de hautfourneau.



Figure II-20 : Résistance en flexion au cours du temps des mortiers imprimables en fonction du taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau

Pour les résistances à 2 et 7 jours, aucune évolution significative n'est notable. Cependant, pour l'échéance à 28 jours la résistance en flexion des encres est améliorée pour des taux de substitution supérieurs ou égaux à 30%. Plusieurs études ont confirmé que les matériaux contenant du laitier de haut-fourneau possédaient une résistance à la flexion identique ou plus élevée qu'un matériau 100% cimentaire pour des échéances supérieures à 7 jours (Khatib & Hibbert, 2005; Sivasundaram et al., 1989). Cela peut être expliqué par la compacité accrue de la pâte et une meilleure adhérence à l'interface agrégat-pâte (Ozbay et al., 2016). Si les résultats obtenus à 90 jours ne permettent pas de conclure clairement sur l'impact des LHF sur la résistance en flexion des mortiers, les essais réalisés à 180 jours montrent quant à eux que, à l'instar de ce qui est obtenu dans la littérature, l'ajout de laitier de haut-fourneau dans un mortier permet à minima de maintenir les résistances en flexion des matériaux.

La Figure II-21 montre l'évolution de la résistance à la flexion des encres dont des pourcentages variables de ciment sont substitués par du métakaolin.



Figure II-21 : Résistance en flexion au cours du temps des mortiers imprimables en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin

Aux échéances de 2, 7 et 28 jours aucune évolution particulière n'est à noter jusqu'à 30% de substitution. Une baisse de la résistance en flexion est cependant enregistrée à 90 jours dès le remplacement de 30% de ciment par du métakaolin. A 180 jours cependant, la résistance en flexion est maintenue pour le mortier contenant 30% de MK et la valeur obtenue pour le mortier en contenant 50% rejoint les valeurs obtenues à 90 et 28 jours. En tout cas, pour toutes les échéances un taux de substitution supérieur à 30% entraîne une chute de la résistance en flexion des mortiers imprimables.

La Figure II-22 présente l'impact de différents taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau sur les résistances en compression.



Figure II-22 : Résistance en compression au cours du temps des mortiers imprimables en fonction du taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau

Une baisse de résistance est enregistrée à 2 jours pour tous les taux de substitution. À 7 jours, les faibles taux comme 10% et 20% n'affectent pas la résistance en compression des mortiers. À partir de 30% de substitution, la résistance commence à diminuer jusqu'à atteindre un minimum pour 50%. A 28 jours, une augmentation est observée pour les mortiers contenant 20% et plus de laitier de haut-fourneau. Finalement, pour les échéances de 90 et 180 jours la résistance en compression des encres n'évolue que très peu.

Pour conclure, les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau voient leur résistance en compression à 2 jours diminuer lorsque le taux de substitution augmente. Cependant les mortiers dont 20% et moins de ciment est substitué par du laitier de haut-fourneau ont une valeur de résistance qui se maintient à 7 jours. Enfin, aux échéances de 28, 90 et 180 jours les résistances en compression de tous les mortiers imprimables sont sensiblement les mêmes, peu importe le taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau. Il reste cependant difficile d'attribuer ces différences de performance mécanique au laitier seul car pour rappel, plus le mortier contient de LHF, plus le rapport E/L diminue (pour permettre le travail à maniabilité constante). La quantité d'eau joue elle aussi un rôle important sur la résistance à la compression des matériaux et a tendance à les augmenter à mesure que sa quantité dans un mélange diminue.

Cette évolution est également retrouvée dans les travaux de (Bourchy, 2018; G. Li & Zhao, 2003). Leur étude montre notamment qu'au cours des 28 premiers jours, le ciment CEM I possède une résistance en compression plus élevée que celle du CEM III. Cependant, celle-ci va continuer à augmenter au fil du temps jusqu'à égaler puis dépasser la valeur de résistance du CEM I. Cela est dû à une réactivité moindre du laitier au jeune âge qui se compense et même dépasse le clinker à long terme grâce à l'effet pouzzolanique.

Finalement, la Figure II-23 permet d'apprécier l'influence des différents taux de substitution du ciment par du métakaolin sur les résistances en compression des encres.



Figure II-23 : Résistance en compression au cours du temps des mortiers imprimables en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin

On observe que peu importe le taux de substitution, la résistance en compression à 2 jours des mortiers chute. Cette perte en résistance est moins marquée aux échéances de 7 et 28 jours pour l'encre contenant 15% de métakaolin. Cependant, au-delà de ce pourcentage la résistance en compression baisse fortement, et ce également pour l'échéance à 90 jours. La tendance observée à 180 jours est sensiblement la même. Pour rappel, afin de garantir la maniabilité initiale constante des encres, plus la quantité de métakaolin d'un mortier est élevée plus la quantité d'eau l'est aussi. Cela influe sur la baisse en résistance à la compression des matériaux contenant du métakaolin. Nous pouvons cependant observer que pour tous les mortiers, les valeurs de résistance à la compression est un peu plus faible à 180 jours qu'à 90 jours (la même observation peut être faite pour les mortiers contenant du LHF). Cela peut être expliqué par le

fait que les éprouvettes destinées aux essais mécaniques à 180 jours n'ont pas été confectionnées à la même période que celles des échéances précédentes et sont, par conséquent, composées d'un ciment provenant d'une production différente.

La perte en résistance est la plus prononcée pour l'échéance de 2 jours. Cela suggère que la résistance au très jeune âge est uniquement liée à l'hydratation du ciment. Pour les autres échéances, le développement des résistances mécaniques est conditionné par la vitesse d'hydratation du ciment et par la cinétique des réactions pouzzolaniques du métakaolin. De plus, pour de forts taux de substitution du ciment par du métakaolin, ce dernier ne joue plus que le rôle d'un filler dans la matrice. Khatib et al. suggèrent que pour de forts taux de substitution (supérieurs à 20%), le métakaolin se disperse mal et a tendance à s'agglomérer, rendant ainsi une partie du matériau non accessible et non réactif (Khatib et al., 1996). Ces forts taux de substitution peuvent avoir un effet néfaste sur l'empilement granulaire et la compacité de la matrice : l'insertion de métakaolin peut engendrer un écartement trop important des éléments (Perlot & Rougeau, 2007).

Porosité

Le Tableau II-7 présente l'évolution générale de la porosité accessible au mercure des mortiers imprimables de référence et ceux contenant 30% et 50% de laitier de haut-fourneau ou de métakaolin.

Échéance (jours)	Porosité accessible au mercure (%)							
	50L	30 L	Réf	30M	50M			
2	26,0	25,2	24,7	26,7	31,5			
7	21,3	20,3	20,0	21,7	26,6			
28	17,3	18,0	19,5	21,8	24,4			
90	17,2	18,1	18,0	21,9	24,6			

Tableau II-7 : Porosité accessible au mercure des mortiers de référence, 50L, 30L, 30M et 50M à 2, 7,28 et 90 jours

De façon globale, la porosité accessible au mercure de tous les mortiers binaires est plus élevée que la référence au jeune âge (à 2 jours). Leur porosité totale diminue au cours du temps jusqu'à être plus faible que celle du mortier de référence dès 28 jours pour les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau. L'incorporation de métakaolin mène quant à lui à l'augmentation de la porosité du mortier et ce peu importe le taux de substitution et l'échéance.

La Figure II-24 présente le volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour les encres 50L, 30L, Réf, 30M et 50M à 2, 7, 28 et 90 jours et propose une comparaison des matériaux pour chaque échéance. Une comparaison de l'évolution du réseau poreux pour chaque matériau est proposé en annexe (Annexe E). Enfin, le Tableau II-8 présente le diamètre des pores au maximum d'intensité en fonction du temps, du mortier étudié et de la famille de pores concernée.



Formulation de mortiers imprimables à faible impact carbone incorporant des additions minérales | Estelle HYNEK

Figure II-24 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour les mortiers 50L, 30L, Réf, 30M et 50M à 2, 7, 28 et 90 jours

Échéance (jours)	Famille de pores (µm)	Diamètre des pores au maximum d'intensité (µm)						
		50L	30L	Réf	30M	50M		
2			0,040	0,040	0,040			
7	0,007 -	0,030	0,040	0,040	0,025	0,020		
28	0,06	0,025	0,035	0,030	0,030	0,015		
90		0,020	0,030	0,030	0,020	0,015		
2		0,080	0,180		0,180	0,080		
7	0.06 2	0,150				0,080		
28	28 0,06 – 2							
90								
2								
7	2 400					365		
28	2 - 400	365						
90			365					

Tableau II-8 : Diamètre des pores au maximum d'intensité de chaque mortier en fonction de la famille de pores étudiée

D'après la Figure II-24, il est possible de distinguer 2 familles principales de pores pour les mortiers contenant 30% et 50% d'addition minérale. En revanche, le mortier de référence ne possède qu'une seule famille de pores pour toutes les échéances. Nous pouvons noter que pour certains mortiers à liant binaire, un troisième pic apparaît pour les pores les plus gros (entre 2 μ m et 400 μ m). Cette apparition n'était cependant pas régulière au cours du temps, il pourrait s'agir ici d'une bulle d'air. Les deux familles de pores principales se situent donc entre 0,007 μ m et 0,06 μ m et entre 0,06 μ m et 2 μ m et une troisième peu apparaître entre 2 μ m et 400 μ m.

La Figure 1 de l'Annexe E permet de voir l'évolution au cours du temps de la porosité de chaque mortier de façon individuelle. Les pics associés à chaque famille sont larges. Un maximum d'intensité peut être relevé pour chaque famille de pores. Par exemple, le maximum d'intensité pour les mortiers Réf, 30L et 30M à 2 jours est à 0,040 μ m tandis qu'aucun pic ne ressort pour cette familles de pores pour les mortiers 50L et 50M qui présentent plutôt un pic au maximum d'intensité à 0,15 μ m et 0,08 μ m respectivement. Il est également possible de noter que pour tous les matériaux, le maximum d'intensité relevé est plus élevé à l'échéance 2 jours qu'aux échéances suivantes (la même conclusion avait pu être faite pour la Figure II-24).

Le Tableau II-8 reprend le maximum d'intensité de chaque famille de pores pour les différents mortiers. A 2 jours, les mortiers à liant fortement substitué présentent des gros pores, là où les mortiers contenant 30% d'addition minérale et le mortier de référence ne présentent que des pores plus fins. Nous pouvons cependant souligner le fait que la taille des pores de tous les mortiers binaires à 90 jours est plus faible que celle du mortier de référence, et cela est d'autant plus vrai que le taux de substitution est important.

Cela a également été observé par Badogiannis et al. qui ont mesuré le rayon moyen poral à 28 jours de bétons incorporant différents taux de métakaolin (Badogiannis et al., 2002). Leur étude mène à la conclusion que plus le taux de substitution en métakaolin est élevé, plus le rayon poral moyen diminue. Le Tableau II-8 de notre étude montre bien qu'à 28 jours la taille de pore la plus abondante est deux fois plus élevée pour le mortier de référence que pour le mortier contenant 50% de métakaolin. Cette observation est également valable à 90 jours et le mortier 30M tend aussi à avoir des tailles de pores plus petites que le mortier de référence.

La Figure II-25 présente le volume cumulé relatif de mercure introduit en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores aux différentes échéances. Cela permet ainsi de déterminer la porosité associée à chaque famille de tailles de cols d'accès aux pores. Ces pourcentages sont regroupés dans le Tableau II-9.

Échéance (jours)	Famille de pores (µm)	Porosité par famille de pores (%)				
		50L	30L	Réf	30M	50M
2	0,007 – 0,06	9,9	13,4	15,1	12,0	10,4
7		11,1	10,2	12,0	13,0	14,1
28		9,7	10,4	12,5	16,8	19,0
90		11,5	13,6	14,4	18,0	20,7
2	0,06 – 2	15,6	11,1	9,1	13,6	19,8
7		9,6	9,5	7,2	8,0	11,7
28		7,1	7,0	6,2	4,1	4,9
90		5,2	4,2	2,9	2,8	3,2
2		0,5	0,7	0,5	1,1	1,3
7	2 400	0,6	0,6	0,8	0,7	0,8
28	2 - 400	0,5	0,6	0,8	0,9	0,5
90		0,5	0,3	0,7	1,1	0,7
2		26,0 %	25,2 %	24,7 %	26,7 %	31,5 %
7	Porosité	21,3 %	20,3 %	20,0 %	21,7 %	26,6 %
28		17,3 %	18,0 %	19,5 %	21,8 %	24,4 %
90		17,2 %	18,1 %	18,0 %	21,9 %	24,6 %

Tableau II-9 : Pourcentages de porosité obtenus pour chaque famille de pores observée et la porosité pour les encres binaires



Figure II-25 : Volume cumulé relatif de mercure introduit en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores

De manière générale, tous les mortiers ne possèdent que très peu de pores dont le col d'accès est supérieur à 2 μ m (1,3% au maximum). Pour le mortier de référence et ceux contenant du laitier de haut-fourneau (30L et 50L), la baisse de porosité accessible au mercure se traduit par une diminution de la porosité associée à la famille de pores de taille comprise entre 0,06 μ m et 2 μ m. Les porosités associées aux familles de pores compris entre 0,007 μ m et 0,06 μ m et entre 2 μ m et 400 μ m n'évoluent presque pas au cours du temps. Il est cependant intéressant de noter qu'à 90 jours, les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau présentent une porosité associée à la famille de pores de taille que celle du mortier de référence (et par conséquent une porosité associée à la famille de pores situés entre 0,06 μ m et 2 μ m plus importante). Cela signifie que les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau présentent une porosité du gel de C-S-H moins importante que le mortier de référence. En d'autres termes, à 90 jours les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau présentent une porosité du gel de C-S-H moins importante que le mortier de référence. En d'autres termes, à 90 jours les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau présentent une porosité plus grossière que le mortier de référence, et cela est d'autant plus vrai lorsque la quantité de LHF du mélange augmente.

Les mortiers contenant du métakaolin présentent au jeune âge une porosité associée aux gros pores plus importante que le mortier de référence. Il est cependant à noter que la diminution de la porosité accessible au mercure est due à une baisse très importante de la porosité associée à la famille de pores de taille située entre 0,06 μ m et 2 μ m puisqu'au même moment la porosité associée à la famille 0,007 – 0,06 μ m augmente fortement. En d'autres termes, la porosité associée à la famille des gros pores diminue également tandis que la porosité associée à la famille des gros pores diminue également tandis que la porosité associée à la famille de pores les plus fins augmente. Cela est d'autant plus vrai lorsque la quantité de MK augmente. En effet, la porosité associée aux familles de pores les plus fins du mortier 50M double entre les échéances à 2 jours et à 90 jours. Nous pouvons en conclure que le métakaolin a pour effet d'affiner la distribution porale d'un mortier (en augmentant notamment la porosité du gel de C-S-H), et ce d'autant plus que la teneur en MK du mélange est élevée.

Bready et al. Observent le même effet : pour des teneurs en métakaolin supérieures à 30%, la porosité totale du matériau augmente (Bready et al., 1989). Dans notre cas, plus la quantité de métakaolin d'une encre en contenant augmente, plus la quantité d'eau augmente. Or plus un mortier possède un rapport E/L élevé, plus son volume poreux est important (W. Chen, 2011).

Pour le laitier de haut-fourneau, il a tendance à augmenter la porosité et la taille des pores au jeune âge des matériaux l'incorporant par rapport au mortier de référence à cause de sa plus faible hydraulicité comparée à celle du clinker. Cependant, la porosité totale diminue ensuite ainsi que la taille des plus gros pores tandis que la réactivité du laitier se développe au fil des semaines (Ollivier & Torrenti, 2008). Il y a toutefois dans cette étude un rapport E/L qui diminue avec l'incorporation de laitier de haut-fourneau pouvant contribuer à la réduction de la porosité accessible au mercure.

Pour conclure, la présence de métakaolin dans les encres cimentaires tend à augmenter la porosité accessible au mercure mais à affiner la taille des pores. Les mortiers contenant du MK sont donc plus poreux mais avec une distribution porale plus fine que le mortier de référence. La présence de laitier quant à elle tend à diminuer la porosité des mortiers mais à augmenter la porosité associée aux plus gros pores. Pour les deux additions minérales étudiées, les observations sont d'autant plus vraies que la quantité d'addition du mortier augmente.

Suivi des différents types de retrait

Dans cette étude, deux types de retrait ont été mesurés : le retrait total et le retrait endogène. Pour rappel, toutes les éprouvettes sont conservées à 20 ± 1 °C et $50 \pm 5\%$ HR. Les éprouvettes destinées à la mesure du retrait endogène sont isolées de tout échange hydrique avec l'extérieur grâce à l'application d'un ruban adhésif d'aluminium. Afin de vérifier l'étanchéité du système, un suivi massique est réalisé pour toutes les éprouvettes et la perte de masse des éprouvettes liées à la mesure du retrait endogène est comparée à celles des éprouvettes liées à la mesure du retrait total.

La Figure II-26 présente le retrait total des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M.



Figure II-26 : Évolution du retrait total des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M

On peut observer que peu importe la nature et le taux de substitution par une addition minérale, le retrait total des encres cimentaires est réduit. La réduction obtenue est la même pour les mortiers à 30% de laitier de haut-fourneau et de métakaolin. Le retrait total est cependant légèrement plus important pour un taux de 50% de métakaolin tandis qu'il est plus faible pour des taux de 70% de métakaolin et de 50% de laitier de haut-fourneau.

D'autres études ont mené au même résultat pour les matériaux contenant du laitier de hautfourneau. Plus la teneur en laitier augmentait, plus le retrait total du béton était réduit (Dellinghausen et al., 2012 ; Sivasundaram & Malhotra, 1992).

Dans les travaux de Brooks et al., le métakaolin permettait également de réduire le retrait total des matériaux (Brooks & Megat Johari, 2001).

La Figure II-27 présente l'évolution du retrait endogène des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M.



Figure II-27 : Évolution du retrait endogène des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M

Il est possible de voir que le retrait endogène n'est réduit que pour le mortier dont le ciment est substitué à hauteur de 70% par du métakaolin. Pour des teneurs en métakaolin de 30% et 50% le retrait endogène est sensiblement le même que pour le mortier de référence jusqu'à environ 170 jours. Au-delà de cette échéance, ces deux mortiers binaires présentent un retrait moindre que le mortier de référence. Le retrait endogène des mortiers incorporant 30% et 50% de laitier de haut-fourneau est plus important que celui de l'encre de référence jusqu'à environ 180 jours puis les valeurs obtenues sont relativement proches.

Au jeune âge, le mortier de référence présente une structure poreuse plus fine que les mortiers à liant binaire, pouvant engendrer plus de dépressions capillaires et ainsi une valeur de retrait endogène beaucoup plus élevée durant les premiers jours de mesure.

Selon Brooks et al., la réduction du retrait endogène par la présence de métakaolin serait due à l'effet de dilution du ciment, dont l'hydratation est responsable du retrait endogène (Brooks & Megat Johari, 2001).

D'autres études ont également conclu que l'ajout de laitier de haut-fourneau pouvait être pénalisant pour le comportement des matériaux vis-à-vis du retrait endogène (Suntharalingam & Takahashi, 2020 ; Tazawa & Miyazawa, 1995). Zhao et al. Ont notamment les mêmes résultats, à savoir que l'ajout de laitier dans les bétons menait à une diminution du retrait total mais une augmentation du retrait endogène (Zhao et al., 2017).

Les Figure II-28 et Figure II-29 présentent l'évolution au cours du temps de la masse des éprouvettes destinées à la mesure du retrait total et celles pour la mesure du retrait endogène pour les mortiers imprimables incorporant respectivement du laitier de haut-fourneau et ceux contenant du métakaolin. Ces deux figures permettent d'observer que les pertes de masses relatives à la mesure du retrait endogène sont très faibles face aux pertes de masses des éprouvettes destinées à la mesure du retrait total et il est donc raisonnable de considérer que les conditions de conservation pour les éprouvettes correspondantes sont bien adaptées pour le retrait endogène.



Figure II-28 : Évolution de la perte de masse des éprouvettes pour la mesure des retraits total et endogène des encres 50L, 30L et Réf



Figure II-29 : Évolution de la perte de masse des éprouvettes pour la mesure des retraits total et endogène des encres Réf, 30M, 50M et 70M

Les mortiers à liant binaire présentent des pertes de masse plus importantes que le mortier de référence. Cette observation est d'autant plus vraie que le taux de substitution augmente. De plus, les pertes de masses sont de façon générale plus élevées pour les encres contenant du métakaolin. En effet, les matériaux contenant du métakaolin sont plus poreux et possèdent un rapport E/L plus élevé que le mortier de référence menant ainsi à une perte d'eau plus rapide et plus importante (Valcuende et al., 2015). Ceci est également en cohérence avec la taille des pores au jeune âge puisqu'à 2 jours les mortiers à liant binaire présentent beaucoup plus de gros pores que le mortier de référence, menant ainsi à des pertes de masse plus importantes.

La Figure II-30 présente l'évolution du retrait de séchage des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M déduit à partir des mesures des retraits total et endogène.



Figure II-30 : Évolution du retrait de séchage des encres binaires 50L, 30L, Réf, 30M, 50M et 70M

Le mortier de référence présente un retrait de séchage beaucoup plus important que les autres matériaux. Pour les mortiers à liant binaire, la tendance est telle que plus le mortier possède un rapport E/L important, plus le retrait de séchage est important (70M > 50M > 30M et 30L > 50L). Cette observation n'est cependant pas valable pour les mortiers 30L et 30M qui possèdent les mêmes valeurs de retrait de séchage (E/L = 0,390 et 0,425 respectivement).

La consommation d'eau évaporable présente dans les mortiers par les réactions pouzzolaniques précoces et tardives pourrait expliquer le phénomène observé (Perlot & Rougeau, 2007). Les encres 50M et 70M contenant une quantité d'eau plus importante que l'encre 30M, il apparaît alors normal que plus d'eau s'évapore pour ces mortiers, causant donc des retraits de séchage plus importants. Par ailleurs, l'encre 30M présente un retrait de séchage deux fois moins important que le mortier de référence. Ce type de résultat a également été trouvé par Brooks et al. (Brooks & Megat Johari, 2001).

Le laitier de haut-fourneau incorporé à hauteur de 50% a pour conséquence la forte diminution du retrait de séchage du mortier (en comparaison avec l'encre de référence et celles à 50% et 70% de métakaolin). La finesse du laitier par rapport au métakaolin peut avoir une influence sur ce phénomène (Zhang et al., 2015). De plus, selon Collins et al., le retrait de séchage est relié au volume poral des mésopores (< 50 nm) dans lesquels une contrainte capillaire plus élevée due au ménisque d'eau se développe, entrainant ainsi un retrait de séchage plus important (Collins & Sanjayan, 2000). D'après le Tableau II-9, le mortier 50L possède effectivement une porosité associée aux mésopores (< 0,06 μ m) plus faible que les mortiers 30L, Réf, 30M, 50M et 70M. Cela pourrait expliquer en partie, en combinant au fait que plus la quantité de laitier d'un mortier augmente plus la quantité d'eau diminue, pourquoi l'encre 50L est celle qui possède les valeurs de retrait de séchage les plus faibles.

Le processus de séchage est un phénomène très lent dans les matériaux à matrice cimentaire. Par conséquent, un gradient d'humidité relative peut persister dans un matériau durant plusieurs années (Jeong et al., 2009). Lors du séchage d'un matériau à base cimentaire, seuls les hydrates (et plus particulièrement les C-S-H) se contractent fortement. En effet, dès lors que l'humidité relative de l'environnement atteint une valeur inférieure à 90%, les pores de taille supérieure à 10 nm se vident et une pression capillaire vient s'appliquer uniquement

au niveau de la porosité des C-S-H. De plus, la zone en surface d'échantillons de mortier se contracte plus fortement que les zones de cœur, entraînant la création de contraintes de traction en surface et de contraintes de compression au cœur. Cela peut engendrer des microfissures en surface et par conséquent affecter les propriétés mécaniques (Jeong et al., 2009). Ceci est en cohérence avec le comportement au retrait de séchage plus important du mortier de référence de cette étude.

Afin de permettre une comparaison plus aisée, les Figure II-31 et Figure II-32 proposent un bilan de l'influence des additions minérales sur le retrait total des encres binaires. Ainsi, la Figure II-31 montre l'évolution du retrait total des encres en fonction de l'augmentation de la teneur en métakaolin et la Figure II-32 celle en fonction de la teneur en laitier de haut-fourneau, à l'échéance de 250 jours.



Figure II-31 : Évolution des retraits total, endogène et de séchage des mortiers contenant des valeurs croissantes de métakaolin pour l'échéance à 250 jours



Figure II-32 : Évolution des retraits total, endogène et de séchage des mortiers contenant des valeurs croissantes de laitier de haut-fourneau pour l'échéance à 250 jours

Ces deux figures permettent de tirer les conclusions suivantes sur le métakaolin :

- Le métakaolin a un effet positif sur la baisse du retrait endogène. Si 30% et 50% ne conduisent qu'à une petite amélioration, une teneur en métakaolin de 70% permet de diviser par 3 le retrait endogène du mortier. Ces résultats peuvent s'expliquer par la plus faible réactivité du métakaolin par rapport au ciment, notamment au jeune âge, et la moindre formation des hydrates que cela engendre surtout pour des taux de métakaolin élevés. En effet, cela implique une dilution de la part cimentaire réactive donc moins de formation de C-S-H et une moindre génération de portlandite qui par réaction avec le métakaolin forme moins de C-S-H pouzzolaniques.
- Le métakaolin a un effet bénéfique sur la réduction du retrait de séchage avec une quantité de mésopores au jeune âge plus faible que pour le ciment. Le pourcentage le plus efficace est de 30%. Au-delà, la quantité d'eau augmente avec l'accroissement de la teneur en métakaolin du mortier (voir Figure II-12) impliquant une ré-augmentation du retrait de séchage.
- Il y a donc une diminution du retrait total des mortiers contenant du métakaolin. Toutefois, un mortier contenant 50% de métakaolin sera moins performant d'un point de vue comportement au retrait que des mortiers contenant 30% ou 70% de métakaolin car il a un accroissement du retrait de séchage sans bénéficier encore de la diminution du retrait endogène.

Concernant le laitier de haut-fourneau, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'ajout de 30% ou de 50% de LHF n'a pas d'effet particulier sur le retrait endogène des mortiers à 250 jours. Étant donné que la quantité d'eau du mélange diminue lorsque la teneur en laitier augmente, le bénéfice apporté par le laitier peut être contré par la réduction d'eau qui a un effet négatif sur le retrait endogène. En effet, plusieurs études dont celle de Tazawa et al. Ont montré que le retrait endogène augmente lorsque le rapport E/L diminue (Tazawa & Miyazawa, 1995a).
- Le retrait de séchage est d'autant plus faible que la quantité de laitier augmente. Une fois de plus, cela peut être dû au fait que plus un mélange contient de LHF, plus la quantité d'eau est faible.
- Cela conduit à une réduction du retrait total des mortiers contenant du laitier de hautfourneau. Cette diminution est d'autant plus élevée que la quantité de laitier augmente.

Comme pour le caractère constructible des matériaux imprimables étudiés ici, il reste délicat d'attribuer les variations des valeurs de retrait au métakaolin ou au laitier de haut-fourneau au vu des différents E/L des encres.

Conclusion

Ce premier chapitre a permis la présentation des matériaux utilisés dans cette étude ainsi que leurs principales caractéristiques. Les divers essais de caractérisation ont été présentés ainsi que la méthodologie de formulation adoptée pour la création des encres binaires. Enfin, ces dernières ont été caractérisées à l'échelle laboratoire à l'état frais et à l'état durci.

L'étude a porté sur la formulation et la caractérisation de mortiers contenant 0%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50% de laitier de haut-fourneau ainsi que des mortiers contenant 0%, 15%, 30%, 50%, 60% et 70% de métakaolin. Un mortier de référence dont le liant est uniquement

constitué de ciment a été développé en premier. Les quantités d'adjuvants ont été fixées, notamment par l'essai au cône de Marsh pour le superplastifiant. Le rapport Eau/Liant a été adapté afin d'obtenir un mortier imprimable au pistolet. Cette encre a ensuite servi pour obtenir une valeur d'étalement initiale cible.

Pour tous les mortiers binaires, le dosage optimal en superplastifiant a été déterminé au cône de Marsh et la quantité d'eau ajustée afin d'obtenir la valeur d'étalement préalablement obtenue. Ceci a permis de travailler avec des encres à maniabilité initiale constante.

Les résultats ont montré que le laitier de haut-fourneau avait tendance à demander un même dosage en superplastifiant que le ciment Portland, à réduire le temps d'ouvrabilité des encres et à en augmenter la maniabilité. Ce dernier point a pour conséquence que les mortiers formulés contenant du laitier de haut-fourneau voient leur rapport E/L diminuer à mesure que la quantité de LHF augmente pour maintenir une valeur d'étalement initial constante.

Le laitier tend également à augmenter la capacité d'un mortier à être constructible pour des dosages supérieurs à 30%. Ainsi, la vitesse de structuration des mortiers contenant du laitier était plus élevée que celle du mortier de référence.

Le temps de prise n'a pas significativement été impacté par la présence de laitier dans les mortiers. Les performances mécaniques sont légèrement moins bonnes que celles du mortier de référence au jeune âge puis les égalent au cours du temps.

Au jaune âge, le laitier de haut-fourneau augmentait la porosité et la taille des pores des matériaux en contenant à cause de sa faible réactivité. L'effet inverse a été observé durant les semaines d'hydratation suivantes : la porosité totale du matériau a diminué. De façon générale, le laitier de haut-fourneau diminue la porosité totale d'un mortier mais en augmente la porosité associée aux pores les plus gros.

Le retrait total est diminué ainsi que le retrait de séchage, et celui-ci l'est d'autant plus que la quantité de laitier est importante. Ce phénomène est accentué par les quantités d'eau en baisse dans les mortiers incorporant du LHF.

Concernant le métakaolin, les résultats ont montré une granulométrie plus grossière que celles du ciment et du laitier de haut-fourneau due à la forte teneur en quartz du matériau, ainsi qu'une forte augmentation de la demande en superplastifiant avec la teneur en métakaolin. Ceci peut être expliqué par la structure en feuillets des particules ainsi que par la surface spécifique plus élevée du matériau. Le métakaolin a aussi tendance à diminuer la maniabilité des mortiers, conduisant à une augmentation de leur quantité d'eau. Cependant, le temps d'ouvrabilité des encres augmentait lorsque le taux de substitution du ciment par du métakaolin augmentait.

Le métakaolin a un impact négatif sur la vitesse de structuration des mortiers en contenant, les rendant alors moins constructibles que le mortier de référence.

Le temps de prise n'a pas été fortement impacté par la présence de métakaolin dans les mortiers imprimables. Les performances mécaniques sont négativement impactées par la présence de métakaolin, ce d'autant plus avec la part croissante de métakaolin, et peu importe l'échéance.

La présence de métakaolin dans les mortiers a augmenté la porosité totale du matériau mais a diminué la taille des pores. Le mortier contenant 50% de métakaolin présente une distribution porale beaucoup plus fine que celle du mortier de référence.

Le métakaolin a un effet bénéfique sur tous les types de retrait en diminuant le retrait total des encres. Nous pouvons cependant noter que 50% semble être moins efficace que 30% ou 70%, sans doute à cause d'une compétition entre la quantité d'eau du mélange et l'efficacité moyenne du MK à 50% en comparaison avec 70%. Le retrait endogène est similaire à celui du mortier

de référence. Toutefois, le mortier contenant 70% de métakaolin présente un retrait endogène très fortement réduit. Enfin, le retrait de séchage de toutes les encres contenant du métakaolin est réduit même si ce gain tend à se réduire avec la part croissante de métakaolin dû à l'augmentation de la quantité d'eau qui l'accompagne.

A noter que les mortiers imprimables de cette étude ne possèdent pas forcément tous un rapport E/L égal. Cette différence rend plus difficile l'attribution de telle ou telle caractéristique à l'incorporation de l'une ou l'autre des additions minérales.

Les trois essais permettant de caractériser l'aptitude des encres à être constructibles que sont le fall cône, le scissomètre et l'essai d'étalement à la table à chocs après un temps de repos fixé proposent le même classement des matériaux. Ainsi, les mortiers contenant le plus de laitier de haut-fourneau seraient plus constructibles que le mortier de référence, lui-même plus constructible que tous les mortiers incorporant du métakaolin. Ce classement sera vérifié lors des essais d'impression à l'échelle 1, présentés et commentés dans le second chapitre.

Chapitre 2 | Comportement des encres à l'échelle 1

Ce second chapitre vise à tester quelques encres binaires à l'échelle 1. L'objectif principal de ce chapitre est de vérifier si les encres formulées au laboratoire et qualifiées d'imprimables le sont bel et bien dans la réalité. L'influence du passage de l'échelle laboratoire à l'échelle 1 pourra être mise en avant ainsi que les différents problèmes rencontrés et observations réalisées lors des impressions.

2.1 Essais d'impression à l'échelle 1

2.1.1 Matériel et méthodologie

2.1.1.1 Matériel

Une imprimante cartésienne permettant d'imprimer des objets de dimensions maximales 800x800x700 mm est utilisée (Figure II-33) afin de vérifier l'imprimabilité des encres à l'échelle 1. La forme de l'objet à imprimer et la vitesse d'impression sont choisis comme étant des paramètres constants.



Figure II-33 : Imprimante cartésienne utilisée pour les tests d'impression à l'échelle 1

Si les essais à l'échelle laboratoire sont réalisés avec un malaxeur normé d'une contenance de 5L, les essais à l'échelle 1 sont effectués avec un malaxeur non normé d'une contenance de 80L. La forme de la pale diffère également puisque celle utilisée pour les essais d'impression possède une forme en queue de cochon, pouvant entraîner un cisaillement différent du matériau. La pompe utilisée ici est adaptée à un système de malaxage discontinu par gâchage. Ainsi, une fois le mortier malaxé il est versé dans la pompe puis la vis sans fin achemine le matériau dans le tuyau de l'imprimante, jusqu'à la buse où il pourra être extrudé.

2.1.1.2 Méthodologie

Pour les essais d'impression à échelle 1, la procédure de malaxage diffère légèrement de celle utilisée au laboratoire pour s'adapter aux conditions et au matériel. Par exemple, un tiers de la quantité totale de sable est introduite dans le bol du malaxeur. À cela viennent s'ajouter

un tiers de la quantité totale d'eau afin d'éviter que les liants ne collent au fond du bol. Le malaxage est lancé à petite vitesse dès le contact eau-sable pour homogénéiser le mélange. Les liants, le sable et l'eau restant sont ajoutés par tiers dans le bol du malaxeur et les adjuvants sont incorporés avec le deuxième tiers de liant. Cette étape est réalisée sur un laps de temps maximal de 5 minutes. S'en suit un malaxage rapide de 10 minutes avant que le mortier ne soit déplacé et introduit dans le système de pompage.

Le débit de la pompe est adapté à chaque matériau afin d'obtenir une largeur de cordon d'environ 5 ± 1 cm. Une forme cylindrique de 150mm de rayon a été retenue pour l'impression. En effet, Bester at al. Ont suggéré qu'une forme autoporteuse telle qu'un cylindre creux peut limiter la sensibilité d'une structure aux imperfections géométriques (Bester et al., 2019). Le mortier de référence est imprimé en premier afin de régler la vitesse d'impression (118 mm/s) laissant ainsi un temps de 8 secondes entre chaque couche successive.

Le but de cet essai aux conditions sévères (aussi appelé « buildability test » (Nerella et al., 2020)), au vu de la vitesse d'impression, est de déterminer le nombre maximal de couches qui peuvent être imprimées à cette vitesse pour chaque mortier. Les matériaux sont imprimés à partir d'une seule gâchée de 50L jusqu'à l'effondrement. De ce fait, le classement en fonction de la constructibilité obtenu au laboratoire peut être vérifié à l'échelle 1. Afin de limiter les essais et les quantités de matériaux nécessaires, nous avons choisi de n'imprimer que le mortier de référence et ceux contenant 30% et 50% de chaque addition minérale.

2.1.2 Résultats des essais d'impression à l'échelle 1 sur les encres binaires

La Figure II-34 présente les cylindres imprimés avec les mortiers de référence, 30M, 30L, 50M et 50L.



Figure II-34 : Cylindres imprimés à l'échelle 1 pour les mortiers a : 50L, b : 30L, c : Réf, d : 30M et e : 50M

Ces résultats montrent un comportement inattendu et non prédit durant les essais réalisés au laboratoire : la déformation de la structure avant sa ruine. Ce comportement est présent pour tous les mortiers, qu'une addition minérale soit incorporée au liant au non et peu importe son pourcentage.

Nous avons choisi d'analyser le caractère imprimable à l'échelle 1 des mortiers selon deux critères :

- critère de rupture, qui consiste à identifier le nombre de couches imprimées avant l'effondrement complet et brutal du cylindre, malgré la déformation de celui-ci
- critère de déformation, qui correspond au nombre de couches imprimées avant d'avoir une différence de rayon de 2% par rapport au rayon de la 1^{ère} couche imprimée.

La Figure II-35 présente les différentes étapes de l'impression du mortier de référence.



Figure II-35 : Différentes étapes d'impression du mortier de référence : 10 couches – 18 couches – 24 couches

La première image montre le début de l'impression avec une bonne constructibilité, la seconde image correspond au moment où le diamètre du mortier atteint 2% de déformation et la troisième image correspond au moment où le mortier s'effondre à la suite du dépôt de la dernière couche extrudée.

La Figure II-36 montre les cylindres au moment où leur diamètre est déformé de 2% pour les mortiers 50L, 30L, Réf, 30M et 50M.



Figure II-36 : Cylindres imprimés lorsque 2% de déformation du diamètre apparait pour les mortiers a : 50L, b : 30L, c : Réf, d : 30M et e : 50M

Pour déterminer ces nombres de couches, nous avons effectué une analyse d'image à partir des vidéos prises lors de chaque essai d'impression. Pour cela, nous avons fixé un critère de déformation de 2% du diamètre du cylindre mesurable sur les clichés. Ce type d'analyse est réalisé pour tous les mortiers afin de voir si le nombre de couches avant tassement peut être mis en relation avec les valeurs A_{thix}.

Le Tableau II-10 présente le nombre de couches imprimées présentant 2% de déformation du cylindre et avant l'effondrement complet de la structure des différents mortiers. Le classement de ces encres obtenues au laboratoire est confirmé par les essais d'impression à l'échelle 1, selon lequel plus le taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau est élevé, plus le matériau est constructible. L'effet opposé se produit lorsque la quantité de métakaolin augmente.

Mortier	50L	30L	Réf	30M	50M
Nombre de couches imprimées avant l'effondrement complet du cylindre	35	31	25	22	16
Nombre de couches imprimées à 2% de déformation du cylindre	26	20	18	15	11

Tableau II-10 : Nombre de couches imprimables présentant 2% de déformation du cylindre et avant effondrement pour les mortiers de référence, 50L, 30L, 50M et 30M

La Figure II-37 présente le nombre de couches imprimées avant affaissement en fonction des valeurs de A_{thix} de chaque mortier obtenues au fall cône.



*Figure II-37 : Corrélation entre le nombre de couches imprimables avant l'affaissement ou l'effondrement de la structure et la valeur de A*_{thix} des mortiers

Ces valeurs ont été choisies car l'essai au fall cône est plus simple à mettre en place que l'essai au scissomètre. Une corrélation linéaire peut être réalisée entre les vitesses de structuration des matériaux et le nombres de couches imprimables avant qu'une trop forte déformation du cylindre n'apparaisse ou que ce dernier ne s'effondre. Les résultats confirment le lien existant entre la constructibilité d'un mortier, c'est-à-dire le nombre de couches imprimables avant affaissement ou effondrement, et la valeur de A_{thix} facilement déterminée au laboratoire.

Tous les matériaux étaient considérés comme imprimables après les essais au laboratoire. Cependant, la campagne d'essais d'impression à l'échelle 1 montre un fort affaissement de tous les mortiers testés, suggérant alors que les tests réalisés au laboratoire (étalement à la table à chocs après l'application de 15 coups, fall cône, scissomètre et impression au pistolet) ne suffisent pas et ne sont pas en mesure de détecter en amont le comportement obtenu à l'échelle 1 dans notre étude. Par conséquent, différents essais tels que le chargement incrémental seront réalisés dans le prochain chapitre (section 3.2) afin de tenter de mieux comprendre les phénomènes observés ici.

De plus, étant donné que l'affaissement du cylindre s'est produit pour toutes les encres, une investigation quant à l'influence de l'adjuvantation sur le comportement des mortiers à l'état frais sera menée. En effet, différentes études préalablement réalisées au laboratoire ont mené à l'impression de mortiers à liant 100% ciment. Des effondrements brutaux ont parfois eu lieu mais aucune déformation n'avait été observée. La différence principale entre ces encres cimentaires et le mortier de référence de cette étude est la nature des adjuvants utilisés pour la formulation. Dans les études précédentes, un superplastifiant liquide était incorporé au liant. Cet adjuvant n'est cependant pas adapté au processus d'impression utilisé par le partenaire industriel de cette étude, menant au passage à une adjuvantation uniquement solide. La suite de l'étude tentera donc de vérifier l'impact de l'adjuvantation sur le comportement à l'échelle 1 des encres cimentaires et leurs propriétés à l'état frais.

2.2 Influence du passage à l'échelle 1 sur le comportement des encres binaires

2.2.1 Propriétés à l'état frais

2.2.1.1 Impact du changement d'échelle sur chaque encre

Nous avons vu dans la section précédente que le passage à l'échelle 1 pouvait permettre d'observer des comportements non détectés au laboratoire des matériaux en cours d'impression. Dans cette section, nous allons caractériser les matériaux prélevés soit dans le bol du malaxeur avant qu'il ne soit placé dans le système de pompage (c'est-à-dire à t0 + 15 minutes, avec t0 le temps où l'eau et le sable sont en contact), soit en sortie de buse en fin d'impression (c'est-à-dire à environ t0 + 30 minutes). La Figure II-38 présente l'évolution du seuil de cisaillement du mortier de référence obtenue au fall cône (FC) et au scissomètre (scisso) pour ces deux sources de prélèvement. Ces résultats sont comparés avec ceux précédemment obtenus au laboratoire.



Figure II-38 : Évolution du seuil de cisaillement au cours du temps du matériau de référence obtenue au fall cône et au scissomètre en fonction de la source de prélèvement du matériau

Les résultats permettent d'observer que dès qu'un passage à l'échelle est opéré, la valeur de Athix du matériau diminue très fortement. La vitesse de structuration du mortier en sortie de malaxeur échelle 1 est très faible mais augmente quelque peu lorsqu'il est prélevé en sortie de buse. Cette différence de A_{thix} entre les malaxeurs des deux échelles peut être due à la puissance plus élevée de celui utilisé pour l'échelle 1, cisaillant alors plus fortement le matériau.

Quant à l'augmentation du A_{thix} entre la sortie du malaxeur et la sortie de buse, cela peut être dû au fait que le matériau est moins cisaillé dans le système de pompage que dans le système de malaxage. Le temps peut également avoir une influence puisqu'un mortier prélevé dans le bol du malaxeur est plus jeune qu'un mortier prélevé en sortie de buse. Malgré un cisaillement plus important, le second a eu plus de temps pour se structurer.

De plus, la valeur de seuil de cisaillement initial du mortier de référence prélevé en sortie de buse est plus proche de celle obtenue au laboratoire que celle pour le matériau prélevé dans le bol du malaxeur échelle 1.

Nous pouvons également observer que les valeurs obtenues au fall cône et au scissomètre sont très similaires. Pour une question de praticité, de simplicité et de logistique lors des campagnes d'impression, seul l'essai au fall cône sera réalisé pour caractériser les encres binaires à l'échelle 1.

Afin de vérifier la fiabilité des résultats obtenus au fall cône et au scissomètre, des mesures d'étalement ont été réalisées (ces mesures rendent compte de l'évolution de la maniabilité du matériau). La Figure II-39 présente l'évolution de la valeur d'étalement du mortier de référence au cours du temps (le mortier est laissé au repos durant différents laps de temps) pour ces deux sources de prélèvement à l'échelle 1. Ces résultats sont également comparés à ceux précédemment obtenus au laboratoire.



Figure II-39 : Évolution de la valeur d'étalement du mortier de référence au cours du temps en fonction de la source de prélèvement

Le même phénomène est observé avec l'essai d'étalement, à savoir que le mortier est plus maniable lorsqu'il est prélevé en sortie de buse et l'est encore plus dans le bol du malaxeur échelle 1. Nous pouvons cependant remarquer ici aussi que la valeur d'étalement initial du matériau prélevé en sortie de buse est sensiblement la même que celle du matériau formulé au laboratoire. Ce dernier présente cependant ensuite une vitesse de raidissement plus rapide.

La Figure II-40 présente les résultats obtenus au fall cône pour le prélèvement aux différentes sources des mortiers 30M, 50M, 30L et 50L. La Figure II-41 présente ceux obtenus avec l'essai d'étalement.



Figure II-40 : Évolution du seuil de cisaillement au cours du temps des mortiers binaires obtenue au fall cône en fonction de la source de prélèvement du matériau, avec a : 50L, b : 30L, c : 30M et d : 50M

De manière générale, hormis pour le mortier 50M, l'influence de la source de prélèvement du matériau sur la valeur de A_{thix} est la même pour tous les mortiers. Ainsi, un mortier prélevé dans le bol du malaxeur possède une vitesse de structuration plus faible qu'un mortier prélevé en sortie de buse. Cela peut être dû à la différence d'âge du mortier, puisque le matériau prélevé en sortie de buse à un temps de prélèvement t plus éloigné du t0 que celui du malaxeur. Il a donc eu le temps de commencer à se structurer avant d'être caractérisé au fall cône.

De plus, les manipulations réalisées à l'échelle 1 sont plus compliquées et moins contrôlées qu'au laboratoire. L'introduction des matériaux par tiers dans le bol du malaxeur est plus approximative et peut varier d'un mortier à un autre en fonction du comportement des matériaux observé en temps réel. Le malaxage à l'échelle laboratoire est simplifié puisque tous les matériaux secs sont introduits dans le bol du malaxeur avant que l'eau ne soit ajoutée. La procédure de malaxage suivie à l'échelle 1 est donc moins répétable que celle du laboratoire.

À cela s'ajoute un temps de malaxage plus long et un malaxeur plus puissant à l'échelle 1. Le temps entre la mise en place du mortier dans le pistolet ou dans la pompe diffèrent également beaucoup. Si l'introduction du matériau dans le pistolet se fait en quelques secondes, celle dans le système de pompage requiert plusieurs minutes en raison de la quantité mais aussi de la consistance plutôt collante du matériau qui complexifie cette étape.

Le mortier 50M semble moins sensible que les autres au passage dans le système de pompage puisque les valeurs de A_{thix} obtenues au laboratoire et en sortie de buse sont très similaires. Une fois encore, cela peut simplement être dû à une modification de la procédure suivie à l'échelle 1.



Figure II-41 : Évolution de l'étalement au cours du temps des mortiers binaires en fonction de la source de prélèvement du matériau, avec a : 50L, b : 30L, c : 30M et d : 50M

La même conclusion que pour le mortier de référence est faisable pour tous les mortiers binaires concernant l'impact de la source de prélèvement sur l'étalement du matériau.

Ainsi, ces différents essais permettent de voir que le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle 1 a un réel impact sur les propriétés à l'état frais des encres cimentaires, et ce peu importe la nature et la teneur en addition minérale. Il serait maintenant intéressant de voir si, malgré le changement d'échelle et de vitesse de structuration des matériaux, le classement des mortiers selon leur constructibilité reste le même.

2.2.1.2 Classement des mortiers à l'échelle 1

Nous avons vu dans la section précédente que les mortiers de cette étude conservaient le même classement selon leur constructibilité en fonction du nombre de couches avant affaissement et effondrement. Nous avons également vu que le changement de matériel de malaxage exerçait une influence sur les propriétés à l'état frais des encres. Le fait de pomper et d'extruder les matériaux change également leur comportement. Nous allons maintenant vérifier que le classement des mortiers obtenu lors des essais au fall cône au laboratoire est bien le même à l'échelle 1. Pour cela, nous allons comparer les résultats obtenus en sortie de malaxeur du laboratoire, de malaxeur de l'échelle 1 et en sortie de buse.

Pour rappel, les essais au laboratoire classaient les mortiers du plus constructible au moins constructible tels que : 50L > 30L > Réf > 30M > 50M. La Figure II-42 présente la variation du seuil de cisaillement en fonction du temps pour un prélèvement dans le malaxeur échelle 1 et la Figure II-43 présente celle obtenue en sortie de buse de l'imprimante.



Figure II-42 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en sortie de malaxeur échelle 1 en fonction du temps pour les mortiers binaires et leur référence

De façon globale, le classement est conservé même si une distinction entre le mortier de référence et le mortier 30M n'est plus faisable pour un prélèvement dans le malaxeur échelle 1. Un point positif cependant est que tous les mortiers présentent une valeur de seuil de cisaillement initial très proche, prouvant qu'ils possèdent tous une maniabilité initiale identique. Par ailleurs, nous pouvons quand même conclure de ce graphique que les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau sont plus constructibles que le mortier de référence (et l'effet est d'autant plus marqué que la quantité de LHF augmente). L'effet inverse est remarqué pour le mortier contenant 50% de métakaolin qui s'avère être moins constructible que le mortier de référence. Ces observations sont en cohérence avec celles précédemment faites au laboratoire et lors des essais d'impression.



Figure II-43 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en sortie de buse d'imprimante en fonction du temps pour les mortiers binaires et leur référence

Pour un prélèvement en sortie de buse, le classement est un peu plus délicat à établir puisque le mortier de référence est confondu avec les mortiers contenant 30% de métakaolin ou de laitier

de haut-fourneau. De plus, les valeurs de seuil de cisaillement initial sont ici plus éparpillées. Cependant on peut facilement conclure de ces résultats que le mortier 50L est plus constructible que le mortier de référence, lui-même plus constructible que le mortier 50M. Ces résultats sont en cohérence avec tous ceux précédemment obtenus, peu importe l'échelle étudiée.

2.2.2 Propriétés à l'état durci : performances mécaniques

Nous venons de voir que le changement d'échelle a un réel impact sur les propriétés à l'état frais des encres cimentaires. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés des mortiers à l'état durci. La Figure II-44 présente les différentes étapes de confection des éprouvettes imprimées et destinées à des essais mécaniques. Il s'agit ici d'imprimer une forme rectangulaire de 7 couches de hauteur puis de venir y prédécouper manuellement plusieurs échantillons d'environ 180mm de longueur. Ces derniers sont alors redécoupés aux dimensions 40x40x160mm³ à la scie diamantée et chaque corps d'épreuve est rectifié avant de réaliser les essais mécaniques. Les essais de flexion et de compression sont tous réalisés en appliquant une charge perpendiculaire au sens d'impression des couches.



Figure II-44 : Étapes relatives aux essais mécaniques sur des échantillons imprimés, avec les étapes a = impression d'un rectangle ; b : découpe manuelle de corps d'épreuve dans le mortier frais ; c : corps d'épreuve obtenus ; d : éprouvette découpée et rectifiée ; e : essai de flexion perpendiculaire aux couches imprimées ; f : essai de compression perpendiculaire aux couches

Des essais sont réalisés à 2, 7, 28 et 90 jours afin de pouvoir comparer les résistances en flexion (Rf) et en compression (Rc) obtenues pour les matériaux imprimés (échelle 1) à celles des matériaux mis en place de manière traditionnelle (laboratoire). Les Figure II-45Erreur ! Source du renvoi introuvable., II-46, II-47 et II-48 présentent ces comparaisons pour les différentes échéances et toutes les encres binaires.


Figure II-45 : Résistances en flexion et en compression à 2 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de référence, 30L, 50L, 30M et 50M



Figure II-46 : Résistances en flexion et en compression à 7 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de référence, 30L, 50L, 30M et 50M



Figure II-47 : Résistances en flexion et en compression à 28 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de référence, 30L, 50L, 30M et 50M



Figure II-48 : Résistances en flexion et en compression à 90 jours, pour des éprouvettes imprimées et des éprouvettes mises en place de manière normalisée pour les mortiers de référence, 30L, 50L, 30M et 50M

À 2 et 7 jours, les matériaux imprimés possèdent une résistance en flexion supérieure ou quasi égale à celle des matériaux coulés. À 28 et 90 jours, cela s'accentue puisque toutes les éprouvettes imprimées présentent des valeurs de résistance à la flexion plus élevées que celles des éprouvettes coulées tout en restant dans un ordre de grandeur proche. Les résultats de résistance à la compression présentent la même tendance. Les valeurs obtenues pour les éprouvettes imprimées sont tantôt supérieures, tantôt inférieures à celles obtenues pour les

éprouvettes coulées, tout en gardant un ordre de grandeur similaire pour les deux modes de fabrication des éprouvettes.

Ces différences de résultats sont dues au procédé de mise en place des matériaux car lors d'une impression 3D, les mortiers sont soumis à des pressions plus ou moins fortes à la sortie de la pompe pour pouvoir être extrudés. Cependant les différences sont relativement faibles entre les deux échelles et ne se sont pas systématiquement dans le même sens. Ainsi, nous pouvons en conclure que la détermination des propriétés mécaniques réalisée au laboratoire sur des éprouvettes normalisées donne une indication assez fiable des valeurs de résistance à la flexion et à la compression des matériaux imprimés. Par ailleurs, ces observations ont pour conséquences que la pression exercée lors du pompage exerce une compaction du matériau lors de sa mise en place quasi équivalente à celle réalisée avec la table à chocs. Nous pouvons ajouter que la superposition des couches lors de l'impression ne diminue pas de manière significative les performances mécaniques, ce qui sous-entend qu'il n'existe pas d'interface faible entre les couches.

2.3 Conclusion

Dans ce second chapitre nous avons changé d'échelle pour tester l'imprimabilité (c'est-àdire la pompabilité, l'extrudabilité et la constructibilité) des encres binaires et de leur référence à l'échelle 1. Les mortiers se sont révélés être non imprimables dans les conditions d'impression sévères utilisées dans cette étude. En effet, l'objet à imprimer choisi était un cylindre étroit et la vitesse d'impression relativement élevée, ne laissant qu'un temps de 8 secondes entre 2 couches successives. Ces conditions drastiques d'impression permettent de tester la constructibilité des mortiers à travers un « buildability test ».

Un comportement inattendu des matériaux a été observé lors des campagnes d'impression et ce pour toutes les encres, liant binaire ou non. En effet, tous les cylindres se sont déformés en cours d'impression, menant à l'affaissement progressif puis à l'effondrement complet de la structure. Ces observations ont permis de trouver la source du problème : l'adjuvantation utilisée. Il est cependant possible de corréler de manière satisfaisante le nombre de couches imprimables avant effondrement ou avant 2% de déformation du cylindre aux valeurs de A_{thix} obtenus au fall cône. Par conséquent, le classement des matériaux relatif au nombre de couches imprimables avant affaissement ou avant rupture est le même que celui obtenu au laboratoire. Il est cependant important de noter que les essais simples de caractérisation rhéologiques (fall cône, etc.) utilisés jusqu'ici au laboratoire n'ont pas permis de détecter et prédire ce genre de comportement à l'échelle 1.

Les essais au fall cône, au scissomètre et d'étalement ont montré que malgré un impact clair sur la vitesse de structuration des matériaux, le passage à l'échelle 1 n'a pas modifié le classement des mortiers quant à leur constructibilité mais l'a rendu moins évident à établir. Nous pouvons cependant toujours affirmer qu'un mortier contenant 50% de laitier de hautfourneau sera plus constructible que son mortier de référence, lui-même plus constructible qu'un mortier incorporant 50% de métakaolin. Les matériaux sont très fortement impactés par le cisaillement effectué par le malaxeur échelle 1 mais retrouvent une valeur de A_{thix} un peu plus élevée une fois qu'ils sont pompés et extrudés (pour un prélèvement en sortie de buse). Cette tendance est globalement observée pour toutes les encres.

Concernant les performances mécaniques, le système de mise en place du matériau par superposition de couches (lors d'une impression 3D) ou par chocs (de manière normalisée) n'affecte pas de façon significative les performances mécaniques. En effet, les valeurs de résistance à la flexion et à la compression sont similaires pour les deux échelles testées.

Le chapitre 3 de cette seconde partie de l'étude aura donc pour but de trouver des raisons au comportement des encres observé à l'échelle 1. Ainsi, il s'agira dans un premier temps de modifier l'adjuvantation et d'en apprécier l'impact sur les propriétés rhéologiques des mortiers. Dans un second temps, de nouveaux essais de caractérisation tels que le rhéomètre ou encore l'essai de chargement incrémental sur presse seront réalisés afin d'expliquer les résultats obtenus lors des changements d'adjuvantation.

Chapitre 3 | Compréhension des phénomènes obtenus à l'échelle 1, au laboratoire

Ce dernier chapitre sur les encres binaires comprend un retour à l'échelle laboratoire afin d'essayer de comprendre les phénomènes précédemment identifiés à l'échelle 1. Ainsi, quelques solutions seront proposées quant à la modification des encres et de nouveaux essais de caractérisation seront adoptés.

3.1 Modification des encres binaires

Dans les chapitres 1 et 2 de cette seconde partie, des encres binaires ont été développées. Ces dernières se sont révélées être imprimables à l'échelle laboratoire. Elles le sont également à l'échelle 1 mais pas dans les conditions d'impression utilisées (forme étroite, vitesse rapide...). Des déformations des objets en cours d'impression ont été observées, menant à l'affaissement progressif puis à l'effondrement des matériaux. Cette observation a été faite peu importe la nature et le taux de substitution de l'addition minérale utilisée.

Par conséquent, nous avons décidé de nous pencher sur l'adjuvantation des mortiers. En effet, de précédentes études ont mené à l'impression de mortiers à liant uniquement cimentaire sans observer de déformation du matériau au cours de l'essai (Baz, 2020; Khalil, 2018). La principale différence entre ces mortiers et le mortier référence de cette étude est la nature des adjuvants utilisés. Les superplastifiants étaient alors sous forme liquide. Au vu du système de pompage utilisé par le partenaire industriel dans le cadre de cette étude, un système de malaxage continu et donc l'emploi d'une adjuvantation solide est impératif. Grâce aux études précédemment réalisées au sein du laboratoire, nous pouvons remettre en question le type d'adjuvant utilisé ici. Le mortier de référence sera donc modifié dans un premier temps, puis les hypothèses émises ont été vérifiées sur le mortier le moins constructible de l'étude, à savoir le mortier 50M (parmi ceux testés à l'échelle 1).

3.1.1 Influence des VMA sur les propriétés à l'état frais

Dans cette section, nous allons tenter de différencier les deux agents modificateurs de viscosité VMA-1 et VMA-2 mis à disposition pour l'étude. Pour cela, seul le mortier de référence sera utilisé. Pour rappel, seul le VMA-1 a été incorporé aux mortiers jusqu'à présent.

Dans un premier temps, nous souhaitons évaluer l'impact du VMA-2 sur la maniabilité du mortier de référence. Lors des essais, la quantité de superplastifiant et le rapport E/L sont maintenus constants (0,40% de la masse de ciment et 0,40 respectivement). Différentes combinaisons des viscosants ont été testées. Le Tableau II-11 présente les teneurs en adjuvants étudiées ainsi que la valeur moyenne d'étalement du mortier obtenue après l'application de 15 chocs, directement à la fin du malaxage. La Figure II-49 présente l'évolution de la valeur d'étalement en fonction du pourcentage de VMA-2 du mélange.

% VMA-1	% VMA-2	Étalement (mm)	Imprimable	Temps d'ouvrabilité (min)
0,30	0	127,4	Oui	20
0,25	0,05	131,4	Oui	20
0,20	0,10	134,6	Oui	20
0,15	0,15	140,1	Oui	20
0,10	0,20	141,8	Oui	20
0,05	0,25	145,0	Oui	10
0	0,30	151,6	Oui	10

Tableau II-11 : Différentes combinaisons de VMA testées et leur influence sur le comportement à l'état frais du mortier de référence



Figure II-49 : Évolution de l'étalement d'un mortier à base cimentaire en fonction de la teneur en VMA-2

La valeur du mortier contenant 0,30% de VMA-1 diffère de celle obtenue précédemment (Tableau II-5) car les conditions climatiques étaient différentes (journée très chaude). Par conséquent, tous les essais présentés dans cette section ont été réalisés durant la même journée.

Les résultats obtenus permettent de voir que la substitution du VMA-1 par le VMA-2 pour le mortier de référence a pour conséquence d'augmenter la valeur d'étalement, donc la maniabilité initiale du matériau. Une bonne corrélation est d'ailleurs obtenue entre la valeur d'étalement du mortier et sa teneur en VMA-2. Malgré cela, tous les mortiers sont imprimables lors des essais au pistolet. Il est cependant intéressant de noter que pour des fortes teneurs en VMA-2 (soit 0,25% et 0,30%), le temps d'ouvrabilité du matériau est fortement réduit.

Pour vérifier si l'adjuvant VMA-2 a également une influence sur la constructibilité du mortier à liant purement cimentaire, des essais au fall cône sont réalisés. La Figure II-50 présente les résultats obtenus pour des mortiers contenant 0,30% de VMA-1 ; 0,10% de VMA-1 et 0,20% de VMA-2 ; et 0,30% de VMA-2.



Figure II-50 : Influence de la combinaison d'adjuvants VMA-1 et VMA-2 sur la constructibilité du mortier de référence

Il est intéressant de voir que même si le VMA-1 engendrait une valeur de seuil de cisaillement initial $\tau_{0,0}$, cela n'est plus vrai lorsque du VMA-2 est ajouté au mélange. Les mortiers contenant uniquement du VMA-2 sont plus constructibles que ceux ne contenant que du VMA-1 mais la vitesse de structuration la plus élevée est obtenue pour le mortier incorporant les deux adjuvants. Une synergie entre les deux viscosants pourrait avoir lieu dans le mélange.

Afin de vérifier que l'impact du VMA-2 sur le comportement à l'état frais des mortiers est le même quelle que soit la composition du liant, nous avons testé la combinaison 0,10% VMA-1 et 0,20% VMA-2 sur les encres 30L, 50L, 30M et 50M. Cette combinaison a été choisie car elle permet de réaliser une bonne substitution du VMA initial sans impacter trop fortement le temps d'ouvrabilité du mortier et car elle a une influence significative sur la vitesse de structuration du matériau. Ici, les teneurs en superplastifiant ont été maintenues constantes pour tous les matériaux mais la quantité d'eau a dû être systématiquement réduite en présence de VMA-2 pour tenir compte de l'augmentation de fluidité due à cet adjuvant pour que les mortiers soient imprimables. Le Tableau II-12 présente les résultats obtenus.

Mortier de base	%SP(s)	%VMA-1	%VMA-2	E/L	Étalement (mm)	Temps d'ouvrabilité (min)
501	0,40	0,30	0	0,375	137	15
50L	0,40	0,10	0,20	0,35	143	5
201	0,40	0,30	0	0,39	137	20
JUL	0,40	0,10	0,20	0,36	142	5
20M	0,50	0,30	0	0,425	136	25
30101	0,50	0,10	0,20	0,3825	142	10
50M	0,80	0,30	0	0,425	137	30
	0,80	0,10	0,20	0,375	144	15

Tableau II-12 : Influence de la substitution partielle du VMA-1 par du VMA-2 sur le comportement à l'état frais des mortiers incorporant 30% et 50% de laitier de haut-fourneau ou de métakaolin

Nous avons pu observer que, pour le mortier à base uniquement cimentaire, la substitution du 0,20% de VMA-1 par du VMA-2 a entraîné une fluidification du matériau (Tableau II-11). Cette observation est toute aussi vraie pour les liants binaires. En plus, pour que les mortiers restent imprimables, les quantités d'eau ont été réduites. Nous pouvons donc en conclure que l'adjuvant VMA-2 a un impact plus important lorsque des additions minérales sont ajoutées au ciment. De plus, et malgré des rapports E/L diminués, l'incorporation de VMA-2 entraîne une augmentation de la valeur d'étalement et par conséquent une augmentation de la maniabilité initiale des matériaux. Enfin, les temps d'ouvrabilité de toutes les encres sont fortement réduits. Toutes les observations réalisées ici sont valables quel que soit le taux et la nature de l'addition minérale du mortier.

L'incorporation de VMA-2 permettrait donc d'obtenir des matériaux imprimables à liant binaire avec une quantité d'eau réduite (en comparaison avec ceux ne contenant que du VMA-1). Trois mortiers sont maintenant retenus pour vérifier l'impact qu'a l'adjuvant VMA-2 sur la constructibilité, et donc le A_{thix}, des matériaux. L'essai au fall cône est ainsi réalisé sur les mortiers de référence, 50L et 50M incorporant 0,10% de VMA-1 et 0,20% de VMA-2. La Figure II-51 présente ces résultats couplés aux courbes précédemment obtenues (voir Figure II-14).



Figure II-51 : Influence de la combinaison d'adjuvants VMA-1 et VMA-2 sur la constructibilité des mortiers contenant 50% de laitier de haut-fourneau ou de métakaolin

Comme pour le mortier à liant cimentaire, la combinaison VMA-1 et VMA-2 permet d'augmenter fortement la vitesse de structuration des mortiers contenant 50% de laitier de haut-fourneau ou de métakaolin. L'effet de l'adjuvant VMA-2 est, pour les mortiers à liant binaire, renforcé par la diminution du rapport E/L des compositions.

L'effet de l'agent modificateur de viscosité est donc non négligeable sur les propriétés à l'état frais des matériaux imprimables. Ces premiers résultats nous mènent à changer l'adjuvantation du mortier de référence. Ce dernier sera décliné en différentes versions dépendamment de la composition de son adjuvantation et caractérisé dans un premier temps au laboratoire.

3.1.2 Formulation et caractérisation au laboratoire de différents mortiers composés uniquement de ciment

Le mortier de référence présenté et caractérisé dans les chapitres 1 et 2 précédents sera toujours ici nommé Réf. D'autres mortiers dont le liant est uniquement composé de ciment et dont l'adjuvantation varie, seront ensuite nommés OPC-a, OPC-b et OPC-c. Pour rappel, nous utilisons pour la formulation d'encres cimentaires au laboratoire principalement deux superplastifiants : un solide SP(s) et un liquide SP(l). Nous avons également recours à deux agents modificateurs de viscosité : VMA-1 et VMA-2. Sur la base des résultats précédemment obtenus et des observations réalisées dans les études antérieures, diverses combinaisons seront testées afin de voir l'effet des uns et des autres sur les propriétés du mortier imprimable de référence.

Le Tableau II-13 présente la composition des mortiers étudiés dans ce chapitre, leur valeur d'étalement en fin de malaxage.

Tableau II-13 : Composition des différentes versions du mortier de référence en fonction de l'adjuvantation et leurs propriétés à l'état frais

Mortier	% SP(s)	% SP(l)	%VMA-1	% VMA-2	E/L	Étalement (mm)
Réf	0,40		0,30		0,40	138
OPC-a	0,40		0,10	0,20	0,40	151
OPC-b	0,40		0,10	0,20	0,3725	137
OPC-c		0,53		0,30	0,40	154

Les mortiers ont été formulés en se basant sur le mortier de référence Réf tels que :

- Le mortier nommé OPC-a incorpore une teneur en VMA-2. Les quantités d'eau et de superplastifiant sont gardées constantes. Par conséquent, la maniabilité initiale est plus élevée que celle de Réf (au travers de la valeur d'étalement qui augmente).
- Le mortier OPC-b possède la même adjuvantation que OPC-a mais la quantité d'eau a été ajustée pour obtenir la même maniabilité initiale que le mortier de référence Réf. Par conséquent, son rapport E/L est plus faible.
- Enfin, le mortier OPC-c ne contient plus de SP(s) mais uniquement du SP(l). Afin de maintenir un rapport E/L constant par rapport à Réf, la quantité d'eau apportée par le superplastifiant liquide a été prise en compte. De plus, ce mortier ne contient plus de VMA-1 mais uniquement du VMA-2. Nous pouvons voir que la combinaison de SP(l) avec VMA-2 entraîne, pour un même rapport E/L, une augmentation de la valeur d'étalement et donc de la maniabilité initiale.

Ces 4 versions du mortier de référence sont caractérisées au fall cône. La Figure II-52 présente les résultats obtenus.



Figure II-52 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour les différentes versions du mortier de référence

Nous pouvons observer que les mortiers ne possèdent pas tous de seuil de cisaillement initial. La vitesse de structuration augmente ici lorsque du VMA-2 est ajouté au mélange (OPC-a) et cet effet est encore plus prononcé lorsque la quantité d'eau est réduite (OPC-b). La combinaison SP(l) et VMA-2 (OPC-c) permet également d'augmenter la vitesse de structuration du mortier de référence (pour des rapports E/L égaux). Il serait intéressant de tester ces 4 mortiers lors d'essais d'impression à l'échelle 1 pour constater l'effet des adjuvants sur l'imprimabilité réelle des matériaux.

3.1.3 Influence de l'adjuvantation sur l'imprimabilité du mortier de référence à l'échelle 1

Dans cette section, nous allons comparer le mortier de référence Réf précédemment imprimé à l'échelle 1 avec les différentes versions OPC-x. Les conditions d'impression sont les mêmes pour toutes les encres, à savoir la réalisation d'une seule gâchée de 50L pour imprimer un objet cylindrique étroit avec un temps inter-couche de 8 secondes. Le débit de la pompe est ajusté à chaque matériau pour obtenir un cordon de largeur de 5 ± 1 cm. Pour rappel, le mortier Réf présente un comportement de déformation par affaissement avant de s'effondrer. La Figure II-53 présente les cylindres imprimés à l'échelle 1 avec les mortiers OPC-a, OPC-b et OPC-c.



Figure II-53 : Différentes versions du mortier de référence imprimées à l'échelle 1, avec a : Réf, b : OPC-a, c : OPC-b et d : OPC-c

Nous pouvons en conclure que, dans les conditions d'impression fixées pour cette étude, les mortiers Réf et OPC-a ne sont pas imprimables (bien que le mortier OPC-a permette l'impression d'un nombre de couches plus élevé que Réf). Les mortiers OPC-b et OPC-c le sont quant à eux. Ainsi, l'essai au fall cône ne semble pas être suffisant pour déterminer si un mortier sera imprimable, ou du moins s'il ne se déformera pas avant son effondrement. De plus, l'existence d'un seuil de cisaillement initial ne semble pas affecter l'imprimabilité d'un mortier puisque les mortiers imprimables OPC-b et OPC-c sont différents de ce point de vue ($\tau_{0,0}$ nul et non nul respectivement). La même observation est faisable pour les encres Réf et OPC-a qui sont non imprimables et possèdent, dans le premier cas, un seuil de cisaillement initial, non nul. Il est intéressant de noter que les mortiers Réf et OPC-b présentent la même maniabilité initiale, tout comme les mortiers OPC-b et OPC-c (traduite par la valeur d'étalement initial) mais présentent cependant des comportements totalement différents lors des essais d'impression. Ces résultats confirment que la maniabilité initiale d'un mortier n'est pas un critère de prédiction de son aptitude à être constructible.

Afin d'essayer de comprendre un peu mieux les phénomènes observés, une version du mortier de référence imprimable et une version non imprimable seront caractérisées avec des essais différents tels que le rhéomètre.

La prochaine section vise à conforter ou non l'influence de l'adjuvantation sur l'imprimabilité des mortiers. Pour ce faire, nous avons choisi le mortier considéré comme étant le moins constructible jusqu'à présent : le mortier 50M. Une caractérisation au laboratoire sera réalisée avant d'effectuer un test d'impression à l'échelle 1.

3.1.4 Vérification finale de l'effet de l'adjuvantation sur le mortier 50M

Le Tableau II-14 présente la composition des différentes versions du mortier 50M, avec pour dénomination « 50M-1 » le mortier précédemment formulé et caractérisé. Pour ce matériau composé de 50% volumique de métakaolin, nous avons choisi de n'observer que l'influence du type de VMA. Ainsi, toutes les versions de ce mortier incorporent uniquement du SP(s).

Mortier	% SP(s)	% VMA-1	% VMA-2	E/L	Étalement (mm)
50M-1	0,80	0,30	0	0,425	137
50M-2	0,28	0,10	0,20	0,425	138
50M-3	0,80	0,10	0,20	0,375	144

Tableau II-14 : Composition des différentes versions du mortier possédant un liant à 50% de métakaolin

La formulation des versions 2 et 3 du mortier 50M a été réalisée telle que :

- Le mortier 50M-2 incorpore une part de VMA-2. Comme vu précédemment, ce viscosant a pour effet de fluidifier le matériau. Ainsi, et dans le but d'obtenir un matériau possédant une maniabilité initiale identique à celle du mortier 50M-1, la quantité de superplastifiant a été fortement réduite. Nous avons choisi d'ajuster ici la quantité de SP car pour le mortier de référence nous avions ajusté la quantité d'eau.
- Le mortier 50M-3 incorpore les mêmes teneurs en VMA-1 et VMA-2 que le mortier 50M-2. Dans ce cas précis, nous avons ajusté la quantité d'eau sans modifier le %SP jusqu'à obtenir un mortier imprimable au pistolet. Nous pouvons remarquer que la valeur d'étalement de ce matériau est plus élevée que celle des deux autres, rendant bien compte une fois de plus du fort pouvoir de fluidification de l'adjuvant VMA-2.

Ces 3 mortiers imprimables au laboratoire sont ensuite caractérisés au fall cône. La Figure II-54 présente les résultats obtenus.



Figure II-54 : Évolution du seuil de cisaillement obtenu au fall cône en fonction du temps pour les différentes versions du mortier 50M

Les mortiers 50M-2 et 50M-3 ont une vitesse de structuration très proche mais beaucoup plus élevée que celle de l'encre 50M. Nous pouvons donc supposer qu'ils seront plus imprimables (sous-entendu constructibles) à l'échelle 1. Ces essais confirment de nouveau l'impact non négligeable de l'adjuvantation sur le comportement à l'état frais des mortiers imprimables.

Afin de limiter les campagnes d'impression à l'échelle 1, seul le matériau 50M-2 est testé. Les essais sont réalisés dans les mêmes conditions et la Figure II-55 présente les cylindres obtenus à l'échelle 1 pour les encres 50M-1 et 50M-2.



Figure II-55 : Cylindres imprimés à l'échelle 1 avec a : 50M-1 et b : 50M-2

Contrairement au mortier 50M-1 qui s'affaissait avant de s'effondrer, le mortier 50M-2 ne présente aucune déformation et ne s'effondre pas. Nous avons pu imprimer la totalité des 50 litres de mortier préparés sans atteindre le point critique. Il est également intéressant de noter que la modification de l'adjuvantation, bien que permettant d'obtenir un matériau imprimable, mène à un état de surface plus sec qu'avec le mortier 50M-1. La même remarque que celle précédemment réalisée avec les mortiers ne contenant que du ciment est à noter : bien que les mortiers 50M-1 et 50M-2 possèdent une même maniabilité initiale, ces matériaux présentent des comportements totalement différents lors des impressions à l'échelle 1.

L'adjuvantation joue un rôle très important sur le comportement à l'état frais des encres cimentaires et leur capacité à être constructible. De manière générale, le viscosant VMA-1 permet d'avoir un temps d'ouvrabilité correct et est adapté au système d'impression avec malaxage discontinu utilisé dans cette étude. La combinaison du SP(s) avec le VMA-2 mène quant à elle à un matériau qui fige beaucoup trop rapidement. Cependant, ce comportement serait plus adapté à un système de malaxage continu. Par conséquent, le VMA-2 peut être ajouté au VMA-1 pour conférer au mortier une meilleure constructibilité et donc une meilleure stabilité du matériau tout en maintenant un temps d'ouvrabilité correct.

Nous avons aussi pu remarquer que l'essai au fall cône ne permet pas toujours de distinguer significativement deux mortiers dont l'un est imprimable mais pas le second. Les essais rhéologiques simples de caractérisation des mortiers à l'état frais n'ont donc pas permis de comprendre l'affaissement observé pour toutes les encres binaires à l'échelle 1. Par conséquent, dans la suite du chapitre nous présenterons différents essais de caractérisation des encres et tenterons de mieux comprendre les phénomènes observés lors des essais d'impression.

3.2 Adoption de nouveaux essais de caractérisation

Dans cette dernière section, de nouveaux essais vont être réalisés pour caractériser les mortiers de référence à adjuvantation différente. Ainsi, un essai de chargement incrémental avec presse sera utilisé, des tests au rhéomètre seront effectués et un outil développé par l'entreprise partenaire de l'étude sera testé. L'objectif est ici de voir si ces essais sont susceptibles de mettre en évidence, au laboratoire, les différences d'imprimabilité qui ont été observées à l'échelle 1 mais qui n'ont pas pu être détectées avec le fall cône.

3.2.1 Essais de chargement incrémental sur presse

3.2.1.1 Méthodologie

Dans cette section, nous tenterons de différencier les différentes versions du mortier de référence selon l'adjuvantation. Pour rappel, l'essai au fall cône n'a précédemment pas permis de différencier deux mortiers dont l'un est imprimable et pas le second (voir Figure II-52 et Figure II-53). L'essai de chargement incrémental est réalisé avec une presse munie d'un capteur de 1kN et le but est de charger progressivement un échantillon de matériau correspondant à la 1^{ère} couche imprimée (Figure II-56). Les vitesses de chargement choisies ont été calculées sur la base des paramètres d'impression précédemment fixés.



Figure II-56 : Essai de chargement incrémental sur mortier frais avec a : configuration d'une couche imprimée en 3D et b : déformation sous chargement de compression (Panda, Lim, et al., 2019)

Nous avons testé ici deux méthodologies différentes, présentées dans le Tableau II-15 :

Méthode de chargement par paliers	Méthode de chargement constant
Application d'une précharge manuelle de 3N	Application d'une précharge manuelle de 3N
Vitesse de chargement de 2,3 N/s pour atteindre une vitesse de charge globale de 15 N/min	Vitesse de chargement fixée à 15 N/min
Consigne imposée de 65 cycles de charge et maintien de charge (soit 150 N)	Consigne d'arrêt de l'essai : 150 N

Tableau II-15 : Méthodes d'essais de chargement incrémental sur presse

La vitesse de chargement de 15 N/min choisie correspond à la charge calculée et appliquée par une couche de matériau sur la suivante durant les essais d'impression 3D. Tous les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions de température et en utilisant le protocole suivant :

- Le protocole de malaxage est le même que celui utilisé pour les essais précédemment réalisés au laboratoire.
- À la suite du malaxage, les échantillons sont placés dans un support cylindrique de 10cm de diamètre et 5cm de hauteur en 2 couches (voir Figure II-57). Chaque couche est tassée 15 fois à l'aide d'une dame. Le support est lui-même placé sur une planche sur laquelle est collée une surface rugueuse afin d'éviter tout glissement du mortier lors de l'essai. Une surface rugueuse est également collée sur la partie supérieure en contact avec l'échantillon de mortier.
- Les échantillons sont démoulés à t0 + 7min15 (avec t0 le temps de mise en contact du liant avec l'eau).
- La précharge est appliquée à t0 + 8min.
- L'essai de chargement incrémental est lancé à t0 + 8min50.



Figure II-57 : Présentation de l'essai de chargement incrémental sur mortier frais avec a : moule et dame et b : mortier démoulé et placé sur presse

Afin de réaliser tous les essais suivants selon la même méthodologie, nous avons vérifié la répétabilité de chaque méthode sur un mortier de référence donné : OPC-a. La Figure II-58 présente les essais de répétabilité réalisés avec la méthode de chargement par paliers et la Figure II-59 ceux avec la méthode de chargement constant.



Figure II-58 : Essais de répétabilité de la méthodologie de chargement par paliers sur le mortier OPC-a



Figure II-59 : Essais de répétabilité de la méthodologie de chargement constant sur le mortier OPC-a

Il apparaît que les deux méthodes sont répétables puisque les courbes des essais triplicatas obtenues sont très proches.

Ensuite, des essais de caractérisation ont été réalisés sur le mortier de référence et les 3 mortiers à base cimentaire qui en découlent présentés dans le Tableau II-13. La Figure II-60 présente une comparaison des résultats obtenus pour ces quatre mortiers avec les deux méthodologies de chargement différentes.



Figure II-60 : Comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes de chargement sur le mortier de référence et les mortiers OPC-a, b et c

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Une erreur constante se répète à chaque essai aux environs de 70 N appliqués, l'origine de ce problème n'a pas pu être identifiée.
- > Les deux méthodes sont répétables sur un triplicata de mortier donné.
- L'allure générale des courbes est la même pour les deux méthodes.
- On peut observer un léger décalage vers la droite (c'est-à-dire vers les plus grandes déformations) pour la méthode de chargement par paliers.
- La méthode par chargement constant permet de différencier de manière plus simple deux zones bien distinctes entre les mortiers imprimables et ceux qui ne le sont pas.

Ces différentes observations nous conduisent à écarter la méthode de chargement par paliers, plus complexe. Ainsi, les résultats qui seront prochainement présentés seront tous issus d'essais réalisés avec la méthode de chargement constant.

3.2.1.2 Résultats

Afin de conclure sur la pertinence de cet essai concernant la distinction entre les mortiers imprimables et ceux qui ne le sont pas (dans les mêmes conditions d'impression que cette étude), d'autres mortiers imprimables provenant de diverses études ont été testés. La Figure II-61 présente les résultats obtenus pour les 4 versions du mortier de référence, les mortiers 50M et 50L ainsi que 3 autres mortiers imprimables nommés Mortier 1, 2 et 3, provenant d'autres études.



Figure II-61 : Essais de chargement incrémental constant sur divers mortiers

De ces essais ressortent deux groupes de matériaux :

- ceux qui sont imprimables : les mortiers provenant d'autres études, OPC-b et OPC-c. Ici les courbes ne présentent pas de changement de pente. De plus, ces mortiers sont ceux qui présentent les déformations les plus faibles durant le chargement incrémental.
- ceux qui ne sont pas imprimables : la Réf, OPC-a et les mortiers 50L et 50M. En dehors du mortier 50L qui ne présente pas de changement de pente, les trois autres mortiers présentent des courbes en deux temps. De plus, ces matériaux présentent de plus fortes déformations, pouvant expliquer l'affaissement et la ruine des objets précédemment imprimés.

La pente de la première partie d'une courbe représente la rigidité (module d'Young E) du matériau. Par conséquent, les matériaux situées à gauche de la zone jaune dans la Figure II-61 sont plus rigides que ceux se trouvant à droite et devraient donc résister à une plus grande déformation sous l'effet du chargement des couches imprimées successivement.

Ainsi, et contrairement à l'essai au fall cône, l'essai de chargement incrémental sur mortier frais permettrait de dire si un mortier sera imprimable dans nos conditions sans présenter de déformation de la structure par un affaissement du matériau. Malgré la distinction de deux groupes, la limite entre les deux zones reste assez large. Il serait intéressant de formuler et de tester avec cet essai d'autres mortiers imprimables ou non à l'échelle 1 afin d'affiner cette zone inconnue.

3.2.2 Essais au rhéomètre

Dans cette section, nous avons tenté de mener différents essais de caractérisation au rhéomètre sur deux versions du mortier de référence : l'une imprimable et l'autre non (dans les conditions d'impression de cette étude). Ainsi, seuls les matériaux Réf et OPC-c seront étudiés ici car même si l'adjuvantation diffère totalement, le rapport E/L est le même.

3.2.2.1 Méthodologie

Un rhéomètre Anton Paar MC 102 muni d'une géométrie plan-plan est utilisé. Cela nous permettra dans un premier temps d'évaluer l'augmentation du seuil de cisaillement des pâtes extraites des mortiers au cours du temps. En effet, selon Roussel et al. la propriété thixotrope d'un matériau cimentaire provient de la pâte de ciment (Roussel et al., 2012).

Les outils utilisés sont présentés dans la Figure II-62 et la méthodologie suivie s'inspire de celle utilisée par Khalil (Khalil, 2018). Tous les essais qui seront présentés dans la suite du document ont été réalisés dans les mêmes conditions, dans une salle régulée à $20 \pm 1^{\circ}$ C.



Figure II-62 : Présentation des outils nécessaires à la réalisation des essais rhéologiques, avec a : éléments utilisés, b : éléments assemblés, c : cellule en fonctionnement (Khalil, 2018)

Afin de limiter les glissements possibles des matériaux par rapport aux plans de cisaillement lors des essais de cisaillement, des surfaces rugueuses sont collées à la surface des plans de 25 mm de diamètre. Pour cela, nous utilisons du papier abrasif étanche Struers au carbure de silicium P1200 de taille de grain de 15 μ m (élément c de la Figure II-62) découpé avec un emporte-pièce à base circulaire (élément a). Ce papier abrasif est ensuite collé sur la surface des plans fixe (élément e) et mobile (élément d) avec du scotch double face (élément b). Lorsque le matériau est prêt et mis en place entre les deux plans de la géométrie, une cellule de protection contre la dessiccation est placée autour de la cellule de mesure. La Figure II-63 présente le rhéomètre muni de cette cellule protectrice. Cette configuration est mise en place afin d'éviter toute évaporation et de maintenir une humidité relative élevée au niveau de l'entrefer.



Figure II-63 : Rhéomètre muni d'une cellule de protection contre la dessiccation

Le protocole de malaxage des pâtes de ciment est le suivant :

- 50g de ciment sont pesés ainsi que les quantités d'adjuvants et d'eau nécessaires à chaque formulation.
- Toutes les poudres sont mélangées ensemble, l'eau est préparée dans un récipient à part ainsi que le superplastifiant liquide.
- Si le SP(l) est utilisé, il est ajouté à l'eau de gâchage 30s avant le temps t0 = contact entre l'eau et le ciment.
- L'eau est ajoutée au ciment puis le tout est mélangé manuellement durant 2min30.
- Le matériau est ensuite mis en place sur la base fixe du rhéomètre.
- Une fois la mise en place de la partie supérieure rotative de la géométrie plan-plan du rhéomètre vers la position de mesure, laissant un entrefer de 1mm, l'excès de pâte est ébavuré. La cellule de protection contre la dessiccation est installée.
- Le programme est lancé et les mesures rhéométriques commencent à t0 + 4min15.

3.2.2.2 Mesure du seuil de cisaillement en fonction du temps : protocole et résultats

Des essais de mesure du seuil de cisaillement des pâtes sont tout d'abord réalisés avec le rhéomètre. La première étape consiste à trouver la bonne vitesse de cisaillement γ pour les deux références étudiées. Ainsi, des essais de mesure de contrainte de cisaillement τ ont été effectués sur les deux pâtes de ciment en testant 6 vitesses de cisaillement différentes. Le but ici est de déterminer quelle valeur de γ permet d'obtenir un maximum de contrainte de cisaillement, correspondant alors au seuil de cisaillement τ_0 , à une échéance de 30s. Ce temps a été choisi afin que le temps de mesure reste faible face au temps de repos du matériau et pour obtenir les propriétés du mortier à un instant donné.

Les Figures II-64 et II-65 présentent les résultats obtenus pour la pâte issue du mortier nommé Réf et les Figures II-66 et II-67 présentent ceux obtenus pour la pâte issue du mortier OPC-c.



Figure II-64 : Évolution de la contrainte de cisaillement au cours du temps pour différentes vitesses de cisaillement pour la pâte issue du mortier Réf



Figure II-65 : Zoom sur les contraintes de cisaillement en fonction du temps pour différentes vitesses de cisaillement de la pâte issue du mortier Réf

Pour la pâte issue du mortier Réf, à savoir le mortier qui a présenté un affaissement et un effondrement lors des essais d'impression à l'échelle 1, on peut observer qu'il faut appliquer une vitesse de cisaillement de 0,075 1/s pour obtenir une valeur de la contrainte de cisaillement qui soit stable à 30 secondes.



Figure II-66 : Évolution de la contrainte de cisaillement au cours du temps pour différentes vitesses de cisaillement pour la pâte issue du mortier OPC-c



Figure II-67 : Zoom sur les contraintes de cisaillement en fonction du temps pour différentes vitesses de cisaillement de la pâte issue du mortier OPC-c

Ces résultats permettent de voir qu'une vitesse de cisaillement γ égale à 0,1 1/s mène à un pic maximum de la valeur de contrainte de cisaillement à 30s.

Afin de réaliser les essais suivants dans les mêmes conditions pour les deux pâtes, nous avons choisi de garder une vitesse de cisaillement de 0,1 1/s. Le protocole de mesure est tel que, pour chaque pâte, un échantillon est préparé comme expliqué précédemment. La pâte est ensuite soumise à une vitesse de cisaillement constante de 0,1 1/s durant 150s afin de s'assurer d'obtenir un pic maximum de contrainte correspondant au seuil de cisaillement. Une seule mesure est effectuée par échantillon, c'est-à-dire que le premier échantillon sera mesuré directement après sa mise en place dans le rhéomètre. Une fois la mesure effectuée, celui-ci sera jeté. Un autre échantillon sera fabriqué pour réaliser une mesure 150s après sa mise en place dans le rhéomètre, puis jeté. Une mesure du seuil de cisaillement sera ainsi obtenue sur un matériau frais, laissé au repos 0s pour le premier, 2min30s pour le second, 5min pour le

suivant, 7min30s pour celui d'après et enfin 10min pour le dernier. La Figure II-68 résume le protocole suivi dans cette section.



Figure II-68 : Protocole suivi pour la mesure au rhéomètre de la contrainte de cisaillement en fonction du temps d'une pâte

Ce protocole est répété deux fois pour s'assurer de la répétabilité des résultats. Les différents essais réalisés avec ce protocole permettent de tracer les courbes contrainte de cisaillement en fonction du temps et ainsi d'obtenir une valeur de vitesse de structuration pour les deux pâtes étudiées. Par conséquent, les Figures II-69 et II-70 présentent les valeurs de seuil de cisaillement obtenues pour chaque essai.



Figure II-69 : Diagramme contrainte de cisaillement en fonction du temps pour la pâte issue du mortier Réf



Figure II-70 : Diagramme contrainte de cisaillement en fonction du temps pour la pâte issue du mortier OPC-c

Ces différentes courbes permettent d'obtenir une valeur de seuil de cisaillement pour chaque échéances. Ainsi, il est possible de tracer les courbes seuil de cisaillement en fonction du temps pour les deux pâtes. La Figure II-71 présente les résultats calculés sur la moyenne des deux essais réalisés pour chaque pâte.



Figure II-71 : Comparaison des valeurs de Athix obtenues au rhéomètre pour les deux pâtes issues des mortiers Réf et OPC-c

D'après ces résultats, la pâte OPC-c possède une vitesse de structuration nettement plus élevée que la pâte Réf ce qui confirme la plus grande constructibilité que le mortier Réf. Ces résultats confirment la tendance précédemment obtenue via l'essai au fall cône (voir Figure II-52). Cela est également en cohérence avec les observations faites lors des essais d'impressions à l'échelle 1, où le mortier OPC-c était imprimable tandis que le mortier Réf s'affaissait avant de s'effondrer (voir Figure II-53).

Les essais au fall cône sont réalisés sur des mortiers tandis que les essais rhéométriques sont réalisés sur la pâte issue de ces mortiers (c'est-à-dire que la pâte a strictement la même composition (même rapport E/L et adjuvantation)), dans ce dernier cas seul le sable n'est pas incorporé. Roussel a montré que la pâte de ciment est la seule source potentielle de thixotropie dans un mortier ou béton donné puisque le sable est constitué de particules inertes non

colloïdales (Roussel, 2006a). Par conséquent, la valeur de A_{thix} d'une pâte mesurée au rhéomètre devrait être très proche de celle obtenue sur mortier au fall cône. La Figure II-72 présente une comparaison des courbes et des valeurs de A_{thix} obtenues à la fois avec le fall cône et avec le rhéomètre.



Figure II-72 : Comparaison des courbes seuil de cisaillement en fonction du temps obtenues au fall cône et au rhéomètre pour les pâtes issues des mortiers Réf et OPC-c

Nous pouvons remarquer que pour la pâte issue du mortier Réf, les essais au fall cône et au rhéomètre mènent à des valeurs de seuil de cisaillement initial très proches. De plus, la valeur de A_{thix} obtenue au fall cône est plus élevée que celle obtenue au rhéomètre. Pour ce matériau, une valeur de R² plus faible est obtenue lors de l'essai au rhéomètre.

Pour la pâte issue du mortier OPC-c, les valeurs du seuil de cisaillement initial obtenues via les deux essais différents sont également très proches. A l'inverse du précédent matériau, la valeur de la vitesse de structuration est ici plus élevée lorsque le matériau est caractérisé avec l'essai rhéométrique. De plus, les valeurs de R² obtenues via les deux essais sont très élevées. Ces résultats suggèrent que, malgré la simplicité du fall cône, les valeurs de A_{thix} obtenues avec cet essai sont cohérentes et permettent un classement correct des mortiers les uns par rapport aux autres. En effet, les valeurs de A_{thix} obtenues au rhéomètre et au fall cône sont assez proches pour les deux matériaux testés et les deux essais permettent bien d'identifier le mortier de référence comme le moins thixotrope.

3.2.2.3 Mesure de la courbe d'écoulement des pâtes de ciment : protocole et résultats

Dans la section précédente, le rhéomètre a été utilisé pour vérifier l'aptitude du fall cône à déterminer la vitesse de structuration d'un mortier imprimable. Dans cette section, le rhéomètre sera utilisé pour tenter de tracer les courbes d'écoulement des pâtes issues des mortiers choisis, à savoir Réf et OPC-c. Le matériel utilisé est le même (voir Figure II-62) et la cellule de protection contre la dessiccation a été installée pour chaque essai (voir Figure II-63). Pour obtenir une courbe d'écoulement, nous cisaillons dans un premier temps le matériau avec des valeurs croissantes de vitesse de cisaillement puis le cisaillons à nouveau, sans temps de repos, avec ces mêmes valeurs de vitesse de cisaillement décroissantes.

Afin de voir leur influence sur les résultats obtenus, nous avons choisi de travailler ici sur deux plages de variation de la vitesse de cisaillement :

- $1 \, \mathrm{s}^{-1} \le \gamma \le 300 \, \mathrm{s}^{-1}$

- $1 \text{ s}^{-1} \le \gamma \le 1000 \text{ s}^{-1}$

Les protocoles de mesure suivis sont présentés dans le Tableau II-16 et détaillés en Annexe F.

Tableau II-16 : Protocoles de mesure de la courbe d'écoulement des pâtes issues des mortiers Réf et OPC-c pour les plages de variation de la vitesse de cisaillement 1 s⁻¹ $\leq \gamma \leq 300$ s⁻¹ et 1 s⁻¹ $\leq \gamma \leq 1000$ s⁻¹

	$1 \mathrm{s}^{-1} \le \dot{\gamma} \le 300 \mathrm{s}^{-1}$	$1 \text{ s}^{-1} \le \dot{\gamma} \le 1000 \text{ s}^{-1}$
Étape	Temps (s)	Temps (s)
Contact eau-ciment	-250	-250
Fin du malaxage	-100	-100
Matériau mis en place	-85	-85
Lancement de l'essai : t ₀	0	0
Mesure	623	623

Différents essais ont été menés sur les pâtes possédant un rapport E/L de 0,40. Cependant, les résultats obtenus étaient difficilement exploitables (voir Annexe F) car le calage des courbes d'écoulement avec le modèle Herschel-Bulkley (noté HB sur les prochains graphiques) était médiocre. Pour rappel, ce modèle est le suivant :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \qquad Equation 23$$

Le seuil de cisaillement τ_0 représente la contribution de la phase solide par la manifestation du frottement solide entre les gros grains et des forces du type Van der Waals entre grains colloïdaux. L'indice n traduit le comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant du fluide. Quand cet indice tend vers 1, la pâte se comporte comme un fluide newtonien. Le terme k représente la consistance (ou viscosité apparente ou viscosité plastique) du matériau et est le résultat macroscopique des dissipations visqueuses engendrées par le mouvement de la phase fluide dans la porosité du système granulaire (de Larrard & Sedran, 1999; Yammine, 2007).

Par conséquent, la quantité d'eau des pâtes a été augmentée pour obtenir un E/L = 0,60. Les Figures II-73 et II-74 présentent les résultats obtenus pour les deux pâtes sur la gamme de mesure 1 s⁻¹ $\leq \gamma \leq 300$ s⁻¹.



Figure II-73 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier Réf avec un E/L = 0,60 pour la gamme de mesure $1 s^{-1} \le \gamma \le 300 s^{-1}$



Figure II-74 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier OPC-c avec un E/L = 0,60 pour la gamme de mesure $1 \text{ s}^{-1} \le \gamma \le 300 \text{ s}^{-1}$

Les matériaux caractérisés Réf et OPC-c possèdent le même rapport E/L mais une adjuvantation différente (SP et VMA) et présentent un comportement caractérisable par le modèle de Herschel-Buckley avec un coefficient de corrélation élevé (valeur de $R^2 > 0,99$). Bien que présentant des valeurs de contrainte de cisaillement plus faibles, le mortier imprimable OPC-c présente une aire entre les deux courbes plus grande que celle du mortier non imprimable Réf, ce qui est caractéristique d'un comportement thixotrope.

Il apparaît également une différence de valeur de contrainte de cisaillement lorsque la vitesse de cisaillement la plus importante est appliquée (300 s⁻¹ ici) beaucoup plus prononcée dans le

cas du mortier OPC-c. Les mesures à cette vitesse de cisaillement sont prises à une seconde d'intervalle (voir Annexe F) et l'écart important observé entre ces deux mesures suggère que la durée des mesures n'est pas suffisante pour atteindre un état stationnaire. Cela suggère également que, dans le cas du mortier OPC-c, l'état stationnaire est plus difficile à atteindre, et par conséquent que ce matériau présente un caractère thixotrope plus prononcé que le mortier Réf. Cela est en cohérence avec les résultats précédemment obtenus. Une augmentation de la durée des paliers de mesure permettrait sans doute d'atteindre un état stationnaire, mais cela rallongerait d'autant la durée totale de l'essai, ce qui perd du sens dans le cas d'un matériau dont le comportement évolue rapidement au cours du temps (l'essai tel que présenté ici dure déjà 10 minutes).

Afin de faciliter la comparaison, le Tableau II-17 résume les caractéristiques rhéologiques obtenues pour les deux pâtes étudiées ainsi que l'aire entre les courbes, représentative du caractère thixotrope d'un matériau. En effet, les matériaux thixotropes présentent des courbes d'écoulement possédant une courbe d'hystérésis (Yammine, 2007).

Tableau II-17 : Valeurs des variables du modèle de Herschel-Bulkley pour les pâtes issues des mortiers Réf et OPC-c pour la gamme $1 \text{ s}^{-1} \le \gamma \le 300 \text{ s}^{-1}$

Pâte	τ 0 (Pa)	k	n	R ²	Aire entre les courbes
Réf 1 -> 300 s ⁻¹	8,59	5,75	0,62	0,9999	2650
Réf 300 -> 1 s ⁻¹	16,71	2,42	0,76	0,992	2659
OPC-c 1-> 300 s ⁻¹	7,92	0,92	0,81	0,9912	2429
OPC-c 300 -> 1 s ⁻¹	11,44	0,22	1,02	0,9972	3438

Les résultats obtenus pour la gamme de vitesse de cisaillement évoluant entre 1 s⁻¹ et 300 s⁻¹ montrent bien que la contrainte de cisaillement τ_0 augmente au cours du temps pour les deux matériaux. A l'inverse, la viscosité apparente est plus faible lors du cisaillement à vitesse décroissante représentant la seconde partie de l'essai. De plus, la pâte de ciment issue du mortier OPC-c présente une aire de courbe d'hystérésis plus grande que le matériau Réf. Ces résultats sont en cohérence avec ceux précédemment obtenus lors des essais de mesure des vitesses de structuration A_{thix} au rhéomètre et au fall cône. Cela est également cohérent avec les observations réalisées lors des essais d'impression à l'échelle 1.

Pour rappel, et à l'inverse du mortier OPC-c, le mortier Réf contient un VMA dérivé de la cellulose. Les résultats montrent ici que la consistance de ce matériau est plus élevée (presque 6 fois plus grande que pour OPC-c). D'autres chercheurs ont mis en avant le fait que les VMA dérivés de la cellulose ont pour effet d'augmenter la viscosité plastique des mortiers (Brumaud, 2011; Brumaud et al., 2013; Khayat & Mikanovic, 2012). Cette augmentation dépend de la masse molaire, de la nature et du dosage de l'adjuvant (Palacios & Flatt, 2016).

Les mêmes essais ont été réalisés sur la gamme de vitesse de cisaillement évoluant entre 1 s⁻¹ et 1000 s⁻¹. Les Figures II-75 et II-76 présentent les courbes d'écoulement obtenues pour les deux pâtes étudiées avec E/L = 0,60.



Figure II-75 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier Réf avec un E/L = 0,60 pour la gamme de mesure $1 \text{ s}^{-1} \le \gamma \le 1000 \text{ s}^{-1}$



Figure II-76 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier OPC-c avec un E/L = 0,60 pour la gamme de mesure $1 s^{-1} \le \gamma \le 1000 s^{-1}$

Dans cette gamme de mesures le modèle Herschel-Buckley peut également être utilisé de manière assez satisfaisante ($R^2 > 0.98$). Ces résultats montrent une fois de plus des différences très importantes de contrainte de cisaillement pour le mortier OPC-c lors des mesures à très haute vitesse de cisaillement (1000 s⁻¹ dans le cas présent). Le matériau semble une fois de plus ne pas atteindre un état stationnaire, traduisant son caractère thixotrope plus prononcé que le mortier Réf. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus dans la gamme de vitesse de cisaillement évoluant entre 1 s⁻¹ et 300 s⁻¹ et avec les observations réalisées lors des essais au fall cône et d'impression à l'échelle 1.

Le Tableau II-18 reprend les valeurs des variables du modèle Herschel-Bulkley pour les deux pâtes, obtenus sur la gamme de vitesse de cisaillement évoluant entre 1 s⁻¹ et 1000 s⁻¹.

Pâte	τ 0 (Pa)	k	n	R ²	Aire entre les courbes
Réf 1 -> 1000 s ⁻¹	25,2	5,5	0,62	0,9996	24720
Réf 1000 -> 1 s ⁻¹	24,05	2,09	0,75	0,9995	34720
OPC-c 1-> 1000 s ⁻¹	3,93	2,29	0,63	0,9963	91(2)
OPC-c 1000 -> 1 s ⁻¹	0,02	0,007	1,34	0,9821	81030

Tableau II-18 : Valeurs des variables du modèle de Herschel-Bulkley pour les pâtes issues des mortiers Réf et OPC-c pour la gamme $1 s^{-1} \le \gamma \le 1000 s^{-1}$

Dans cette gamme de mesures, l'hystérésis est également plus grande pour la pâte issue du mortier imprimable OPC-c dont la viscosité apparente est plus faible que celle du mortier Réf.

Pour conclure, les observations réalisées lors des essais de caractérisation de ces deux mortiers à l'échelle laboratoire et à l'échelle 1 corroborent les résultats obtenus au rhéomètre : le mortier OPC-c est plus thixotrope que le mortier Réf. De plus, ce dernier présente une viscosité apparente beaucoup plus élevée que le mortier OPC-c imprimable, pouvant expliquer les déformations et affaissement observés lors des essais d'impression à l'échelle 1.

3.2.3 Constructimètre

Cette étude se déroule en partenariat avec la société Constructions 3D, fournisseur d'imprimantes 3D béton. L'entreprise développe également des outils de caractérisation des matériaux à l'état frais. Ainsi, dans cette section nous allons présenter leur appareil nommé « constructimètre » et réaliser quelques essais pour pouvoir ensuite comparer les résultats avec ceux précédemment obtenus lors d'essais plus classiques tels que les essais au fall cône ou encore les essais de chargement incrémental sur presse.

3.2.3.1 Présentation de l'outil et méthodologie de l'essai

La Figure II-77 présente le constructimètre. Cet appareil fonctionne suivant le même principe que l'enfoncement à la sonde Vicat et simule un chargement incrémental de la première couche imprimée.



Figure II-77 : Présentation du constructimètre avec a : l'appareil global et b : un mortier testé (photos fournies par l'entreprise)

Une sonde cylindrique de diamètre choisi s'enfonce dans le matériau sur une profondeur fixée entre 5 mm et 20 mm. L'appareil enregistre les valeurs de contrainte exercées par la sonde sur le matériau. Les mesures peuvent être espacées d'une minute trente jusqu'à 1h. Ainsi, le constructimètre permet de déterminer la contrainte maximale que peut supporter la première couche à différentes échéances. Si l'entreprise utilise cet appareil pour déterminer la vitesse de levée maximale de leur imprimante (c'est-à-dire la vitesse maximale à laquelle le matériau peut être imprimé sans provoquer de rupture, hors flambement), nous exploiterons ici les résultats en termes de vitesse de structuration des mortiers et comparerons ainsi les données obtenus aux résultats précédemment fournis par le fall cône.

La méthodologie et les paramètres d'essais sont les suivants :

- Le temps entre deux mesures est fixé à 300s.
- La sonde choisie a un diamètre de 1,6 cm.
- L'enfoncement maximal de la sonde est fixé à 10 mm.
- La vitesse de déplacement imposée est de 0,2 mm/s.
- La procédure de malaxage est celle précédemment détaillée.
- Le matériau est ensuite mis en place dans le compartiment destiné aux essais et 15 chocs lui sont appliqués, comme lors de la mise en place de l'essai au fall cône.
- Les essais sont lancés à t0 + 8min30 (avec t0 : contact eau-ciment) : la sonde vient au contact du matériau puis applique une charge de 1N.
- Un temps de repos de 60s est laissé au matériau avant la première mesure.

Les essais permettent donc chacun d'obtenir une courbe représentant la contrainte appliquée σ (kPa) en fonction de l'enfoncement de la sonde dans le matériau (mm). La Figure II-78 présente un exemple de courbe.



Figure II-78 : Méthodologie utilisée pour obtenir la contrainte maximale supportée par la 1^{ère} couche lors des essais au constructimètre (image fournie par l'entreprise)

Pour chaque échéance, la valeur se trouvant à la bissectrice de l'intersection des tangentes des deux portions de droite correspond à la contrainte maximale que peut supporter la 1^{ère} couche. Les valeurs ainsi relevées permettent de tracer, pour chaque matériau, une courbe représentant l'évolution de la contrainte maximale en fonction du temps.

3.2.3.2 Résultats

Dans cette section, nous avons choisi de caractériser les mortiers Réf, OPC-a, OPC-b, 50L et 50M au constructimètre. En suivant la méthodologie précédemment expliquée, les courbes présentées dans la Figure II-79 sont obtenues.



Figure II-79 : Évolution de la contrainte obtenue au constructimètre en fonction du temps pour les mortiers Réf, OPC-a, OPC-b, 50M et 50L

Les coefficients de corrélation issus de ces essais sont assez élevés (entre 0,982 et 0,995). Les évolutions de la contrainte au cours du temps obtenues au constructimètre sont relativement proches de celles obtenues au fall cône (voir Figure II-16 et Figure II-52), à l'exception du mortier 50L. Il faut toutefois prendre ces résultats avec précaution car, à l'inverse du fall cône, les essais au constructimètre n'ont pas pu être réalisés en triplicata. D'ailleurs, 3 mortiers présentant des comportements de déformation et d'affaissement durant les essais d'impression sont ici regroupés. Bien que le mortier OPC-a présente ce même comportement, il est classé en dehors de cette zone comme lors des mesures réalisées au fall cône (Figure II-52). Cet essai permet donc d'obtenir un classement relativement satisfaisant des mortiers selon leur constructibilité (sauf pour le mortier 50L). L'avantage du constructimètre est qu'il permet la réalisation d'essais automatisés, optimisant les temps relatifs à la caractérisation des matériaux frais.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de comprendre, au laboratoire, les phénomènes ayant été observés lors des essais d'impression à l'échelle 1. Dans un premier temps, nous avons pu voir que l'adjuvantation joue un rôle majeur dans le comportement des mortiers à l'état frais, aussi bien sur leur maniabilité que sur leur constructibilité. Sur la base des études précédemment réalisées au sein du laboratoire d'accueil, un second superplastifiant (liquide) et un second agent modificateur de viscosité VMA-2 ont été utilisés. Les résultats ont montré que cet adjuvant VMA-2 a pour conséquence d'augmenter la fluidité des mélanges et donc la maniabilité initiale

des mortiers. Les vitesses de structuration des encres sont également améliorées, et ce d'autant plus lorsque VMA-2 est combiné au VMA-1 (à hauteur de 0,2% et 0,1% de la masse de ciment respectivement). Il engendre aussi la diminution du temps d'ouvrabilité des mortiers. Ces observations ont été faites sur les mortiers contenant ou non du laitier ou du métakaolin. Sur la base de ces résultats, 3 mortiers de composition proche de celle du mortier Réf ont été formulés. Le mortier OPC-a présente le même rapport E/L que Réf mais incorpore du VMA-2. Le mortier OPC-b possède la même adjuvantation que OPC-a mais un rapport E/L diminué afin d'obtenir la même valeur d'étalement initial que le mortier Réf. Enfin, le mortier OPC-c a le même rapport E/L que Réf et OPC-a mais une adjuvantation totalement différente en incorporant cette fois le SP(1) et le VMA-2.

Les essais au fall cône classent ces mortiers selon les valeurs de A_{thix} déterminées tels que : Réf < OPC-a = OPC-c < OPC-b. Les essais d'impression à l'échelle 1 montrent cependant que les mortiers Réf et OPC-a s'affaissent et s'effondrent (non imprimables) tandis que les mortiers OPC-b et OP-c sont parfaitement imprimables dans les conditions testées. Il apparait donc que les essais simples utilisés jusqu'ici ne permettent pas de prédire au laboratoire une telle déformation du matériau à l'échelle 1. Les mêmes observations ont été réalisées lorsque l'adjuvantation du mortier contenant 50% de métakaolin a été modifiée (menant à un mortier imprimable).

Les diverses combinaisons testées ont donc permis de résoudre les problèmes d'affaissement et de déformations de la structure en cours d'impression. Ces résultats seront utilisés dans la formulation de l'encre ternaire présentée dans la troisième partie.

Enfin, de nouveaux essais de caractérisation des encres cimentaires à l'état frais ont été mis en place. L'essai de chargement incrémental sur presse a permis de distinguer deux zones sur les graphiques représentant la charge de compression appliquée en fonction du déplacement. Les mortiers imprimables sont clairement différenciés des mortiers non imprimables. Cependant la délimitation de ces deux zones devra être affinée grâce à des mortiers supplémentaires imprimés à l'échelle 1.

Des essais rhéométriques rotatifs avec une géométrie plan-plan ont également été mis en place. Des mesures de l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de repos des mortiers Réf et OPC-c permettent de donner de la pertinence aux résultats précédemment obtenus au fall cône. En effet, les deux méthodes donnent la même tendance et des valeurs du même ordre de grandeur. Les courbes d'écoulement des pâtes issues de ces encres et dont le rapport E/L a été augmenté pour permettre l'exploitation des résultats ont été étudiées pour deux gammes de vitesse de cisaillement évoluant entre 1s⁻¹ et 300s⁻¹ ou 1000 s⁻¹. Les résultats obtenus sont en cohérence avec les observations réalisées à l'échelle 1 puisque le mortier OPC-c présente une aire entre les deux courbes plus importante, traduisant son caractère thixotrope plus prononcé. Cela est également observé par la difficulté de ce mortier à atteindre un état stationnaire aux vitesse de cisaillement élevées.

Le constructimètre, dont le principe repose sur les essais d'enfoncement à la sonde de Vicat de manière automatisée, permet d'obtenir un classement satisfaisant des mortiers.

Ces différents essais ont permis d'obtenir des informations complémentaires mais traduisent le manque de mesures rhéométriques plus précises qui permettraient de prédire au laboratoire les comportements observables à l'échelle 1.

Conclusion

Le chapitre 1 a présenté les caractéristiques physico-chimiques du métakaolin et du laitier de haut-fourneau, les essais retenus pour la formulation et la caractérisation des encres binaires ainsi que les propriétés aux état frais et durci de ces matériaux à l'échelle 1.

Plusieurs mortiers imprimables ont été formulés : un mortier de référence, des mortiers incorporant différents taux de laitier de haut-fourneau (10%, 20%, 30%, 40 et 50% volumique) ainsi que des mortiers incorporant du métakaolin (15%, 30%, 50%, 60% et 70% volumique). Le dosage optimale de superplastifiant a été déterminé grâce à l'essai au cône de Marsh puis la quantité d'eau a été ajustée dans un premier temps de sorte que le mortier de référence soit imprimable, et dans un second temps de sorte que les mortiers binaires possèdent la même maniabilité initiale que la référence. Tous les mortiers sont imprimables à l'échelle laboratoire.

Les résultats ont montré que l'incorporation de laitier de haut-fourneau ne changeait pas le dosage en superplastifiant mais que la maniabilité augmentait à mesure que le dosage en LHF augmentait, permettant une diminution du rapport E/L pour les mortiers à liants les plus substitués. Le laitier de haut-fourneau a tendance à diminuer le temps d'ouvrabilité des encres et à en augmenter la vitesse de structuration. Le temps de prise n'est presque pas affecté par l'incorporation de LHF au mélange. Les résistances mécaniques sont légèrement négativement affectées au jeune âge puis tendent à égaler celles du mortier de référence à plus long terme.

Au jeune âge, la porosité des mortiers contenant du LHF est plus importante que celle du mortier de référence mais la tendance inverse a été observée à 90 jours. Pour le mortier contenant 50% de LHF la distribution porale est cependant plus grossière. La distribution porale de ces mortiers est très proche de celle du mortier de référence. Le retrait endogène est similaire dans les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau et le mortier de référence tandis que le retrait de séchage est amélioré, conduisant à une diminution du retrait total. Il reste cependant difficile d'attribuer les propriétés obtenues uniquement au LHF puisqu'à mesure que sa teneur augmente dans un mortier, la quantité d'eau diminue.

Le métakaolin quant à lui tend à augmenter la demande en superplastifiant et à réduire la maniabilité des mortiers, conduisant à des dosages en eau d'autant plus importants que la quantité de MK augmente. Les analyses ont permis de conclure que cela était dû à la structure en feuillets des particules et de la grande surface spécifique du métakaolin. Ce dernier a tendance à augmenter le temps d'ouvrabilité des encres et à en diminuer la vitesse de structuration à mesure que le taux de substitution augmente. Le temps de prise n'est cependant presque pas affecté. Les résistances mécaniques (flexion et compression) sont négativement impactées par l'ajout de MK, peu importe le taux de substitution et l'échéance.

Les mortiers contenant du MK possèdent une porosité plus importante que le mortier de référence mais une distribution porale plus fine après 28 jours. Le retrait endogène est fortement amélioré lorsque 70% du ciment est substitué par du métakaolin et le retrait de séchage est réduit pour tous les mortiers en contenant, conduisant à une réduction du retrait total. La répartition du retrait endogène et du retrait de séchage dépend de la teneur en MK du mélange. Le laitier de haut-fourneau et le métakaolin ont donc conféré aux mortiers des propriétés antagonistes.

L'essai au fall cône, le scissomètre et l'essai d'étalement à la table à chocs ont permis d'établir le même classement des mortiers selon leur constructibilité ou l'évolution de leur maniabilité.

Le chapitre 2 visait à vérifier la pertinence du classement établi au niveau laboratoire à l'échelle 1 lors de « buildability tests ». Dans les mêmes conditions drastiques d'impression, tous les mortiers (binaires et de référence) ont présenté un comportement d'affaissement, menant d'abord à une déformation progressive puis à l'effondrement complet des structures. Ils ont donc été décrits comme étant non imprimables dans les conditions d'impression de cette étude. Cependant le nombre de couches au moment de l'effondrement et le nombre de couches à 2% de déformation de l'élément imprimé sont corrélés à la vitesse de structuration des mortiers. Ces résultats ont prouvé le lien existant entre le nombre de couches imprimables et la valeur de A_{thix} déterminée au fall cône, mettant en avant la pertinence de cet essai. Par conséquent, le classement des mortiers obtenus à l'échelle 1 est le même que celui précédemment obtenu au laboratoire.

Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle 1 a montré un impact non négligeable sur les propriétés à l'état frais des mortiers. La tendance générale obtenue montre que les vitesses de structuration sont plus faibles lorsque le matériau est prélevé à la buse, et l'est encore plus lorsqu'il est prélevé dans le bol du malaxeur échelle 1. Ces observations restent cependant cohérentes puisqu'un mortier est plus fortement et plus longuement cisaillé lors d'un malaxage à l'échelle 1.

Les résultats ont montré que les performances mécaniques des mortiers obtenues sur des éprouvettes coulées et sur des éprouvettes imprimées sont relativement proches et présentent une même tendance.

La source du problème d'affaissement des encres en cours d'impression a été mise en évidence. Ces comportements sont dus à l'adjuvantation utilisée dans cette étude (puisque la déformation du cylindre est répétable quelle que soit la composition du liant du mortier). Les résultats obtenus ont également mis en évidence la limitation des essais rhéologiques simples utilisés jusqu'ici tels que le fall cône, qui ne permettent pas de détecter ce type de comportement au laboratoire. Des essais rhéologiques plus précis sont nécessaires.

Le chapitre 3 visait donc à vérifier l'impact de l'adjuvantation sur le comportement à l'état frais des mortiers et à utiliser des essais de caractérisation différents.

L'ajout d'un second agent modificateur de viscosité VMA-2 dans les mélanges a augmenté la fluidité et la vitesse de structuration des encres tout en diminuant leur temps d'ouvrabilité. Une certaine synergie a été observée entre les adjuvants VMA-1 et VMA-2 puisque leur combinaison a mené à des vitesses de structuration des mortiers encore plus élevées. Trois mortiers de composition similaire à celle du mortier de référence ont été formulés en incorporant une adjuvantation différente. Cette modification a mené dans certains cas à des mortiers parfaitement imprimables dans les conditions d'impression de cette étude. Cet impact de l'adjuvantation a mené aux mêmes conclusions lors d'essais réalisés avec des mortiers contenant 50% de métakaolin.

Des essais de chargement incrémental constant sur mortier frais ont permis de différencier les mortiers en deux classes selon leur aptitude à être imprimable ou non. La limite entre ces deux zones est encore large et sera à affiner avec la formulation de mortiers supplémentaires.

Des mesures du seuil de cisaillement au rhéomètre de deux mortiers à liant cimentaire ont mené à des résultats très proches de ceux obtenus au fall cône, donnant de la pertinence à cet essai de caractérisation simple. Les courbes d'écoulement de ces matériaux sur deux gammes de vitesses de cisaillement montrent qu'ils répondent au modèle de Herschel-Buckley. Les résultats
mettent en évidence le caractère plus thixotrope du mortier imprimable à l'échelle 1 et le caractère visqueux plus prononcé du mortier qui se déformait en cours d'impression. Enfin, le constructimètre développé par l'entreprise partenaire de cette étude permet d'obtenir un classement satisfaisant des mortiers.

Partie 3

Formulation et caractérisation d'une encre ternaire incorporant du laitier de hautfourneau et du métakaolin

Introduction

L'influence du métakaolin et du laitier de haut-fourneau sur les propriétés aux états frais et durci des mortiers imprimables a été étudiée de manière indépendante. La partie III a pour but de formuler une encre à très fort taux de substitution du ciment par une combinaison des additions minérales précédemment citées. Une encre ternaire dont le liant est composé de ciment, de métakaolin et de laitier de haut-fourneau est ainsi formulée. Cette combinaison est basée sur les observations précédemment réalisées telles que l'apport bénéfique du laitier de haut-fourneau d'un point de vue de la thixotropie et des performances mécaniques et l'effet positif du métakaolin sur le comportement au retrait des mortiers. Par conséquent, nous visons ici à coupler les effets bénéfiques des additions minérales observés sur les mortiers binaires afin d'obtenir un mortier ternaire à faible teneur en clinker et par conséquent à faible impact carbone. L'étude étant réalisée en partenariat avec l'entreprise Constructions 3D, le mortier développé dans cette partie a pour but d'être imprimable à l'échelle industrielle. Des contraintes imposées par le procédé d'impression utilisé sur chantier tels que les systèmes de malaxage et de pompage ont des impacts non négligeables sur la formulation et les caractéristiques de ce mortier.

Ainsi, un premier chapitre se déroulera à l'échelle laboratoire. La méthodologie de formulation adoptée ici sera présentée et les encres formulées seront caractérisées aux états frais et durci. L'impact de la combinaison métakaolin – laitier de haut-fourneau pourra être apprécié sur les propriétés rhéologiques et mécaniques mais également sur le comportement au retrait du mortier à liant ternaire.

Le second chapitre aura pour but de tester l'imprimabilité de l'encre ternaire à l'échelle 1 puis à l'échelle dite « chantier ». L'influence de ces changements d'échelle sera également évaluée grâce à la caractérisation des mortiers.

Chapitre 1 | Formulation et caractérisation au laboratoire de l'encre ternaire

1.1 Contexte et présentation du matériel

Constructions 3D est une jeune entreprise française partenaire de cette étude. Créée en 2017, cette start-up a pour but de fabriquer et vendre des imprimantes 3D à mortier capables d'imprimer des structures en béton de manière automatisée. Dans le cadre de cette étude, la société Constructions 3D a mis à disposition plusieurs imprimantes et systèmes de pompage dans le but de vérifier le caractère imprimable de l'encre ternaire à différentes échelles de construction. Cette collaboration nous a également permis d'étudier l'influence du passage à l'échelle chantier sur le comportement de ce mortier.

1.1.1 Présentation du matériel

Pour cette étude, Constructions 3D a mis à disposition 3 imprimantes et 2 systèmes de malaxage et pompage. Ce matériel est présenté dans la Figure III-1.



Figure III-1 : Présentation du matériel d'impression 3D mis à disposition par l'entreprise Constructions 3D, avec a : pompe M-Tec Duo-mix, b : pompe Mai 4Multimix, c : mini printer édu' (échelle 1), d : mini printer pro (échelle 1) et e : maxi printer (échelle chantier)

Nous avons la possibilité d'utiliser :

- Le système de pompage M-Tec Duo-mix (image a de la Figure III-1). Pour ce système de pompage, un malaxage continu est réalisé directement au niveau de la pompe. Ce système n'est muni que d'un seul moteur entraînant le malaxage et le pompage du matériau. Par conséquent, lorsque le pompage est arrêté au cours d'une impression le

malaxage l'est également, laissant le matériau au repos. Ce dispositif requiert l'utilisation de prémix, où tous les matériaux doivent être secs et préalablement homogénéisés. L'eau est ensuite acheminée jusqu'au petit malaxeur intégré à la pompe et injectée au mélange sec. Ce système particulier oblige l'emploi d'adjuvants solides. Le diamètre maximal du prémix à imprimer est de 8mm et la pression d'impression maximale supportée est de 70 bar. Cette pompe peut aussi bien être utilisée pour de petites que pour de grandes quantités de mortier et par conséquent, sur tout type d'imprimante. Pour des impressions à l'échelle chantier, la production de big-bags est alors nécessaire et l'approvisionnement se fait grâce à un silo. Des tests préalablement réalisés par l'entreprise partenaire ont montré que le système de pompage M-Tec présentait une faible fiabilité au cours du temps avec notamment des fluctuations du débit d'eau. Un encrassement rapide du matériel au niveau du malaxeur a également été relevé, menant à l'arrêt des essais d'impression et au démontage complet du système.

Le système de pompage Mai 4Multimix (image b de la Figure III-1). Ce dispositif repose sur le même principe de malaxage continu que la pompe M-Tec Duo-mix. Il permet cependant un réglage du débit d'eau plus précis et ce système est plus constant dans les mélanges eau-poudre réalisés. Le diamètre maximal de prémix est limité à 2mm et la pression maximale d'impression est de 40 bar (cela est dû à un moteur de pompage moins puissant que la pompe M-Tec). Ce système possède deux moteurs séparés : un premier pour le malaxage et un second pour le pompage, permettant de continuer à malaxer et cisailler le matériau même si le pompage est arrêté au cours de l'impression. Le volume de mortier par gâchée est deux fois plus important que celui de la M-Tec et de par son corps de malaxage plus long, le temps de malaxage du mortier est plus long pour le système Mai que pour le système M-Tec. L'encrassement potentiel du système n'a dans cette configuration pas lieu au niveau du système de malaxage mais au niveau de la trémie (située en dessous du malaxeur) qui, munie d'une vis sans fin, permet le cisaillement continu du mortier frais. Des essais préliminaires ont montré qu'une impression d'une durée supérieure à 6 heures pouvait avoir lieu sans avoir à démonter le système de malaxage et pompage Mai.

Bien que reposant sur le même principe, ces deux systèmes de pompage peuvent être utilisés dans des configurations différentes (en fonction du diamètre maximal des particules du prémix à imprimer par exemple).

- La mini printer édu' (image c de la Figure III-1). Pouvant imprimer des objets de dimensions maximales 615*520*600 mm³, cette imprimante cartésienne se rapproche fortement de celle précédemment utilisée au laboratoire. Le tuyau généralement utilisé pour cette imprimante possède une longueur de 6m et un diamètre de 35mm. La vitesse d'impression maximale de cette imprimante est de 150 mm/s. Cette petite imprimante a permis la réalisation d'un essai préliminaire d'impression du mortier ternaire en combinaison avec le système de pompage M-Tec Duo-mix.
- La mini printer Pro (image d de la Figure III-1). Cette version plus élaborée de l'imprimante précédente permet d'imprimer des objets de dimensions 1200*1200*1200 mm³, soit un peu plus grands que ceux imprimables avec l'imprimante du laboratoire. Le tuyau généralement utilisé pour cette imprimante possède une longueur de 6m et un diamètre de 35mm. La vitesse d'impression est variable et généralement comprise entre 80 mm/s et 200 mm/s. Cette imprimante a été utilisée avec le système de pompage Mai 4Multimix.

La Maxi printer (image e de la Figure III-1). Cette imprimante permet d'imprimer des bâtiments. Pour une position centrale de l'imprimante, le diamètre interne minimal imprimable est de 6m tandis que le diamètre externe est de 13,5m. Le tuyau utilisé fait 25m de long pour un diamètre de 50mm, entraînant un temps de séjour du mortier relativement long entre le système de malaxage et la buse. Ce matériel est utilisé dans cette étude pour réaliser le passage à l'échelle chantier. En effet, Constructions 3D propose avec cette machine une solution complète clé en main de construction via l'impression 3D sur chantier en permettant la réalisation de structures imprimées sur site. Dans cette étude, la Maxi printer a été utilisée avec deux systèmes de pompage : M-Tec Duo-mix et Mai 4Multimix (nommés pompe M-Tec et pompe Mai respectivement dans la suite du manuscrit).

Afin de pouvoir comparer l'encre ternaire développée à un matériau déjà imprimable sur la différentes gamme d'imprimantes développées par Constructions 3D, un prémix de composition inconnue a été fourni. Ce matériau sera nommé « PM » pour prémix dans la suite du manuscrit.

1.1.2 Contraintes imposées par le matériel

En travaillant avec des systèmes de pompage impliquant un malaxage continu, l'exigence principale de Constructions 3D vis-à-vis de l'encre ternaire était la formulation d'un prémix, c'est-à-dire que tous les matériaux soient sous forme solide afin qu'il n'y ait que de l'eau à ajouter. Cela a donc impliqué l'utilisation d'une adjuvantation sous forme de poudre. Sur la base des résultats précédemment obtenus lors de la formulation des encres binaires, la combinaison SP(s), VMA-1 et VMA-2 a été retenue pour la formulation de l'encre ternaire et de sa référence.

La difficulté d'un tel système de pompage est la gestion de l'eau. En effet, le débit d'eau envoyé dans la pompe est réglé de manière plus ou moins précise et ne permet pas de connaître le rapport Eau/Poudre utilisé en temps réel (avec sous la désignation de « poudre » tous les constituants solides, à savoir les liants mais aussi le sable et les adjuvants). Ce manque d'information pénalise la compréhension et la comparaison des résultats obtenus aux échelles 1 et chantier par rapport à ceux obtenus au laboratoire, où la quantité d'eau est parfaitement contrôlée.

Par conséquent, l'essai au micro-onde proposé par Naik et al. a été sélectionné afin de pouvoir déterminer la quantité d'eau d'un mortier a posteriori (Naik & Ramme, 1987). Dans un premier temps testé sur des mortiers de composition connue afin d'en vérifier la fiabilité, le protocole a ensuite été adapté et appliqué en conditions réelles.

Le but de cet essai est de pouvoir déterminer de manière relativement précise, rapide, simple et peu coûteuse la quantité d'eau contenue dans un mortier frais. Le principe repose sur l'évaporation de l'eau libre du matériau par chauffage de ce dernier. Nous négligeons alors la quantité d'eau chimiquement liée du mortier à court terme.

L'essai proposé par Naik et al. consiste ici en l'utilisation d'un micro-onde durant moins de 15 minutes. Ainsi, environ 1000g de mortier frais sont prélevés et placés directement sur le plateau du micro-onde. Le tout est ensuite placé dans l'appareil jusqu'à l'obtention d'une masse constante en prenant garde à faire des pauses pour casser et mélanger les agglomérats de mortier afin de libérer toute eau éventuellement piégée. Le matériau est pesé régulièrement. Une fois

une masse constante atteinte, on soustrait cette dernière à la masse du mortier frais afin d'obtenir la quantité d'eau initialement présente dans le matériau (en faisant l'hypothèse que la quantité d'eau liée chimiquement par les réactions d'hydratation soit négligeable).

Divers essais réalisés sur deux mortiers connus de cette étude ont mené à la conclusion que le prélèvement d'un échantillon trop important de mortier (environ 1500g) engendrait un pourcentage d'erreur plus élevé (pour un même temps de séchage au micro-onde). Cela pourrait être dû au séchage incomplet du matériau, lequel nécessiterait un temps d'essai plus long. Cependant un temps d'essai (et donc de chauffage) plus long permettrait à l'eau libre de réagir chimiquement (lors de l'hydratation) et mènerait également à des erreurs de mesures non négligeables. Le Tableau III-1 présente les pourcentages d'erreur obtenus en fonction de la quantité de mortier prélevée.

Quantité de mortier frais (g)	E/Poudre théorique	E/Poudre expérimental	% d'erreur	
1500	0,112	0,102	8,9	
600	0,112	0,110	1,8	
500	0,112	0,113	-0,9	
1500	0,129	0,118	8,5	
500	0,129	0,128	0,8	
500	0,129	0,127	1,6	

Tableau III-1 : Essais réalisés au micro-onde pour déterminer l'erreur obtenue sur le rapport Eau/Poudre en fonction de la quantité de mortier frais prélevé

Par conséquent, la quantité de l'échantillon prélevé a été diminuée à 500g, menant à une erreur moyenne inférieure à 2%. Les auteurs avaient quant à eux estimé une erreur de l'ordre de 5% pour une prise d'essai de 1000g. Le protocole adapté est le suivant :

- Prélèvement et pesée du matériau frais (environ 500g)
- Passage au micro-onde 5 minutes (à 1200W pour le micro-onde de notre étude)
- Casser les gros morceaux du mortier et mélanger le tout
- Passage au micro-onde 5 minutes
- Pesée
- Passage au micro-onde 2 minutes
- Pesée
- Si nécessaire pour être à masse constante : passage au micro-onde 2 minutes puis pesée.

Cet essai sera systématiquement utilisé lors des essais d'impression chez l'entreprise partenaire.

1.2 Formulation des mortiers imprimables

Dans cette section, nous allons développer la formulation de l'encre ternaire et de sa référence. Les pourcentages d'additions minérales composant le liant ont été choisis en fonction des résultats obtenus lors des essais de caractérisation des encres binaires. Nous négligeons ici les interactions potentielles qui pourraient prendre place entre le laitier de haut-fourneau et le métakaolin et choisissons ce dernier pour son amélioration du retrait des mortiers, et le LHF pour son apport en termes de performances mécaniques et de thixotropie. Le choix des adjuvants repose sur les observations et résultats précédemment obtenus lors des essais

d'impression à l'échelle 1 des encres binaires et sur les contraintes imposées par le matériel d'impression utilisé.

1.2.1 Formulation d'une encre de référence

Dans un premier temps, une encre de référence dont le liant est uniquement composé de ciment est développée au laboratoire. La formulation de ce mortier repose sur la méthodologie suivie dans la partie II pour les encres binaires. Le dosage optimal en superplastifiant SP(s) a précédemment été déterminé pour un liant purement cimentaire grâce à l'essai au cône de Marsh (voir Tableau II-4). Concernant les agents modificateurs de viscosité, nous avons opté pour une combinaison des VMA-1 et VMA-2 en limitant le dosage maximal à 0,3% de la masse de liant. L'adjuvant VMA-1 est ainsi dosé à hauteur de 0,1% de la masse de liant contre 0,2% pour l'adjuvant VMA-2. Ensuite, la quantité d'eau de ce mélange est ajustée afin d'obtenir un mortier imprimable lors des essais de simulation au pistolet. L'encre de référence ainsi obtenue sera nommée « Réf-ternaire » dans la suite du document et sa composition est présentée dans le Tableau III-2.

Dans un second temps, l'encre de référence est caractérisée à la table à chocs afin d'obtenir une valeur d'étalement cible en sortie de malaxeur, après l'application de 15 coups. Cette méthodologie nous permet de travailler à maniabilité initiale constante pour les deux encres.

1.2.2 Formulation de l'encre ternaire

Sur la base des observations réalisées lors des essais de caractérisation des encres binaires, le liant de l'encre ternaire est composé de 50% de métakaolin, de 20% de laitier de hautfourneau et de 30% de ciment (une substitution volumique partielle du ciment est effectuée). En effet, les deux additions minérales peuvent compenser les faiblesses l'une de l'autre : le métakaolin permet d'améliorer le retrait des mortiers tandis que le laitier de haut-fourneau permet de maintenir de bonnes performances mécaniques. Une compensation est possible aussi au regard de la thixotropie puisque le métakaolin diminue la vitesse de structuration des matériaux alors que le laitier de haut-fourneau l'augmente. De plus, le métakaolin avait tendance, dans les encres binaires, à augmenter le temps d'ouvrabilité des mortiers tandis que l'effet inverse était observé avec le laitier de haut-fourneau. Enfin, l'encre ternaire ainsi formulée possède un impact carbone moindre devant son encre de référence. En effet, les données fournisseurs estiment l'émission de CO_2 à :

- $765 \text{ kg CO}_2 / \text{t de ciment}$
- 95 kg CO_2 / t de laitier de haut-fourneau
- 143 kg CO₂ / t de métakaolin
- $2 \text{ kg CO}_2 / \text{t de sable}$
- $3,6 \text{ t CO}_2 / \text{ t d'adjuvant}$

Ces données sont en adéquation avec celles issues de la littérature (Ifpeb, 2020). Par conséquent, l'impact environnemental de l'encre ternaire est divisé par 2,3 en comparaison avec son encre de référence.

Comme pour les encres binaires, l'objectif ici est de conférer aux deux encres une même maniabilité initiale. Les résultats précédents ont montré que le métakaolin a pour effet de diminuer la maniabilité d'un mortier à cause de sa forte demande en eau. Or, l'augmentation de

la quantité d'eau d'un matériau entraîne la diminution de sa vitesse de structuration et de ses performances mécaniques. Par conséquent, nous avons choisi de maintenir un rapport E/L constant et d'ajuster la quantité de superplastifiant de l'encre ternaire (par rapport à la masse totale de liant) pour obtenir la valeur cible d'étalement initial. Ainsi, nous pourrons étudier l'influence de la modification de la nature du liant sur les propriétés mécaniques et thixotropiques à rapport E/L constant. Les agents viscosants quant à eux sont fixés à 0,1% en VMA-1 et 0,2% en VMA-2 de la masse totale de liant. La composition de l'encre ternaire est présentée dans le Tableau III-2 et le mortier est considéré comme étant imprimable au laboratoire via les essais de simulation au pistolet. Les temps d'ouvrabilité déterminés par extrusion au pistolet des deux mortiers sont du même ordre de grandeur (environ 15 minutes).

Mortier	Ciment	LHF	MK	Sable	E/L	%SP (s)	%VMA -1	%VMA -2	Étalement (mm)
Réf- ternaire	863			1076	0,38	0,40	0,1	0,2	146
Ternaire	259	158	360	1076	0,38	0,59	0,1	0,2	147

Tableau III-2 : Composition de l'encre ternaire et de sa référence, en kg/m³

Nous pouvons observer que le dosage en superplastifiant du mortier ternaire est plus élevé que celui du mortier de référence pour une même valeur d'étalement initial. Ceci s'explique par la part importante de métakaolin qui tend à augmenter le dosage en superplastifiant comme observé sur les encres binaires.

1.3 Caractérisation de l'encre ternaire et de sa référence

Nous allons maintenant caractériser au laboratoire l'encre ternaire et sa référence, ainsi que le mortier prémix PM fourni par l'entreprise partenaire. Pour rappel, ce matériau est de composition totalement inconnue mais a permis l'impression réussie de plusieurs pièces avec les différents matériels du partenaire industriel. Nous disposons ainsi d'un mortier imprimable à l'échelle chantier pouvant servir de point de repère et de comparaison quant à la formulation d'une encre contenant moins de ciment.

1.3.1 Propriétés à l'état frais

La Figure III-2 présente l'évolution du seuil de cisaillement obtenue au fall cône pour l'encre ternaire et sa référence ainsi que pour les mortiers PM et Réf présentés dans la partie II.



Figure III-2 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps obtenue au fall cône pour l'encre ternaire et sa référence, le mortier Réf (voir partie II) et le mortier PM

Contrairement aux encres binaires précédemment développées et dont l'adjuvantation pouvait différer, les deux mortiers ici présentés possèdent une évolution de leur seuil de cisaillement en fonction du temps qui est non linéaire pour la même période d'essai. Il faudrait alors, dans ce cas, utiliser le modèle proposé par Perrot et al. (Perrot et al., 2016). Le modèle linéaire proposé par Roussel permet cependant une comparaison plus simple des mortiers en fonction de leur vitesse de structuration. Pour utiliser ce modèle, il faut réduire le temps utilisé pour le calcul de A_{thix} à 1080s dans notre cas. La Figure III-3 présente l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps obtenue au fall cône, sur une période d'essai réduite, pour l'encre ternaire, son mortier de référence et l'encre PM.



Figure III-3 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps obtenue au fall cône pour l'encre ternaire et sa référence et le mortier PM

Ces résultats sont en cohérence avec les observations réalisées dans la partie II (chapitre 3) puisque l'ajout de l'adjuvant modificateur de viscosité VMA-2 permet d'obtenir une vitesse de structuration du mortier référence-ternaire plus élevée que celle du mortier Réf (partie II, chapitre 1). La vitesse de structuration de l'encre ternaire est plus faible que celle de l'encre de

référence. Cela peut être dû à la substitution partielle mais non négligeable de particules réactives de clinker par des particules moins réactives de métakaolin. Cependant l'encre ternaire possède une valeur de A_{thix} supérieure à celles des mortiers binaires (y compris celui contenant 50% de LHF, lequel présentait la vitesse de structuration la plus élevée). Cela confirme l'effet bénéfique de l'ajout de VMA-2 sur la vitesse de structuration des mortiers malgré la forte teneur en métakaolin de l'encre ternaire (matériau qui, lui, pénalisait fortement les valeurs de A_{thix}). Nous pouvons également observer que, bien que le mortier PM soit parfaitement imprimable dans les conditions d'impression utilisées chez l'entreprise partenaire, cette encre possède une vitesse de structuration très faible. De plus, ce mortier possède une valeur d'étalement initiale très élevée (174mm) bien supérieure aux 146 mm pour l'encre de référence et 147 mm pour l'encre ternaire. Ainsi dans les mêmes conditions d'impression, l'encre de référence serait plus constructible que l'encre ternaire, elle-même plus constructible que le mortier PM.

Concernant les temps de début de prise, des mesures à l'aiguille de Vicat sont effectuées. Il apparaît que le mortier PM voit son temps de début de prise être à 3h tandis que ce temps est réduit à environ 1h15 pour l'encre ternaire et sa référence. La substitution partielle du ciment ne semble donc pas affecter le temps de début de prise de l'encre ternaire.

1.3.2 Propriétés à l'état durci

1.3.2.1 Performances mécaniques

La Figure III-4 présente les résultats obtenus lors des essais mécaniques de résistance en flexion et en compression sur des éprouvettes réalisées de manière normalisée de l'encre ternaire et de sa référence.



Figure III-4 : Performances mécaniques en flexion et en compression de l'encre ternaire et de sa référence sur des éprouvettes coulées

Les résultats obtenus en flexion et en compression sont plus faibles pour le mortier ternaire que pour sa référence. Cela est dû à la substitution partielle du clinker par des additions minérales moins réactives. Il est cependant possible de voir que, si pour l'encre de référence la résistance

à la compression n'augmente plus après 28 jours, celle de l'encre ternaire continue à augmenter à 90 jours grâce aux réactions pouzzolaniques qui entrent en jeu. La baisse des valeurs de résistance en flexion et en compression du mortier ternaire due à la substitution du ciment par du métakaolin (observation réalisée dans la partie II, chapitre 1) est limitée par l'ajout de laitier de haut-fourneau. De plus, les performances mécaniques générales de l'encre ternaire restent totalement acceptables pour l'application visée étant donné que, de nos jours, les murs imprimés constituant la structure d'un bâtiment ne peuvent pas être porteurs.

1.3.2.2 Porosité

Comme pour les encres binaires, des analyses au porosimètre à mercure sont réalisées sur les échantillons prélevés à l'issue des essais de résistance en flexion puis retaillés à 1cm³. Le Tableau III-3 présente l'évolution de la porosité accessible au mercure de l'encre ternaire et de sa référence au cours du temps.

Échéance (jours)	Porosité (%)				
	Référence - ternaire	Ternaire			
2	17,18	25,95			
7	14,58	21,36			
28	12,51	19,13			
90	12,08	18,69			

Tableau III-3 : Évolution de la porosité accessible au mercure de l'encre ternaire et de sa référence

D'une manière globale, la porosité des mortiers est plus élevée à 2 jours puis diminue avant de se stabiliser entre 28 et 90 jours. Dans la partie précédente nous avons observé que les encres binaires contenant du métakaolin possédaient une porosité plus élevée que l'encre de référence, et ce à toutes les échéances. Les encres binaires contenant du laitier de haut-fourneau présentaient quant à elles une porosité plus faible que la référence après 7 jours. Ici, l'encre ternaire contient 20% de laitier de haut-fourneau et 50% de métakaolin et possède une porosité plus élevée que la référence à toutes les échéances. Ces résultats sont en cohérence avec ceux précédemment obtenus et indiquent que l'accroissement de la porosité dû à la part majoritaire de métakaolin n'est pas compensé par la part minoritaire de laitier de haut-fourneau. Cette porosité plus importante pour le mortier ternaire pourrait être une cause de la perte en résistances mécaniques précédemment observée.

La Figure III-5 présente le volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier ternaire et la Figure III-6 pour son mortier de référence. La Figure III-7 quant à elle propose une comparaison des résultats obtenus pour les deux mortiers à 2 jours et à 28 jours.



Figure III-5 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier ternaire



Figure III-6 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier de référence de l'encre ternaire



Figure III-7 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier ternaire et sa référence à 2 jours (à gauche) et à 28 jours (à droite)

Si l'évolution au cours du temps est quasi nulle jusqu'à 28 jours pour le mortier de référence, nous pouvons d'ores et déjà voir que la population porale du mortier ternaire change de manière significative. La Figure III-8 propose une comparaison des volumes cumulés relatifs de mercure introduit en fonction du diamètre des cols d'accès au pores obtenus à 2 jours pour l'encre ternaire et sa référence (les résultats obtenus aux différentes échéances pour les deux mortiers sont présentés dans l'annexe E).



Figure III-8 : Volume cumulé relatif de mercure introduit en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier ternaire et sa référence à 2 jours

Les résultats présentés dans ces figures ainsi que les valeurs de porosité accessible au mercure du Tableau III-3 permettent d'établir le Tableau III-4 qui regroupe les diamètres des pores au maximum d'intensité et la porosité par famille de pores en fonction du temps pour les deux mortiers et selon la famille de pores concernée.

Les résultats obtenus permettent de diviser la porosité du mortier de référence en deux voire trois familles selon l'échéance étudiée, qui se situent entre 0,006 μ m et 0,05 μ m ; 0,05 μ m et 2 μ m ; 2 μ m et 400 μ m. Le mortier ternaire ne possède qu'une seule famille principale située entre 0,006 μ m et 0,05 μ m. Une famille de pores plus gros (0,05 μ m – 2 μ m) apparaît mais seulement à 90 jours. Les pores de taille située entre 0,006 μ m et 0,05 μ m seraient relatifs à la porosité du gel de C-S-H. Les pores de taille située entre 0,05 μ m et 2 μ m représenteraient la porosité capillaire. En effet, la porosité associée à cette famille de pores diminue au cours du temps pour les deux encres. Selon Monge, cette porosité est comblée par la formation des hydrates au fur et à mesure de l'hydratation du matériau (Monge, 2008). La porosité plus grossière représenterait quant à elle les vides ou les bulles d'air entraîné lors du malaxage des mortiers.

Échéance (jours)	Famille de pores (µm)	Diamètre de maximum d'i	es pores au ntensité (µm)	Porosité par famille de pores (%)		
		<i>Référence - ternaire</i>	Ternaire	Référence - ternaire	Ternaire	
2		0,032	0,150	10,82	8,30	
7	0,006 - 0,05	0,040	0,021	7,00	11,96	
28		0,032	0,014	7,13	16,45	
90		0,021	0,012	10,30	16,63	
2	0,05 – 2	0,827		6,01	17,13	
7				7,00	8,97	
28		0,432		5,00	2,30	
90			0,827	1,40	1,68	
2				0,34	0,52	
7	2 - 400	3,092		0,58	0,43	
28				0,38	0,38	
90				0,38	0,37	

Tableau III-4 : Diamètre des pores au maximum d'intensité et porosité par famille de pores de chaque mortier en fonction de la famille de pores étudiée

A 2 jours, le mortier de référence présente une taille de pores plus petite au maximum d'intensité pour la famille située entre 0,006 μ m et 0,05 μ m. Cependant la porosité associée à cette famille de pores n'évolue pas au cours du temps. A l'inverse, le mortier ternaire voit la taille des pores au pic le plus intense diminuer au cours du temps pour la famille située entre 0,006 μ m et 0,05 μ m. La porosité de l'encre ternaire s'affine donc avec le temps. Cette même observation avait été faite pour les encres binaires contenant du métakaolin ou du laitier de haut-fourneau, avec un effet d'autant plus marqué que la quantité de métakaolin augmentait. Pour les deux encres, la porosité de la famille de pores de taille située entre 0,05 μ m et 2 μ m diminue au cours du temps, jusqu'à atteindre une valeur similaire à 90 jours. Il semblerait donc que la diminution de la porosité associée à la famille de pores 0.05 μ m – 2 μ m.

Nous observons qu'au très jeune âge (2 jours), la porosité associée à la famille de pores de taille inférieure à 0,05 μ m est de 10,82% pour le mortier de référence contre 8,30% pour le mortier ternaire qui présent une porosité associée aux pores de taille supérieure à 0,05 μ m plus élevée. Les valeurs obtenues à 7 et 28 jours pour le mortier de référence paraissent erronées en comparaison avec celles obtenues à 90 jours.

Les résultats obtenus pour le mortier ternaire sont très similaires à ceux précédemment observés pour l'encre binaire contenant 50% volumique de métakaolin. Il semblerait donc que, dans le cas présent, le métakaolin ait un effet plus significatif sur la porosité que la combinaison de ciment et de laitier de haut-fourneau.

Pour conclure, la porosité accessible au mercure du mortier de référence est plus faible que celle du mortier ternaire peu importe l'échéance, mais ce dernier présente une porosité plus fine. Cette finesse de la porosité de l'encre ternaire peut être bénéfique quant à la durabilité du matériau, limitant ainsi la perméabilité et augmentant la résistance aux agressions chimiques.

1.3.2.3 Retrait

La Figure III-9 présente l'évolution de la masse des éprouvettes des mortiers ternaire, de référence et du prémix fourni par l'entreprise au cours du temps, pour la mesure des retraits endogène et total.

La Figure III-10 et la Figure III-11 présentent les résultats obtenus pour respectivement le retrait endogène et le retrait total de ces 3 mortiers.

La Figure III-12 présente les résultats de ces mortiers pour le retrait de séchage déduit du retrait total soustrait du retrait endogène.

Pour finir, la Figure III-13 fait le bilan du rôle de chaque type de retrait pour les différents mortiers à l'échéance de 180 jours.



Figure III-9 : Évolution au cours du temps de la masse des éprouvettes pour la mesure des retraits endogène (R.E.) et total (R.T.) des mortiers ternaire, PM et référence-ternaire



Figure III-10 : Évolution du retrait endogène pour les encres ternaire, PM et référence-ternaire



Figure III-11 : Évolution du retrait total pour les encres ternaire, PM et référence-ternaire



Figure III-12 : Évolution du retrait de séchage pour les encres ternaire, PM et référence-ternaire



Figure III-13 : Bilan à 180 jours du comportement au retrait des encres ternaire, PM et référenceternaire

Le suivi de la masse des éprouvettes présenté dans la Figure III-9 permet de voir que la perte de masse est négligeable pour les éprouvettes destinées à la mesure du retrait endogène face à celles pour la mesure du retrait total. Cette faible perte de masse permet de négliger le

retrait de séchage dans ces éprouvettes et d'assimiler les mesures au retrait endogène. Nous observons que d'une manière générale l'encre ternaire perd plus de masse que les mortiers de référence et PM en conditions endogènes.

Les résultats montrent qu'au jeune âge une faible diminution du retrait endogène (Figure III-10) pour l'encre ternaire par rapport à la référence est observable. Cependant, cet écart se creuse au fil du temps. De façon globale, les encres développées dans cette étude possèdent un retrait endogène moins important que le mortier PM fourni. La réduction du retrait endogène de l'encre ternaire par rapport à sa référence peut être due à l'effet de dilution du ciment par la présence des deux additions minérales. Si le laitier de haut-fourneau confère aux mortiers binaires en contenant un retrait endogène plus important, nous voyons dans le cas de l'encre ternaire que le pouvoir réducteur de retrait endogène du métakaolin prend le dessus.

Le mortier ternaire présente un retrait total fortement diminué en comparaison avec son mortier de référence (Figure III-11). Cela est en cohérence avec les résultats obtenus pour les encres binaires, où le retrait total des mortiers est plus faible lorsque la quantité de ciment diminue.

Le mortier de référence présente un très fort retrait de séchage, là où l'encre ternaire a un retrait de séchage moindre (Figure III-12). Nous avons vu précédemment que le métakaolin avait besoin de plus d'eau que le ciment pour atteindre une même valeur d'étalement or contrairement aux encres binaires, ici l'encre ternaire et sa référence possèdent le même rapport E/L. L'encre ternaire possède une porosité totale accessible au mercure plus élevée que l'encre de référence mais également une porosité plus fine. Cette porosité plus fine pourrait limiter les mouvements d'eau au sein du mortier, permettant la réduction du retrait de séchage dans le mortier ternaire en comparaison avec le mortier de référence.

Enfin, la Figure III-13 montre qu'à 180 jours l'encre ternaire présente un retrait moins important que son mortier de référence mais également que le mortier PM fourni par l'entreprise. Ce critère imposé par le partenaire industriel est par conséquent respecté.

1.4 Conclusion

Les essais précédemment réalisés sur les encres binaires nous ont permis d'ajuster rapidement l'adjuvantation de l'encre ternaire. Ainsi, une combinaison des deux agents modificateurs de viscosité a été incorporée au mélange. Dans un premier temps, un mortier de référence uniquement composé de ciment a été formulé en ajustant la quantité d'eau pour obtenir un mortier imprimable au pistolet. Ce mortier a permis de fixer une valeur d'étalement initiale pour permettre le travail à maniabilité constante.

Dans un second temps, une substitution volumique partielle du ciment a été réalisée. Ainsi, l'encre ternaire contenant 50% de métakaolin, 20% de laitier de haut-fourneau et 30% de ciment a été formulée. Le mortier est imprimable au laboratoire et malgré l'incorporation d'une forte quantité de métakaolin, l'encre ternaire présente un temps d'ouvrabilité similaire à celui de sa référence (nous avions observé dans la partie II sur les encre binaires que l'ajout de métakaolin entrainait l'augmentation du temps d'ouvrabilité d'une encre, là où le laitier de haut-fourneau le diminuait ; il y a donc une compensation de ces deux effets antagonistes). Il apparaît que la vitesse de structuration est négativement impactée par cette substitution de particules réactives de clinker par les particules moins réactives du métakaolin mais permet cependant d'obtenir

une valeur de A_{thix} relativement importante grâce à l'incorporation de laitier de haut-fourneau et du second agent modificateur de viscosité VMA-2. Cette substitution a également entraîné la perte de résistances mécaniques. Cependant, les performances mécaniques de l'encre ternaire restent tout à fait acceptables au vue de l'application visée et continuent à augmenter après 28 jours, montrant alors les bénéfices de l'ajout des additions minérales choisies qui engendrent une réaction pouzzolanique. Les retraits endogène et de séchage, et par voie de conséquence le retrait total, sont fortement réduits pour le mortier ternaire en comparaison avec son mortier de référence, montrant ainsi l'efficacité et les avantages de l'incorporation de métakaolin au mélange.

Quant à la porosité accessible au mercure du matériau, le mortier ternaire présente une porosité plus importante que sa référence à 2, 7, 28 et 90 jours. Malgré cela, nous avons pu observer que l'encre ternaire possède une porosité associée aux pores les plus fins plus importante que l'encre de référence. Cet affinement de la porosité pourrait avoir un effet bénéfique sur la durabilité du matériau en diminuant par exemple la pénétration d'agents chimiques agressifs extérieurs comme les sulfates.

Le prochain chapitre vise à tester le caractère imprimable de l'encre ternaire aux échelles 1 et chantier sur différents matériels mis à disposition par l'entreprise partenaire de l'étude. Une caractérisation à l'état frais sera également réalisée en temps réel afin de voir l'impact du changement d'échelle sur le comportement de l'encre.

Chapitre 2 | Impressions à l'échelle 1 et à l'échelle chantier

L'encre ternaire a été développée et caractérisée au laboratoire. Les essais de simulation d'impression au pistolet ont montré que ce mortier était imprimable. Cependant, dans la partie II nous avons pu voir que cet essai ne permettait pas de prédire un comportement particulier des matériaux à l'échelle 1 tel que leur affaissement au cours de l'impression. Ce second chapitre présentera dans un premier temps des essais d'impression à l'échelle 1 sur l'imprimante du laboratoire et sur celle proposée par l'entreprise partenaire. Ensuite, une seconde section présentera les essais d'impression réalisés sur l'imprimante destinée aux chantiers.

2.1 Essais à l'échelle 1

Pour l'échelle 1, quatre essais d'impression ont été réalisés :

- Imprimante du laboratoire : impression de l'encre ternaire et de sa référence.
- Combinaison mini printer édu' et pompe M-tec.
- Combinaison mini printer pro et pompe Mai.

Ces différents essais permettent non seulement d'observer l'influence du passage de l'échelle laboratoire à l'échelle 1 mais aussi d'étudier l'influence que peut avoir un système de pompage. Pour rappel, il s'agit pour l'imprimante du laboratoire d'un système de malaxage discontinu tandis qu'un malaxage continu est employé chez l'entreprise partenaire.

2.1.1 Imprimante du laboratoire

Dans cette section, nous allons présenter les essais d'impression à l'échelle 1 réalisés avec l'imprimante du laboratoire (voir Figure II-33). L'encre ternaire a été testée dans les mêmes conditions que les encres binaires, à savoir sur un cylindre de 150mm de rayon avec un temps inter-couche de 8 secondes. Le mortier de référence de l'encre ternaire n'a pas été imprimé à l'échelle 1, nous comparerons alors l'encre ternaire au mortier OPC-b (voir chapitre 3 de la partie II) dont la composition s'en rapproche le plus (la seule différence est un rapport E/L de 0,3725 au lieu de 0,38).

2.1.1.1 Essais d'impression

Nous traiterons dans un premier temps l'encre OPC-b. La Figure III-14 présente le cylindre imprimé avec ce mortier sur l'imprimante du laboratoire. Pour rappel, les conditions de formulation sont contrôlées puisque la quantité d'eau est maitrisée pour un système de malaxage discontinu.



Figure III-14 : Cylindre de 46 couches imprimé à l'échelle 1 avec l'imprimante du laboratoire pour le mortier OPC-b à E/L = 0,3725

Le matériau ne s'est ni effondré ni affaissé (comme montré Figure II-53). Le rétrécissement observé en haut du cylindre est dû à un manque de matériau en fin d'impression (pour rappel, le but ici est de n'imprimer qu'une seule gâchée). La Figure III-15 présente le cylindre imprimé avec l'encre ternaire.



Figure III-15 : Cylindre de 50 couches imprimé à l'échelle 1 avec l'imprimante du laboratoire pour le mortier ternaire

L'encre ternaire est imprimable dans les conditions d'impression utilisées pour cette étude et cela malgré un rapport E/L légèrement plus élevé que celui du mortier OPC-b imprimé. Cette différence de teneur en eau aurait pu être préjudiciable et causer la ruine du matériau à liant

ternaire lors de son impression. En effet, lorsque la quantité d'eau d'un mortier augmente cela pénalise sa vitesse de structuration et par conséquent son caractère constructible (Khalil, 2018). Ainsi, nous pouvons en conclure que l'impression rapide d'un objet étroit de 50 couches de 1cm de hauteur est possible malgré la substitution de 70% de ciment par du métakaolin et du laitier de haut-fourneau.

2.1.1.2 Caractérisation des mortiers imprimés

La Figure III-16 présente la variation du seuil de cisaillement du mortier OPC-b en fonction du temps.



Figure III-16 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps et de l'échelle de travail pour le mortier OPC-b à E/L = 0,3725

L'appellation « laboratoire » correspond à un matériau formulé sur paillasse, prélevé dans le bol du malaxeur et pour lequel les essais ont commencé dès la fin du malaxage (soit 7 minutes après le contact eau-ciment). L'appellation « imprimante laboratoire » correspond à un mortier formulé à l'échelle 1 dans le malaxeur de 80L puis prélevé dans le bol pour lancer les essais de caractérisation, juste avant la mise en place du matériau dans le système de pompage.

Le passage à l'échelle 1 a, dans ce cas, pour effet de diminuer très fortement la vitesse de structuration du matériau (une division quasi par 6). Cependant, comme montré la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, le mortier demeure constructible. Tout comme pour les encres binaires, le changement d'échelle a un effet négatif très fort sur le A_{thix} du mortier de référence choisi. Selon Khoury, le nombre de tours de pales peut influencer le comportement des bétons frais (Khoury, 2018). Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse que, de par le mode de malaxage différent à l'échelle 1, le matériau se trouve plus longuement cisaillé que lors de sa formulation au laboratoire. En effet, une gâchée est malaxée durant 4'30 au laboratoire contre 15 minutes à l'échelle 1. Cela peut avoir pour conséquence d'augmenter l'effet dispersant du superplastifiant et ainsi diminuer la vitesse de structuration du mortier, comme évoqué par Baz et al. (Baz et al., 2022).

La Figure III-17 présente l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps du mortier ternaire à l'échelle laboratoire et à l'échelle 1.



Figure III-17 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps et de l'échelle de travail pour le mortier ternaire

Comme pour le mortier de référence, l'encre ternaire voit sa vitesse de structuration diminuer lors du passage à l'échelle 1 (A_{thix} divisé par 2). Cependant, à l'échelle 1, la vitesse de structuration de l'encre ternaire est plus élevée que celle du mortier de référence. Cela pourrait provenir de conditions climatiques différentes lors des impressions des deux mortiers, ces dernières n'ayant pas au lieu à la même période de l'année. Une température plus élevée de l'environnement favorise des vitesses de structuration des mortiers plus élevées.

Les sections suivantes ne concerneront que l'encre ternaire. Le but sera de vérifier son caractère imprimable selon les différents matériels utilisés, aussi bien au regard des imprimantes que des systèmes de pompage.

2.1.2 Mini printer édu' et pompe M-tec

Pour la réalisation de cet essai, il a été nécessaire de préparer 250 kg de prémix du mortier ternaire. Pour cela, les quantités adéquates de matériaux secs ont été mélangées avec le malaxeur échelle 1 durant 15 minutes afin d'homogénéiser les 12 sacs de préparation.

2.1.2.1 Essai d'impression

Dans cette section, nous utilisons l'imprimante mini printer édu' proposée par Constructions 3D munie du système de pompage de chez M-tec. Ce dernier ne permettant pas un réglage précis du débit d'eau ni une connaissance en temps réel du rapport Eau/Poudre du mortier, des essais au micro-onde sont à réaliser lors des tests d'impression pour déterminer ce rapport Eau/Poudre. Afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues à l'échelle 1 et à l'échelle chantier, il convient de préciser que le rapport Eau/Poudre théorique, c'est-à-dire celui utilisé au laboratoire, est de 0,159.

Par conséquent, il s'agit dans un premier temps de régler l'eau injectée au prémix par tâtonnement. Ces essais quelque peu subjectifs permettent cependant d'obtenir ensuite une plage de débits d'eau à l'intérieur de laquelle le mortier est correctement imprimable ou non. Du mortier est ainsi récupéré en sortie de buse directement dans des seaux afin d'en juger

visuellement la consistance et ajuster la quantité d'eau au besoin. La longueur du tuyau pour cette imprimante étant relativement courte (6 m), les changements de consistance du mortier en fonction du réglage du débit d'eau s'observent en quelques minutes (la durée exacte dépend du débit de pompage). La Figure III-18 présente le premier objet imprimé lors de ces essais ainsi que l'impact du débit d'eau sur l'aspect des cordons imprimés.



Figure III-18 : Objet imprimé à base d'encre ternaire avec la mini printer édu' et la pompe M-Tec pour le réglage du débit d'eau

Ces essais préliminaires de réglage de l'eau ont permis d'observer que pour des débits d'eau inférieurs à 330 L/h (soit un rapport E/poudre de 0,164), le mortier avait un aspect de surface très craquelé. Un second essai a été réalisé en augmentant le débit d'eau à 390L/h, correspondant à un E/poudre de 0,172. L'objet imprimé est présenté dans la Figure III-19.



Figure III-19 : Objet imprimé à base d'encre ternaire avec la mini printer édu' et la pompe M-Tec

L'objet imprimé possède cette fois un aspect de surface tout à fait correct, non craquelé, et ne conduisant pourtant pas à l'affaissement du mortier qui serait signe d'un surdosage en eau. Grâce à ces essais, nous savons maintenant que l'encre ternaire ne sera pas imprimable sur ce matériel pour un débit d'eau inférieur à 330 L/h, menant à un matériau trop sec, et certainement non imprimable non plus pour un débit d'eau supérieur à 390 L/h, menant à un matériau trop fluide pour être constructible.

2.1.2.2 Caractérisation de l'encre ternaire

Le mortier ayant été caractérisé au fall cône est celui dont le rapport E/poudre est de 0,164, soit légèrement supérieur à celui formulé au laboratoire (0,159). La Figure III-20 présente la comparaison de l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire aux deux échelles.



Figure III-20 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire à l'échelle laboratoire et à l'échelle 1 (avec l'imprimante du laboratoire et la combinaison mini printer édu' et pompe M-Tec)

Les résultats obtenus permettent de voir que la vitesse de structuration du mortier ternaire est divisée par 3 lors du changement d'échelle. Cela est en cohérence avec les observations réalisées lors de l'impression sur l'imprimante du laboratoire. Pourtant, le système de malaxage et pompage M-Tec ne permet le malaxage du matériau que durant quelques secondes (contre 4min30 au laboratoire). L'utilisation de la mini printer édu' et de la pompe M-Tec engendre également une diminution de la vitesse de structuration du mortier plus forte que lors des impressions avec l'imprimante du laboratoire. Ces différences de comportement entre les mortiers imprimés à l'échelle 1 peuvent être en lien avec la zone de prélèvement du matériau. En effet, pour une impression réalisée avec l'imprimante du laboratoire le matériau est prélevé dans le bol du malaxeur à l'issue du malaxage, avant pompage et extrusion. A l'inverse, lors des impressions effectuées avec la mini printer édu' le mortier a été prélevé en sortie de buse, soit après avoir été pompé et extrudé. Ce dernier peut ainsi avoir été plus fortement cisaillé que le mortier imprimé avec l'imprimante du laboratoire.

Dans la section suivante, nous allons utiliser l'imprimante mini printer pro. Cela ne devrait pas affecter le mortier puisque cette imprimante étant simplement une version un peu plus grande de la mini printer édu', la longueur du tuyau est identique. En revanche, nous allons cette fois formuler avec la pompe Mai et non plus avec la pompe M-Tec.

2.1.3 Mini printer pro et pompe Mai

2.1.3.1 Essai d'impression

Le système de pompage proposé par Mai est plus précis que celui de M-Tec quant au réglage du débit de l'eau envoyé au prémix. Cependant la pompe étant différente, cela entraîne des réglages préliminaires de ce débit différents de ceux de la pompe M-Tec (les pompes diffèrent par exemple par leur débit de pompage, conféré par leurs jaquettes respectives). Le système utilisé par la pompe Mai reposant également sur un malaxage continu, des essais au micro-onde sont à réaliser durant les essais d'impression afin de connaître la quantité d'eau du mortier en sortie de buse.

Deux essais d'impression ont été réalisés lors de cette campagne. Lors du premier essai, le débit de l'eau est réglé à 550 L/h, ce qui équivaut à un rapport E/Poudre de 0,145. La Figure III-21 présente l'objet imprimé lors de cet essai, d'une hauteur de 60cm.



Figure III-21 : Premier objet imprimé à partir de l'encre ternaire à l'échelle 1 (mini printer pro + pompe Mai)

Le mortier est extrudable et constructible et l'aspect de surface des cordons est satisfaisant. Afin de conserver l'objet et éviter un éventuel effondrement de la structure imprimée, l'essai a été arrêté à 60cm puis un second essai a été lancé. La Figure III-22 présente le second objet imprimé lors de cette campagne d'essai.



Figure III-22 : Second objet imprimé à partir de l'encre ternaire à l'échelle 1 (mini printer pro + pompe Mai)

Ce second essai a été réalisé avec un débit d'eau de 510 L/h (le rapport E/Poudre mesuré au micro-onde est de 0,156 et mène à la conclusion qu'un encrassement du matériel a très probablement lieu durant les essais) et a permis l'impression d'un objet de 112cm de hauteur. Ces observations mènent à la conclusion que les valeurs de débit d'eau énoncées sont une indication du réglage effectué sur la pompe mais pas une valeur de débit précise. Pour pouvoir comparer les matériaux imprimés en fonction du matériel utilisé, il convient alors d'utiliser les valeurs de E/Poudre obtenues plutôt que les valeurs de débit d'eau. La partie du milieu de l'objet imprimé (Figure III-22, image de gauche) où l'aspect de surface du mortier semble plus sec est dû à la réduction du débit d'eau afin de préciser la limite inférieure de ce réglage. Il est intéressant de noter que, pour un mortier imprimable et dont les cordons possèdent un aspect satisfaisant, les réglages du débit d'eau diffèrent totalement entre la pompe M-Tec et la pompe Mai. Les essais menés dans cette étude ainsi que ceux préalablement réalisés par l'entreprise partenaire indiquent un facteur d'environ deux, légèrement variable selon les matériaux testés. Par conséquent, les réglages obtenus pour une pompe ne sont pas valables pour la seconde, (et les débits d'eau indiqués ne correspondent pas aux débits réels) entrainant la nécessité de faire des essais préliminaires avant impression.

Lors des essais d'impression, nous avons pu observer que le mortier sortant de la buse était fumant. Cela a également été observé sur le capteur mesurant la température extérieure de la jaquette de la pompe qui indiquait une valeur supérieure à 50°C. Cette mesure laisse supposer que le mortier se trouvant à l'intérieur de la jaquette possède une température encore plus élevée. Cet échauffement du mortier peut être dû à un débit de pompage trop faible (et donc à l'emploi d'une jaquette non adaptée à ce matériau) menant à des frottements importants, lesquels sont maintenus voir amplifiés à l'intérieur du tuyau d'extrusion qui est relativement étroit (35mm de diamètre). Cette modification de la température du mortier a pu en modifier les caractéristiques à l'état frais.

2.1.3.2 Caractérisation de l'encre ternaire

La Figure III-23 présente les résultats obtenus au fall cône pour les deux échelles. Le mortier a été prélevé en sortie de buse avant la première impression et après la seconde.



Figure III-23 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire au laboratoire et à l'échelle 1 (mini printer pro + pompe Mai)

Il est possible de voir que, comme à l'échelle laboratoire, l'encre ternaire présente une courbe exponentielle malgré le court temps d'essai. Les essais montrent que les mortiers issus des impressions présentent des valeurs de seuil de cisaillement supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles obtenues à l'échelle laboratoire. Pour rappel, à l'échelle 1 le matériau est malaxé puis pompé sur environ 6 mètres de tuyaux et enfin extrudé. De plus, nous avons remarqué que le température du mortier au sein de la jaquette (donc entre le malaxeur et le tuyau) était très élevée et que ce dernier sortait fumant de la buse. Cette forte augmentation de la température peut avoir un effet accélérateur sur l'hydratation du liant, la structuration n'étant alors pas due alors à la thixotropie (réversible) mais probablement plutôt à l'hydratation (irréversible). Par conséquent, un effet direct sur sa vitesse de structuration et sa constructibilité est observable. Dans le cas présent, le très fort échauffement du matériau dans le système d'impression pourrait entraîner l'hydratation précoce du mortier, il paraît donc incohérent de calculer une vitesse de structuration pour ces deux essais d'impression car les résultats obtenus mèneraient à des valeurs de A_{thix} irréalistes.

Concernant les valeurs de E/Poudre, ce rapport est de 0,159 au laboratoire, 0,145 avant la première impression et 0,156 après la seconde impression (valeurs estimées grâce à l'essai au micro-onde). Cette différence de rapport E/Poudre entre les deux impressions pourrait également être à l'origine des écarts de valeurs de seuil de cisaillement obtenues lors des essais réalisés avec la mini printer pro. Cependant, la principale cause de cette différence de comportement mise en évidence par les mesures effectuées au fall cône est très certainement la température élevée du matériau dans le système de pompage. La différence de quantité d'eau entre les deux essais pourrait quant à elle être due à l'encrassement progressif de tout le dispositif de pompage et d'extrusion du système Mai (jaquette et tuyau), lui-même dû aux

frottements internes et à une rigidification rapide du mortier causé par une température interne excessive.

La prochaine section est destinée aux essais d'impression de l'encre ternaire réalisés à l'échelle chantier.

2.2 Essais à l'échelle chantier

Les essais à l'échelle 1 ayant été réalisés, il convient ensuite de tester l'imprimabilité de l'encre ternaire à l'échelle chantier. Pour cela, l'imprimante Maxi printer est utilisée, combinée soit à la pompe M-Tec, soit à la pompe Mai. Ces essais à l'échelle chantier nécessitent la réalisation de plusieurs tonnes de prémix. Cette tâche étant fastidieuse, elle a requis l'aide d'une société externe capable de préparer des big-bags de prémix.

2.2.1 Maxi printer et pompe M-tec

2.2.1.1 Essai d'impression

Le premier essai à l'échelle chantier est réalisé avec la pompe M-Tec et a pour unique but de vérifier l'extrudabilité de l'encre ternaire à cette échelle. Comme pour l'échelle 1, une phase de réglage de l'eau est nécessaire afin de juger visuellement de la consistance du mortier en sortie de buse. Cet essai permet notamment de connaître les limites inférieures et supérieures en termes de débit d'eau indiqués sur la pompe. La difficulté dans ce type de configuration est la longueur du tuyau d'extrusion. Ce dernier est beaucoup plus long que celui utilisé sur les imprimantes mini printer (25 mètres en conditions chantier contre 6 mètres à l'échelle 1 correspondant respectivement à 0,04 m³ et 0,006 m³ de mortier) et par conséquent, le temps entre le moment où la consigne du débit d'eau est modifiée et le moment où nous pouvons observer le résultat en sortie de buse est très long (environ 10 à 12 minutes selon le débit de la jaquette utilisée). Cela mène à une perte de matériaux assez conséquente. Le changement d'échelle (échelle 1 vers échelle chantier) implique également l'utilisation d'une jaquette différente et par conséquent, l'emploi d'un débit du mortier à travers le tuyau plus important.

La Figure III-24 présente deux cas différents, le premier où le mortier est trop liquide et le second où le mortier semble posséder une consistance correcte pour l'impression 3D.



Figure III-24 : Encre ternaire à l'échelle chantier lors de la phase de réglage (maxi printer et pompe M-Tec)

Ainsi, nous savons que pour un débit d'eau d'environ 366 L/h le mortier sera beaucoup trop liquide pour être imprimable tandis qu'un débit d'environ 322 L/h permettra d'obtenir un mortier de consistance adaptée. Ces débits correspondent à des rapports E/Poudre de 0,174 et 0,153 respectivement (pour rappel, au laboratoire ce ratio est de 0,159). Un essai d'impression est lancé avec ce débit de 322 L/h (E/Poudre = 0,153). La Figure III-25 présente la première couche de l'objet imprimé lors de cette campagne et la Figure III-26 l'effet de la modification de la quantité d'eau sur le mortier.



Figure III-25 : Aspect de la première couche de l'objet imprimé à l'échelle chantier (maxi printer et pompe M-Tec)



Figure III-26 : Effet de la quantité d'eau sur le mortier ternaire : objet imprimé à l'échelle chantier (maxi printer et pompe M-Tec)

Nous pouvons observer qu'un rapport E/Poudre de 0,153 (soit un débit d'environ 322 L/h), correspondant à la première couche, permet l'impression d'un cordon lisse et d'aspect satisfaisant. Afin de connaître la limite basse du réglage en eau de l'encre ternaire avec ce matériel, le débit a été diminué jusqu'à 280 L/h (correspondant à un rapport E/Poudre de 0,133). Nous pouvons voir sur la Figure III-26 que le mortier est beaucoup trop sec. L'arrêt du système de pompage a mené au blocage du système complet. De plus, afin de limiter la consommation de prémix, les essais d'impression ont été arrêtés là. Dans des essais de pompage de béton réalisés à l'échelle chantier, De Schutter trouve également qu'une courte interruption du système de pompage peut entraîner des difficultés majeures dans la reprise des opérations de pompage en raison du caractère thixotropique du matériau (de Schutter, 2017)(de Schutter, 2017).

2.2.1.2 Caractérisation de l'encre ternaire

La Figure III-27 présente les résultats obtenus lors des essais au fall cône. Dans le cas présent, le mortier a été prélevé en sortie de buse (donc après avoir été malaxé et pompé sur 25m de tuyaux) et possède un rapport E/poudre d'environ 0,153, soit légèrement inférieur à celui du laboratoire (0,159).



Figure III-27 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe M-Tec)

Les résultats obtenus sont cohérents avec les teneurs en eau des matériaux selon l'échelle. En effet, plus la quantité d'eau d'un mortier est élevée plus sa vitesse de structuration est faible. Cependant, au vu de la faible différence des rapports E/Poudre des deux échelles, la différence de A_{thix} de l'encre ternaire ne peut pas y être simplement attribuée. Il semblerait également que le passage à l'échelle chantier avec la pompe M-Tec ne pénalise pas le A_{thix} d'un matériau. Cela pourrait provenir de l'utilisation d'un tuyau de plus gros diamètre (50mm contre 35mm à l'échelle 1), engendrant un cisaillement moins important du matériau. Les essais d'impression réalisés à l'échelle chantier engendrent l'application de pressions plus élevées qu'à l'échelle 1 pouvant conduire à un léger chauffage du matériau et par conséquent, une vitesse de structuration plus élevée.

2.2.2 Maxi printer et pompe Mai

Cette section vise à étudier l'influence de la dernière combinaison de matériel possible : la Maxi printer munie du système de pompage Mai.

2.2.2.1 Essai d'impression

L'essai réalisé avec la combinaison de l'imprimante Maxi printer et de la pompe Mai a pour but de vérifier l'imprimabilité de l'encre ternaire en conditions de chantier. Cela a nécessité la production de 6 tonnes de matériau. Durant cette campagne, trois essais ont été réalisés. La vitesse d'impression est fixée à 100 mm/s et le débit d'eau, après la phase de réglage qui a mené à la conclusion que 580 L/h engendrait un mortier trop sec (rapport E/Poudre de 0,157), est fixé à 750 L/h. L'essai au micro-onde conduit à un rapport E/Poudre de 0,180. Ainsi, il est possible de voir que la combinaison de la maxi printer et de la pompe Mai nécessite une quantité d'eau plus importante que celle fixée au laboratoire (E/Poudre de 0,159) et que lors des essais avec la pompe M-Tec (E/Poudre de 0,153). Cela peut être dû au temps de malaxage plus long effectué par le système Mai en comparaison avec celui du système M-Tec. De plus, dans le système Mai le matériau est dans un premier temps malaxé, puis évacué dans une trémie où une vis sans fin le cisaille avant d'être envoyé dans la jaquette permettant son pompage.

Finalement, le matériau est plus longuement cisaillé lors de l'utilisation du système Mai par rapport au système M-Tec. La Figure III-28 présente le premier objet imprimé lors de cette campagne.



Figure III-28 : Mur imprimé grâce à l'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe Mai)

Le premier essai a permis l'impression d'un mur de 102 cm de hauteur et de 200 cm de longueur. La différence d'aspect de cordon entre les premières et les toutes dernières couches imprimées est due à une modification de la vitesse d'impression. En effet, la vitesse a été modifiée à 130 mm/s afin de vérifier l'imprimabilité de l'encre ternaire lors d'une impression plus rapide. Nous pouvons observer que les défauts liés au déplacement de l'imprimante sont beaucoup moins visibles lorsque la vitesse est augmentée.

Contrairement aux essais réalisés à l'échelle 1 avec le même système de pompage, il n'y pas eu de fort échauffement du matériau observable. Cela pourrait être dû à l'emploi d'une jaquette différente, laquelle conduit à un débit de mortier deux fois plus élevé qu'à l'échelle 1 et par conséquent à moins de frottements au sein du tuyau. La quantité d'eau plus élevée dans le cas présent qu'à l'échelle 1 pourrait elle aussi avoir une influence sur cette absence d'échauffement.

Les Figures III-29 et III-30 présentent les deux objets suivants imprimés lors de cette campagne d'essai. La vitesse d'impression est fixée à 110 mm/s et le débit d'eau à 720 L/h.



Figure III-29 : Cône imprimé à base d'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe Mai)



Figure III-30 : Objet imprimé à base d'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe Mai)

Le cylindre imprimé possède une forme qui évolue en forme conique (Figure III-29), menant à l'effondrement de l'objet après 22 couches imprimées dans ces conditions. L'arbre quant à lui (Figure III-30), a été arrêté à une hauteur finale de 68 cm (car il est destiné à servir de pied de table). Cet objet présente des défauts d'aspect dans les cordons imprimés dus aux irrégularités de déplacement de l'imprimante.

Cette campagne d'impression permet de conclure que l'encre ternaire, bien que ne contenant que 30% volumique de ciment dans le liant, est parfaitement imprimable à l'échelle chantier dans les conditions d'impression testées.

2.2.2.2 Caractérisation de l'encre



La Figure III-31 présente les résultats obtenus au fall cône lors de ces essais d'impression.

Figure III-31 : Évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire à l'échelle chantier (maxi printer et pompe Mai)

Le mortier caractérisé est celui possédant un rapport E/Poudre de 0,180 et a été prélevé au milieu du système de pompage (soit à environ 12,5m de tuyaux). En effet, le tuyau utilisé pour la maxi printer est la combinaison de 2 tuyaux de 12,5 mètres. Le 1^{er} prenant source sur le système de pompage et le 2nd se terminant au contact de la buse de l'imprimante. Afin de limiter les pertes de matériaux durant les essais préliminaires permettant le réglage du débit d'eau, ces derniers ont été réalisés sur la 1^{ère} moitié du tuyau. Ainsi, nous avons pu observer de manière plus rapide les changements de comportement du matériau en fonction de la quantité d'eau injectée dans le malaxeur. Dès lors que le mortier a semblé posséder une consistance adaptée à l'impression, un échantillon a été prélevé pour la réalisation des essais fall cône et micro-onde. La seconde partie du tuyau a été raccordée et les essais d'impression ont démarré.

Malgré une quantité d'eau plus importante qu'à l'échelle laboratoire (0,180 contre 0,159 respectivement), l'encre ternaire possède à l'échelle chantier une vitesse de structuration plus élevée. Ce résultat ne va pas dans le même sens que les essais précédents où il y avait une certaine relation entre le rapport E/Poudre et la vitesse de structuration, indiquant ainsi que le système de pompage a un impact significatif sur les caractéristiques à l'état frais de l'encre imprimée. Un léger chauffage du matériau au sein du système de pompage lors des essais à l'échelle chantier n'est pas exclu.

2.3 Bilan de l'influence des changements d'échelle sur l'encre

ternaire

Les différents essais d'impression nous permettent de conclure que l'encre à liant ternaire est imprimable aux 3 échelles testées : laboratoire, échelle 1 et échelle chantier. Elle est également adaptée à un système de malaxage continu et à un système de malaxage discontinu. Nous avons cependant pu voir que le changement d'échelle mais aussi de matériel a une influence sur la quantité d'eau à ajouter au prémix et par conséquent sur le comportement à l'état frais de l'encre. La Figure III-32 présente un bilan des vitesses de structuration de l'encre ternaire obtenues au fall cône.



Figure III-32 : Bilan de l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de l'encre ternaire aux 3 échelles : laboratoire, échelle 1 et chantier. Les points de prélèvement peuvent varier selon le matériel utilisé.

Afin de pouvoir comparer les vitesses de structuration de l'encre ternaire à toutes les échelles, le seuil de cisaillement initial est fixé à 0 pour tous les mortiers. De plus, les résultats obtenus lors de l'impression avec la mini printer pro et la pompe Mai ne sont pas affichés sur ce graphique car les valeurs ne correspondent pas à une vitesse de structuration au sens de la thixotropie. Le Tableau III-5 quant à lui regroupe les résultats obtenus de toutes les échelles et de tous les matériels d'impression utilisés.

<i>Tubleau</i> III-5. Recupitatally des resultais oblenus aux 5 echeties en jonction au materiel à tr	npression
utilisé	

Échelle	Matériel	Point de prélèvement du mortier	Eau/Poudre	Athix (Pa/s)
Laboratoire	Pistolet	Dans le bol du malaxeur	0,159	7,05
Échelle 1	Imprimante du laboratoire (malaxage discontinu)	Imprimante du laboratoireDans le bol du malaxeur(malaxage discontinu)malaxeur		3,91
	Mini printer édu + pompe M-Tec	Sortie de buse après 6 m de tuyau	0,164	2,58
	Mini printer pro + pompe Mai	Sortie de buse avant la 1 ^{ère} et après la 2 ^{nde} impression	0,145 0,156	Non calculé
Chantier	Maxi printer + pompe M-Tec	Sortie de buse après 25 m de tuyau	0,153	9,44
	Maxi printer + pompe Mai	Au milieu du tuyau de 25m	0,180	9,10
Si l'on compare l'échelle 1 et l'échelle chantier, la différence commune à tous les matériels de malaxage et de pompage est le tuyau. La jaquette utilisée diffère également, conférant un débit deux fois plus important au matériau lors des impressions à l'échelle chantier. À l'échelle 1, un tuyau de 6m de longueur et de 35mm de diamètre est utilisé contre un tuyau de 25m de longueur et 50m de diamètre à l'échelle chantier. Dans un tuyau, un fluide binghamien s'écoule tel que les contraintes de cisaillement augmentent de zéro au centre du tuyau, à une valeur maximale près de la paroi (Kaplan, 2001). Au centre du tuyau, selon la valeur du seuil de cisaillement du mortier et la valeur des contraintes de cisaillement exercées, il peut exister un « écoulement piston » c'est-à-dire que les contraintes de cisaillement sont inférieures au seuil de cisaillement τ_0 et le mortier s'écoule en bloc. La Figure III-33 illustre ce phénomène.



Figure III-33 : Écoulement piston au sein d'un tuyau, issu de (Kaplan, 2001)

Le diamètre plus petit du tuyau utilisé à l'échelle 1 provoqueraient des frottements plus importants entre le matériau et la paroi du tuyau. Cet effet est minimisé lorsque le plus gros tuyau est utilisé, permettant au matériau se situant au cœur du tuyau de se structurer. De plus, le tuyau utilisé à l'échelle chantier étant plus long (4 fois plus que celui utilisé à l'échelle 1), le temps de séjour du mortier à l'intérieur du tuyau est plus long, favorisant la structuration du matériau. Cela résulte en des valeurs de vitesses de structuration de l'encre ternaire plus élevées à l'échelle chantier qu'à l'échelle 1.

Diverses conclusions peuvent être tirées des essais d'impression réalisés aux 3 échelles :

- Le mortier imprimé avec l'imprimante du laboratoire possède une vitesse de structuration presque 2 fois plus faible que lors des essais de simulation au pistolet (malgré une conservation du rapport E/Poudre). Pour rappel, dans ces conditions le mortier est malaxé dans un malaxeur de 80L et cisaillé durant 15 minutes contre 4min30 pour le malaxeur de 5L. Ce processus peut entraîner une meilleure défloculation du ciment, le rendant ainsi plus efficace et menant à une diminution du A_{thix} de l'encre.
- Une forte baisse de la vitesse de structuration est également observée lors des essais avec la combinaison mini printer édu' et pompe M-Tec. Cependant dans ce cas-ci la quantité d'eau est un peu plus élevée qu'à l'échelle laboratoire impactant négativement le A_{thix}.
- Les essais réalisés avec la mini printer pro et la pompe Mai n'ont pas permis le calcul de la vitesse de structuration du matériau. La pompe Mai semble exercer une influence sur le comportement à l'état frais du mortier, peut-être à cause du processus de malaxage spécifique de cette pompe. De plus, durant cette impression le mortier a fortement chauffé au sein du malaxeur et est sorti fumant de la buse de l'imprimante. Ces observations peuvent expliquer les écarts de comportement observés via l'essai au fall

cône en comparaison avec celui obtenu au laboratoire. Quant aux écarts remarquables entre les deux impressions réalisées successivement sur ce matériel, ils peuvent être dus à un encrassement du système de malaxage entraînant par conséquent une augmentation de la quantité d'eau ajoutée.

- Bien que le mortier soit prélevé après avoir été pompé, le passage à l'échelle chantier a un effet bénéfique quant à la vitesse de structuration de l'encre. Cela est d'autant plus vrai si l'on utilise la pompe Mai car malgré une quantité d'eau plus importante, elle permet d'obtenir un matériau possédant un A_{thix} plus élevé qu'au laboratoire. Lorsque la pompe M-Tec est utilisée, une quantité d'eau plus faible est nécessaire, menant par conséquent à un mortier plus constructible qu'au laboratoire. Cette comparaison reste cependant délicate puisque dans le cas de l'impression avec la pompe M-Tec le matériau a été prélevé en sortie de buse, soit après 25 mètres de tuyau, contre un prélèvement à 12,5 mètres de tuyau pour l'impression avec la pompe Mai. Le plus gros diamètre du tuyau utilisé pour les essais d'impression à l'échelle chantier et un léger chauffage du matériau au sein du système de pompage pourraient expliquer les vitesses de structuration de l'encre ternaire plus élevées à cette échelle.
- Malgré des quantités d'eau (représentées par les rapports E/Poudre) qui varient selon l'échelle étudiée et le matériel utilisé, l'encre ternaire est extrudable et constructible sans déformations de l'élément imprimé. Cela traduit la robustesse du caractère imprimable de l'encre ternaire.

2.4 Conclusion

L'encre ternaire précédemment développée au laboratoire est imprimable aux 3 échelles testées : laboratoire, échelle 1 et chantier. Ces différents essais ont permis d'étudier l'influence du changement d'échelle sur le comportement du mortier non seulement par l'ajustement de l'apport d'eau nécessaire mais aussi et surtout l'impact que le matériel utilisé peut avoir. Ainsi, nous avons testé un système de malaxage discontinu et deux systèmes de malaxage continu à l'échelle 1. Des différences sont également observables entre les deux procédés de malaxage continu à l'échelle chantier. Malgré tout, après une phase de réglage du débit d'eau indispensable, l'encre ternaire s'est révélée être pompable et extrudable dans toutes les configurations testées. Ces différents essais ont aussi permis de mettre en avant l'impact que le point de prélèvement du mortier (malaxeur, buse, etc.) peut avoir sur le comportement du mortier. Il en résulte que le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle 1 a un effet négatif sur la vitesse de structuration de l'encre ternaire tandis que le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle chantier a permis d'obtenir des valeurs de Athix plus élevées, malgré une quantité d'eau ajoutée plus élevée qu'au laboratoire dans certaines configurations. Le matériel utilisé exerce donc une influence non négligeable sur le comportement à l'état frais des matériaux (diamètre du tuyau, jaquette, etc.).

Conclusion

Le premier chapitre de cette partie visait à présenter les caractéristiques des différents matériels de malaxage/pompage et d'impression fournis par l'entreprise partenaire. Ainsi, deux nouveaux systèmes de pompage et trois imprimantes ont été présentées. Ce matériel implique un malaxage continu des matériaux et par conséquent l'emploi d'adjuvants solides uniquement. De plus, les quantités d'eau ajoutées à la poudre ne sont pas connues a priori. Il a donc fallu adapter un essai permettant de déterminer a posteriori la quantité d'eau présente au sein du mortier frais. L'essai de mesure au micro-onde a ainsi été présenté.

Sur la base des observations réalisées avec les mortiers binaires de la partie II et les conclusions apportées quant à l'impact non négligeable de l'adjuvantation sur le comportement des mortiers frais, un nouveau mortier de référence a été formulé. L'objectif était ensuite de formuler une encre à liant ternaire composé de ciment, de laitier de haut-fourneau et de métakaolin. Sur la base des résultats précédemment obtenus, le liant est composé de 50% de métakaolin, 20% de laitier de haut-fourneau et 30% de ciment. Cette composition permet de diviser l'impact carbone de l'encre par environ 2,3.

Une première caractérisation au laboratoire a été effectuée où les deux mortiers étaient imprimables au pistolet, avec des temps d'ouvrabilité similaires. Cela montre déjà les bénéfices de la combinaison du métakaolin avec le laitier de haut-fourneau (le premier a tendance à augmenter fortement ce temps tandis que le second le réduit).

Les essais au fall cône ont montré que l'encre ternaire possédait une vitesse de structuration plus faible que son mortier de référence mais plus élevée que celle du matériau prémix fourni par l'entreprise et que celle du mortier de référence des encres binaires. Ces résultats montrent l'impact bénéfique du laitier de haut-fourneau et de l'agent modificateur de viscosité VMA-2 sur la vitesse de structuration des matériaux.

Les résistances mécaniques en flexion et en compression du mortier ternaire sont plus faibles que celles du mortier de référence mais restent acceptables pour l'application visée. De plus, les résistances de l'encre ternaire continuent à évoluer à 90 jours, là où celles du mortier de référence avaient déjà atteint un palier à 28 jours. Ces résultats montrent également l'impact bénéfique du laitier de haut-fourneau, cette fois sur les propriétés à l'état durci du matériau imprimable.

L'encre ternaire présente un retrait endogène légèrement plus faible que sa référence mais un retrait de séchage beaucoup moins important, menant à un retrait total fortement réduit. À l'échéance de 180 jours, le mortier ternaire présente donc un retrait total moindre en comparaison avec l'encre de référence ainsi que le prémix fourni par l'entreprise. La substitution de 70% de ciment par du laitier de haut-fourneau et du métakaolin a ainsi permis d'améliorer le retrait de l'encre. Ces résultats mettent en lumière l'impact bénéfique du métakaolin sur les propriétés à l'état durci de l'encre ternaire.

De façon générale, les résultats obtenus pour l'encre ternaire sont en cohérence avec ceux précédemment obtenus pour les encres binaires.

La porosité de l'encre ternaire est plus élevée que celle du mortier de référence, cependant ce dernier présente une porosité associée aux gros pores plus élevée que le mortier à liant substitué. Cette finesse porale de l'encre ternaire pourrait limiter la diffusion d'agents agressifs et ainsi améliorer la durabilité de cette encre, ce qui reste à étudier.

Le chapitre deux visait à vérifier l'imprimabilité de l'encre ternaire à l'échelle 1 et à l'échelle chantier et à étudier l'influence de ces changements d'échelle sur les propriétés à l'état frais de l'encre. À l'échelle 1, trois systèmes de pompage et trois imprimantes différentes ont été utilisées. À l'échelle chantier, deux systèmes de pompage ont été combinés à la même imprimante.

A l'échelle 1, l'encre ternaire et sa référence ont été imprimées avec le matériel du laboratoire d'accueil, impliquant un malaxage discontinu (c'est-à-dire par gâchées). Les deux mortiers sont imprimables à la même hauteur et avec les mêmes paramètres d'impression (forme de l'élément, vitesse d'impression etc.). Il en résulte que la valeur de Athix obtenue au laboratoire est divisée par 6 pour le mortier de référence et par 2 pour le mortier ternaire. Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle 1 influence donc négativement la vitesse de structuration des matériaux. Cela pourrait être dû à un temps de malaxage plus long à l'échelle 1 et à l'utilisation d'un malaxeur plus puissant.

L'encre ternaire a ensuite été imprimée, à l'échelle 1, avec la mini printer édu' de l'entreprise partenaire et le système de malaxage/pompage M-Tec. Des réglages de la quantité d'eau sont nécessaires en amont des essais d'impression. Dans ce cas, la valeur de A_{thix} du matériau prélevé à la buse était également plus faible qu'au laboratoire.

Les essais à l'échelle 1 ont été finalisés par l'impression de l'encre ternaire avec la mini printer pro et le système de malaxage/pompage Mai. Un très fort échauffement du mortier avait mené à l'impossibilité de calculer la vitesse de structuration du matériau. Cet échauffement pourrait être dû à l'utilisation d'une jaquette inadaptée et par conséquent à un débit de matériau trop faible, entraînant de nombreux frottements au sein du tuyau.

À l'échelle chantier, la maxi printer a permis de tester l'imprimabilité de l'encre ternaire lors d'une combinaison avec le système de malaxage/pompage M-Tec. Cet essai a montré que de nouveaux réglages de l'eau étaient indispensables. Ici, la vitesse de structuration du mortier ternaire était plus élevée qu'à l'échelle laboratoire. La même observation avait été réalisée lors des essais d'impression avec le système Mai. Durant cet essai, une jaquette permettant un débit de mortier plus élevé avait éliminé les problèmes d'échauffement précédemment observés.

Finalement, l'encre à liant ternaire dont l'impact carbone est divisé par 2,3 est imprimable aux 3 échelles étudiées et sur tous les matériels mis à disposition. Ces résultats prouvent la robustesse de l'encre face à l'influence non négligeable des changements d'échelles et de matériels, lesquels impliquaient l'ajout de quantités d'eau différentes. L'ambition suivante serait d'imprimer un bâtiment complet avec ce matériau.

Conclusion générale

Cette étude est réalisée dans le cadre d'un partenariat industriel avec la société Constructions 3D. Les objectifs principaux sont d'évaluer l'influence de deux additions minérales choisies pour leur faible impact environnemental, le laitier de haut-fourneau (LHF) et le métakaolin (MK), sur les propriétés d'un mortier imprimable. Dans cette thèse, des essais simples, rapides et peu coûteux sont mis en place afin qu'une utilisation à l'échelle industrielle soit réalisable. L'influence sur le retrait de ces matériaux est également étudiée. Ainsi, après la réalisation d'une étude bibliographique, les travaux sont divisés en deux grandes parties. Une première partie est dédiée à l'étude des encres binaires (dont le liant contient du ciment et du laitier de haut-fourneau ou du métakaolin) afin de comprendre l'influence découplée de chacune des additions minérales sur le comportement des mortiers imprimables. Une seconde partie est dédiée à l'étude de l'encre ternaire (dont le liant est une combinaison de ciment, de laitier de haut-fourneau et de métakaolin) dans laquelle les deux additions minérales sont combinées pour coupler leurs atouts respectifs et obtenir un mortier imprimable à fort taux de substitution, donc un impact environnemental plus faible. Nous avons choisi de travailler à maniabilité initiale constante pour toute cette étude.

Les encres binaires :

La méthodologie de formulation suivie au laboratoire propose de formuler une encre de référence dont le liant est uniquement composé de ciment. Le dosage optimal en superplastifiant est obtenu via la méthode des coulis (essai au cône de Marsh). La quantité d'agent viscosant est fixée à 0,3% de la masse de liant, sous les recommandations du fournisseur. Enfin, l'essai au pistolet permet d'ajuster la quantité d'eau du mortier jusqu'à le rendre imprimable. Les critères à valider étaient alors : l'extrudabilité du matériau à travers la buse (afin de déterminer la quantité d'eau minimale du mortier), la constructibilité (afin de déterminer la quantité d'eau maximale de la formulation pour que les couches imprimées supportent le poids des couches supérieures) et le temps d'ouvrabilité (un mortier dont le temps d'ouvrabilité est trop court posera des problèmes de pompabilité lors des essais d'impression, tandis qu'un temps d'ouvrabilité trop long du matériau pénalisera l'aspect constructible). Une fois l'encre de référence formulée pour être imprimable au laboratoire, elle est caractérisée à l'état frais. Dans un premier temps, il s'agit d'obtenir une valeur d'étalement cible via l'essai d'étalement à la table à chocs pour permettre le travail à maniabilité initiale constante.

Pour les mortiers à liants binaires, une substitution partielle volumique du ciment est réalisée avec du laitier de haut-fourneau dans un cas et du métakaolin dans un autre. Le dosage optimal de superplastifiant par rapport à la masse de liant est ajusté via l'essai d'écoulement au cône de Marsh. La quantité d'agent viscosant n'est pas modifiée et la quantité d'eau quant à elle est ajustée jusqu'à obtenir la valeur d'étalement cible fixée par le mortier de référence. Les essais montrent que la demande en superplastifiant des mortiers incorporant du LHF est la même que celle du mortier de référence et que la quantité d'eau efficace est moins importante lorsque la quantité de LHF augmente. Les observations inverses sont réalisées pour le métakaolin. Les mortiers en contenant présentent des demandes en eau et en superplastifiant plus élevées que celles du mortier de référence. Cela est d'autant plus vrai que la quantité de MK augmente, à cause de sa grande surface spécifique et la structure en feuillets de ses particules.

L'imprimabilité à l'échelle du laboratoire est ensuite vérifiée à travers l'essai au pistolet et le temps d'ouvrabilité de chaque encre est estimé. Tous les matériaux sont extrudables et constructibles au laboratoire. En comparaison avec le mortier de référence, nous avons observé une réduction du temps d'ouvrabilité à mesure que la quantité de laitier de haut-fourneau d'un mortier augmente, tandis que ce temps est plus long lorsque la quantité de métakaolin augmente.

Les différents mortiers sont ensuite caractérisés à l'état frais grâce aux essais au fall cône et au scissomètre qui permettent d'estimer leur vitesse de structuration. Les résultats obtenus permettent de classer les matériaux selon leur aptitude à être constructible. Ainsi, nous avons observé que pour les mortiers contenant du laitier de haut-fourneau, la vitesse de structuration est plus élevée que celle du mortier de référence, elle-même plus élevée que celle des mortiers contenant du métakaolin. Cela est d'autant plus vrai que la quantité d'addition minérale respective augmente.

Pour l'état durci, le laitier de haut-fourneau augmente la porosité au jeune âge et la taille des pores des matériaux en contenant. L'effet inverse est cependant observé durant les semaines d'hydratation suivantes. Le retrait total est diminué ainsi que le retrait de séchage et cela d'autant plus que la quantité de LHF est importante. Les résistances mécaniques sont peu impactées par l'ajout de laitier de haut-fourneau au liant. La présence de métakaolin augmente la porosité du matériau tout en diminuant la taille des pores. Le retrait est diminué lorsque du MK est incorporé au mélange et les résistances mécaniques sont négativement impactées.

Des essais d'impression à l'échelle 1 sont réalisés dans le second chapitre. Une forme cylindrique est choisie ainsi que des conditions d'impression sévères (une vitesse d'impression rapide et un diamètre du cylindre relativement étroit). Ces essais permettent de classer les mortiers binaires selon leur imprimabilité (reliée dans ce cas au nombre de couches imprimables) et de comparer ce classement à celui obtenu avec l'essai au fall cône. Le partenariat industriel de cette étude impose l'utilisation de matériels de pompage et de malaxage différents de ceux généralement utilisés au laboratoire d'accueil et nécessite l'utilisation d'adjuvants uniquement solides. Cette incorporation d'adjuvants solides dans les mortiers de notre étude permet d'observer des comportements inhabituels des matériaux en cours d'impression. Ces derniers se déforment au fur et à mesure que des couches sont extrudées, menant progressivement à la déformation et à la ruine de l'élément imprimé. Ces observations sont réalisées sur tous les mortiers binaires imprimés à l'échelle 1, peu importe la nature et le taux (y compris 0%) de substitution. Par conséquent, les additions minérales ne peuvent pas être la cause de ce comportement. Les précédentes études menées au laboratoire d'accueil avaient mis en évidence l'efficacité d'autres adjuvants dans la formulation d'encres cimentaires pour l'impression 3D. Des investigations sont donc menées sur l'adjuvantation, permettant de souligner l'impact des adjuvants utilisés jusqu'ici sur le comportement des mortiers à l'état frais. Les résultats obtenus permettent ensuite d'ajuster le type et la quantité d'adjuvants dans la formulation de l'encre ternaire afin d'être parfaitement imprimable.

En parallèle, d'autres essais de caractérisation tels que l'essai de chargement incrémental sur presse, des essais au rhéomètre ou encore l'utilisation du constructimètre développé par la société partenaire sont effectués afin d'essayer de comprendre les phénomènes mis en jeu. Les essais au rhéomètre corroborent notamment le classement des mortiers réalisé lors des essais au fall cône. L'essai de chargement incrémental sur presse permet la distinction de deux zones qui séparent de manière explicite les mortiers imprimables des non imprimables dans des conditions d'impression données. Cependant des analyses rhéologiques plus poussées sont nécessaires.

L'encre ternaire :

Dans cette partie, l'objectif est de développer une encre à faible impact environnemental qui présente un retrait limité et qui soit imprimable à différentes échelles et sur différents matériels. Dans nos travaux, nous optons pour les pourcentages volumiques suivants : 50% de métakaolin, 20% de laitier de haut-fourneau et 30% de ciment. Ces proportions sont choisies sur la base des résultats précédemment obtenus avec les encres binaires. Les observations réalisées lors des essais d'impression à l'échelle 1 permettent également d'adapter l'adjuvantation, menant à la combinaison de deux agents modificateurs de viscosité.

Ici, l'encre ternaire est développée sur la base d'une nouvelle encre cimentaire de référence, par substitution volumique du ciment. La méthodologie de formulation de ce mortier de référence diffère légèrement de celle utilisée pour les encres binaires. Pour l'encre ternaire, nous avons fixé le rapport E/L et ajusté la quantité de superplastifiant pour atteindre la valeur cible d'étalement à la table à chocs. Le mortier ternaire est imprimable à l'échelle laboratoire et présente un temps d'ouvrabilité correct grâce à la combinaison du LHF et du MK. Les mortiers binaires avaient en effet montré que le métakaolin avait tendance à augmenter le temps d'ouvrabilité du matériau tandis que le laitier de haut-fourneau le réduisait à mesure que sa quantité dans le mélange augmentait.

L'encre ternaire présente une vitesse de structuration moins élevée que son mortier de référence ainsi que des performances mécaniques plus faibles pouvant être dues à la substitution partielle de particules réactives de clinker, notamment par le métakaolin. Le retrait du mortier ternaire est fortement diminué par rapport au mortier de référence. La porosité de l'encre ternaire est plus élevée que celle du mortier de référence, cependant ce dernier présente une taille de pores plus élevée que le mortier à liant substitué. Cette faible taille de pores pour l'encre ternaire pourrait limiter la diffusion d'agents agressifs et ainsi améliorer la durabilité de cette encre.

Enfin, l'encre ternaire présente une certaine robustesse face aux changements d'échelle d'impression et de matériel car malgré un ajustement de la quantité d'eau nécessaire menant à des rapports E/Poudre différents, l'encre ternaire est extrudable et constructible donc imprimable à l'échelle 1 et à l'échelle chantier, avec les différents systèmes de pompage et d'impression du laboratoire d'accueil et de l'entreprise partenaire.

Ainsi les objectifs scientifiques et industriel sont atteints avec la réalisation de cette encre cimentaire ternaire à base de ciment, de métakaolin et de laitier de haut-fourneau qui permet d'avoir une réduction significative de l'impact carbone (divisé par environ 2,3) et une réduction du retrait total (divisé environ par 2) et qui est imprimable industriellement.

Perspectives

Au vu des résultats obtenus durant ces travaux de recherche, quelques perspectives peuvent être envisagées.

- Nous avons choisi pour cette étude de substituer partiellement le ciment des mortiers imprimables par du laitier de haut-fourneau et/ou du métakaolin. Nous avons pu évaluer l'influence de ces additions minérales sur le comportement rhéologique des encres cimentaires ainsi que leur impact sur le retrait des mortiers. Il serait intéressant d'évaluer l'influence sur ces mêmes caractéristiques d'autres matériaux tels que les fillers calcaires ou encore les cendres de biomasse. Dans la même optique, l'étude pourrait être complétée par l'incorporation d'adjuvants différents tels que des agents réducteurs de retrait (SRA) ou d'autres types d'agents modificateurs de viscosité (VMA) et superplastifiants (SP).
- Les méthodes de caractérisation simples utilisées dans cette étude ne permettent pas réellement de prédire le comportement de déformation à l'état frais des mortiers lors de leur impression à l'échelle 1. Les essais complémentaires réalisés (rhéomètre, chargement incrémental) n'ont pas permis de comprendre les phénomènes mis en jeu menant à ces déformations. Il serait bon d'approfondir les analyses réalisées au rhéomètre et d'envisager des simulations numériques.
- Une fois l'origine du comportement observé à l'échelle 1 compris et expliqué, il serait intéressant de développer un essai de laboratoire simple qui permette de prédire les éventuels problèmes d'affaissement et de déformation des matériaux au cours d'une impression.
- Des investigations plus poussées sur la définition de valeurs cibles spécifiques (la vitesse de structuration par exemple) aux conditions d'impression (la vitesse d'impression, l'élément à imprimer, etc.) doivent être envisagées afin de pouvoir définir clairement un cahier des charges au laboratoire.
- Enfin, ces travaux pourraient être complétés par une étude approfondie de la durabilité des mortiers imprimables développés, en caractérisant par exemple leur résistance aux agressions chimiques, à la carbonatation ou à la fissuration.

Références bibliographiques

- 3D Natives. (2018a). *Fabrication additive : les applications par secteur*. https://www.3dnatives.com/applications-3d-par-secteur/
- 3D Natives. (2018b). *Technologies d'impression 3D et de fabrication additive 3Dnatives*. https://www.3dnatives.com/technologies-3d/
- Acker, P., & Moranville-Regourd, M. (1991). Physicochemical mechanisms of concrete cracking. *Science of Concrete*, 2(7), 149–183.
- Adjoudj, M., Ezziane, K., Kadri, E. H., Ngo, T. T., & Kaci, A. (2014). Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 70, 549–559. https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.07.111
- Méthodes d'essais des ciments Détermination du retrait et du gonflement NF P15-433, Afnor (1994).
- Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie Partie 3 : détermination de la consistance du mortier frais (avec une table à secousses). NF EN 1015-3, Afnor (2007).
- Sols : reconnaissance et essais Essai scissométrique en laboratoire NF P94-072, Afnor (2015).
- Méthodes d'essai des ciments Partie 1 : détermination des résistances NF-EN 196-1, Afnor (2016).
- Méthodes d'essais des ciments Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité. NF-EN 196-3, Afnor (2017).
- Ahari, R. S., Kemal Erdem, T., & Ramyar, K. (2015). Thixotropy and structural breakdown properties of self consolidating concrete containing various supplementary cementitious materials. *Cement & Concrete Composites*, 59, 26–37. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.009
- Aïtcin, P. C., Neville, A., & Acker, P. (1997). Integrated View of Shrinkage Deformation. *Concrete International*, *19*(9), 35–41. https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal/m/details/id/6 8
- Aïtcin, P. C., Neville, A., & Acker, P. (1998). Les différents types de retrait du béton. *Bulletin Des Laboratoires Des Ponts et Chaussees*, 215, 41–51.
- Aitcin, P., Jolicoeur, C., & Macgregor, J. G. (1994). Superplasticizers: How they Work and Why They Occasionally Don't. *Materials Science, Engineering. Concrete International*, 16, 45–52. https://www.semanticscholar.org/paper/Superplasticizers%3A-How-they-Work-and-Why-They-Don%27t-Aitcin-Jolicoeur/5c6965a4ad82bb6e2f02e1c7eb8b76597016edc5

Alexandre, J., & Sebileau, J. L. (1998). Le laitier de haut-fourneau (Livre C.T.P.L.).

- Ambroise, J., Maximilien, S., & Pera, J. (1994). Properties of Metakaolin blended cements. Advanced Cement Based Materials, 1(4), 161–168. https://doi.org/10.1016/1065-7355(94)90007-8
- Amziane, S., Sonebi, M., & Perrot, A. (2018). On Some Challenges to Design Printed Formwork. *First RILEM Conference on Digital Fabrication with Concrete*. https://pure.qub.ac.uk/en/publications/on-some-challenges-to-design-printed-formwork
- Assaad, J., Khayat, K. H., & Mesbah, H. (2003). Assessment of Thixotropy of Highly Flowable and Self-Consolidating Concrete. *ACI Materials Journal*, *100*(2), 99–107.
- Atiş, C., Bilim, C., Çelik, Ö., & Karahan, O. (2009). Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials*, 23(1), 548–555. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011
- Badogiannis, E., Kakali, G., Dimopoulou, G., Chaniotakis, E., & Tsivilis, S. (2005). Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cement and Concrete Composites*, 27, 197–203. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.007
- Badogiannis, E., Tsivilis, S., Papadakis, V., & Chaniotakis, E. (2002). The effect of metakaolin on concrete properties. *Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, 81–89.
- Bai, J., Wild, S., Ware, J. A., & Sabir, B. B. (2003). Using neural networks to predict workability of concrete incorporating metakaolin and fly ash. *Advances in Engineering Software*, 34, 663–669. https://doi.org/10.1016/S0965-9978(03)00102-9
- Barnes, H. A. (1997). Thixotropy A review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70(1–2), 1–33. https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00004-9
- Barnes, P., & Bensted, J. (2002). Structure and Performance of Cements. In *Structure and Performance of Cements* (Second Edition). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781482295016
- Baroghel-Bouny, V. (1994). Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse, interprétations. Institut Francais des Sciences et Technologies des Transports, de l'Amenagement et des Reseaux (IFSTTAR) 58 Boulevard Lefebvre Paris Cedex 15 F-75732 France. 0726R
- Baroghel-Bouny, V., & Godin, J. (2001). Experimental study on drying shrinkage of ordinary and high-performance cementitious materials. In RILEM Publications SARL (Ed.), *Concrete* Science and Engineering (pp. 13–22). https://www.rilem.net/publication/publication/399?id papier=7341
- Baron, J., & Sauterey, R. (1995). Chapitre 27 : Les retraits de la pa^te de ciment. In *Les bétons hydrauliques : connaissance et pratique* (Presse de l'école N..., pp. 485–501).
- Barroso, B. V., Augusto, E., Filho, F., Valadão, M., Sá, S., Francisco, R., Silva, D. S., & De, M. V. F. (2019). *Bibliometric study on the interest growth regarding 3D concrete printing for Civil Engineering*. 3(6), 1–5.

- Bauer, E., de Sousa, J. G. G., Guimara^esguimara^es, E. A., Gabriel, F., & Silva, S. (2007). Study of the laboratory Vane test on mortars. *Building and Environment*, 42, 86–92. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.08.016
- Baz, B. (2020). Influence of the fresh state properties of 3D printable concrete on the steelconcrete bonding and durability [Ecole Nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai; Université de Balamand]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03229425
- Baz, B., Remond, S., & Aouad, G. (2022). Influence of the mix composition on the thixotropy of 3D printable mortars. *Magazine of Concrete Research*, 74(6), 271–283. https://doi.org/10.1680/JMACR.20.00193
- Belmiloud, N. (2008). *Microrhéomètre sur silicium pour chimie haut débit* [Université Bordeaux 1]. https://www.researchgate.net/publication/30512935_Microrheometre_sur_silicium_pour _chimie_haut_debit
- Benaicha, M., Roguiez, X., Jalbaud, O., Burtschell, Y., & Alaoui, H. (2015). Influence of silica fume and viscosity modifying agent on the mechanical and rheological behavior of self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 84, 103–110. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.061
- Bentur, A. (2003). Terminology and definitions. In A. Bentur (Ed.), Early Age Cracking in Cementitious Systems - Report of RILEM Technical Committee 181-EAS - Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems (pp. 13–15). RILEM Publications SARL. https://doi.org/10.1617/2912143632.002
- Bentz, D. P. (2007). Internal curing of high-performance blended cement mortars. ACI Materials Journal, 34, 408–414.
- Bentz, D. P., Geiker, M. R., & Hansen, K. K. (2001). Shrinkage-reducing admixtures and earlyage desiccation in cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, *31*, 1075– 1085.
- Bester, F. A., van den Heever, M., Kruger, P. J., Zeranka, S., & van Zijl, G. P. A. G. (2019). Benchmark structures for 3D concrete printing. *Innov. Mater. Des. Struct*, 305–319.
- Billberg, P. (2003). Form pressure generated by self-compactinf concrete. *Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, RILEM PRO33 Reykjavik, Iceland*, 271–280.
- Bos, F., Wolfs, R., Ahmed, Z., & Salet, T. (2016). Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing. *Virtual and Physical Prototyping*, 11(3), 209–225. https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1209867
- Boukendakdji, O., Kadri, E. H., & Kenai, S. (2012). Effects of granulated blast furnace slag and superplasticizer type on the fresh properties and compressive strength of selfcompacting concrete. *Cement & Concrete Composites*, *34*, 583–590.
- Bourchy, A. (2018). Relation chaleur d'hydratation du ciment : montée en température et contraintes générées au jeune âge du béton. Université Paris-Est.

- Bready, P., Chabannet, M., & Pera, J. (1989). Microstructural and porosity of metakaolins blended cements. *Materials Research Society Proceedings*, 137, 431–436.
- Brooks, J. J., & Megat Johari, M. A. (2001). Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 23(6), 495–502. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00095-0
- Brumaud, C. (2011). Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire. Université Paris-Est.
- Brumaud, C., Baumann, R., Schmitz, M., Radler, M., & Roussel, N. (2014). Cellulose ethers and yield stress of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 55, 14–21. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.013
- Brumaud, C., Bessaies-Bey, H., Mohler, C., Baumann, R., Schmitz, M., Radler, M., & Roussel, N. (2013). Cellulose ethers and water retention. *Cement and Concrete Research*, 53, 176– 184. https://www.academia.edu/21679378/Cellulose_ethers_and_water_retention
- Bucher, R. (2015). Vers une utilisation rationnelle des métakaolins flash : application aux bétons [Université Paul Sabatier Toulouse III]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01331025
- Buil, M. (1979). Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante. https://trid.trb.org/view/1047105
- Bur, N. (2012). Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons écorespectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable. UdS - INSA - ENGEES.
- Cai, R., He, Z., Tang, S., Wu, T., & Chen, E. (2018). The early hydration of metakaolin blended cements by non-contact impedance measurement. *Cement and Concrete Composites*, 92, 70–81. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.001
- Carneau, P., Mesnil, R., Roussel, N., & Baverel, O. (2020). Additive manufacturing of cantilever-from masonry to concrete 3D printing. *Automation in Construction*, 116. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2020.103184ï
- Casagrande, L., Esposito, L., Menna, C., Asprone, D., & Auticchio, F. (2020). Effect of testing procedures on buildability properties of 3D-printable concrete. *Construction and Building Materials*, 245.
- Cassagnabère, F., Diederich, P., Mouret, M., Esacadeillas, G., & Lachemi, M. (2013). Impact of metakaolin characteristics on the rheological properties of mortar in the fresh state. *Cement and Concrete Composites*, *37*, 95–107.
- Chapelle, J. (1958). *Attaque sulfo-calcique des laitiers et des pouzzolanes* (Imprimerie Centrale...). [Imprimerie Centrale de l'Ortois-Orras].
- Cheikh, K. el, Rémond, S., Khalil, N., & Aouad, G. (2017). Numerical and experimental studies of aggregate blocking in mortar extrusion. *Construction and Building Materials*, 145, 452– 463. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.032

- Chen, W. (2011). *Etude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables* [Ecore Centrale de Lille]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00778621/document
- Chen, W., & Brouwers, A. H. J. H. (2007). The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *J Mater Sci*, 42, 428–443. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0873-2
- Chen W., & Brouwers, H. J. H. (2007). The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. J Mater Sci, 42, 444–464. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10853-006-0874-1.pdf
- Chen, Y., Figueiredo, S. C., Yalçinkaya, Ç., Çopuroğlu, O., Veer, F., & Schlangen, E. (2019). The Effect of Viscosity-Modifying Admixture on the Extrudability of Limestone and Calcined Clay-Based Cementitious Material for Extrusion-Based 3D Concrete Printing. *Materials*, 12(9). https://doi.org/10.3390/MA12091374
- Collepardi, M. (1998). Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 20(2–3), 103–112. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00071-7
- Collins, F., & Sanjayan, J. G. (2000). Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, *30*, 1404–1406.
- Cornac, S., Oms-Multon, C., Escadeillas, G., & de Caro, P. (2006). Influence d'"éco-produits" réducteurs de retrait sur les caractéristiques des mortiers. *Rencontres AUGC*. http://oldgc.iut-nimes.fr/internet/augc/Papiers/047 cor.pdf
- Courard, L., Darimont, A., Schouterden, M., Ferauche, F., Willem, X., & Degeimbre, R. (2003). Durability of mortars modified with metakaolin. *Cement and Concrete Research*, *33*, 1473–1479. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00090-5
- Cyr, M., & Mouret, M. (2003). Rheological Characterization of Superplasticized Cement Pastes Containing Mineral Admixtures: Consequences on Self-Compacting Concrete Design. *American Concrete Institute*, 217, 241–256. https://doi.org/10.14359/12917
- Darquennes, A., Staquet, S., Delplancke-ogletree, M., & Espion, B. (2011). Effect of autogenous deformation on the cracking risk of slag cement concretes. *Cement and Concrete Composites*, 33(3), 368–379. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.12.003
- Daukšys, M., & Klovas, A. (2018). Calculation of plastic viscosity of concrete mixture using the modified empirical formula. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 442*. https://doi.org/10.1088/1757-899X/442/1/012018
- de La Varga, I., Castro, J., Bentz, D., & Weiss, J. (2012). Application of internal curing for mixtures containing high volumes of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 34(9), 1001–1008. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.008
- de LARRARD, F., Bosc, F., Catherine, C., & Deflorenne, F. (1996). La nouvelle méthode des coulis de l'AFREM pour la formulation des bétons à hautes performances. *Bulletin Des Laboratoires Des Ponts et Chaussées*, 202, 61–69.

- de Larrard, F., & Sedran, T. (1999). Une nouvelle approche de la formulation des bétons. Annales Du Bâtiment et Des Travaux Publics, 6, 39–54.
- de Schutter, G. (2017). Thixotropic Effects During Large-scale Concrete Pump Tests on Site. *71st RILEM Annual Week & ICACMS*.
- de Schutter, G., & Feys, D. (2016). View of Pumping of Fresh Concrete: Insights and Challenges. *RILEM Technical Letters*, 76–80. https://letters.rilem.net/index.php/rilem/article/view/15/19
- Dellinghausen, L. M., Gastaldini, A. L. G., Vanzin, F. J., & Veiga, K. K. (2012). Total shrinkage, oxygen permeability, and chloride ion penetration in concrete made with white Portland cement and blast-furnace slag. *Construction and Building Materials*, *37*, 652–659.
- Derabla, R., & Benmalek, M. L. (2014). Characterization of heat-treated self-compacting concrete containing mineral admixtures at early age and in the long term. *Construction and Building Materials*, 66, 787–794. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.029
- Detriche, C. H. (1992). Chapitre 4 : La maitrise de la fissuration précoce : condition de la durabilité des ouvrages. La Durabilité Des Bétons, Presses de l'École Nationale Des Ponts et Chaussées, 107–128.
- Dils, J., Boel, V., & de Schutter, G. (2013). Influence of cement type and mixing pressure on air content, rheology and mechanical properties of UHPC. *Construction and Building Materials*, *41*, 455–463. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.050
- Dinakar, P., Sahoo, P. K., & Sriram, G. (2013). Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 7(3), 215–223. https://doi.org/10.1007/s40069-013-0045-0
- Divet, L., le Roy, R., & van Rompaey, G. (2006). Hydratation des laitiers de haut-fourneau.
- Dron R. (1974). Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline. https://trid.trb.org/view/1075130
- Dupain, R., & Saint-Arroman, J. C. (2009). *Granulats, sols, ciments et bétons, Ecole Française du béton* (Edition Casteilla).
- El-Diadamony, H., Amer, A. A., Sokkary, T. M., & El-Hoseny, S. (2018). Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *HBRC Journal*, *14*(2), 150–158. https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005
- Esnault, V., Labyad, A., Chantin, M., & Toussaint, F. (2018). Experience in online modification of rheology and strength acquisition of 3D printable mortars. In *First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication Digital Concrete 2018* (Vol. 19, pp. 24–38). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9 3/COVER/
- Estellé, P., Michon, C., Lanos, C., & Grossiord, J. L. (2013). *De l'intérêt d'une caractérisation rhéologique empirique et relative*.

- Feng, P., Meng, X., Chen, J.-F., & Ye, L. (2015). Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders. *Construction and Building Materials*, 93, 486–497. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.132
- Fernon, V., Vichot, A., Goanvic, N. L., Colombet, P., Corazza, F., & Costa, U. (1997). Interaction Between Portland Cement Hydrates and Polynapthalene Sulfonates. SP-173: Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. https://doi.org/10.14359/6186
- Ferraris, C. F., & Wittmann, F. H. (1987). Shrinkage mechanisms of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 17(3), 453–464. https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90009-3
- Flynn, R. T., Grisinger, T. J., & Mather, B. (2000). ACI 233R-03 Slag Cement in Concrete and Mortar.
- Frias, M., & Cabrera, J. (2000). Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin±cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30, 561–569.
- Garcia-Boivin, S. (1999). Retrait au jeune age du beton : Developpement d'une methode experimentale et contribution a l'analyse physique du retrait endogène [Etudes et Recherches des LPC]. https://trid.trb.org/view/960738
- Gleize, P. J. P., Cyr, M., & Escadeillas, G. (2007). Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 29, 80–87. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.09.005
- Granju, J.-L., Sarkis, M., Arnaud, M., & Escadeillas, G. (2004). Temps zéro de référence pour les mesures de retraitA relevant origin-time for shrinkage measurements. *Materials and Structures*, 37(7), 449–455. https://doi.org/10.1007/bf02481581
- Güneyisi, E., Gesoğlu, M., & Mermerdaş, K. (2008). Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin. *Materials and Structures*, *41*(5), 937–949. https://doi.org/10.1617/S11527-007-9296-Z/FIGURES/12
- Hamada, D., Sato, T., Yamato, F., & Mizunuma, T. (2000). Development of New Superplasticizer and Its Application to Self-Compacting Concrete. *Special Publication*, 195, 291–304. https://doi.org/10.14359/9918
- Hambach, M., Rutzen, M., & Volkmer, D. (2019). Properties of 3D-Printed Fiber-Reinforced Portland Cement Paste. 3D Concrete Printing Technology, 73–113. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815481-6.00005-1
- Hanehara, S., & Yamada, K. (2008). Rheology and early age properties of cement systems. *Cement* and *Concrete Research*, 38(2), 175–195. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2007.09.006
- Hassan, A. A., Lachemi, M., & Hossain, K. M. A. (2010). Effect of metakaolin on the rheology of self-consolidating concrete. In *RILEM Bookseries - Design, Production and Placement of self-consolidating concrete* (Vol. 1, pp. 103–112). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9664-7_9/COVER

Hewlett, P. C., & Liska, M. (2004). Lea's Chemistry of Cement and Concrete.

- Hot, J. (2013). Influence des polymères de type superplastifiants et agents entraineurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires. Université Paris-Est.
- Houze, C. (2013). Étude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse [Université Paris-Est]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00957552
- Hu, C. (1995a). *Rhéologie des bétons fluides* [Ecole Nationale des Ponts et Chaussées]. https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00523283
- Hu, C. (1995b). *Rhéologie des bétons fluides* [Ecole Nationale des Ponts et Chaussées]. https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00523283
- Hu, X., Shi, Z., Shi, C., Wu, Z., Tong, B., Ou, Z., & de Schutter, G. (2017). Drying shrinkage and cracking resistance of concrete made with ternary cementitious components. *Construction and Building Materials*, 149, 406–415. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.113
- Hua, C. (1995). Analyses et modélisations du retrait d'autodessication de la pâte de ciment durcissante. In *Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées Série ouvrages d'art*. Laboratoire central des ponts et chaussées.
- Huang, H., & Ye, G. (2017). Examining the "time-zero" of autogenous shrinkage in high/ultrahigh performance cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 97, 107–114. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.010
- Ifpeb. (2020). Brief Filière Béton, les messages clés.
- Ivanova, I., & Mechtcherine, V. (2020). Possibilities and challenges of constant shear rate test for evaluation of structural build-up rate of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 130. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.105974
- Jacquemot, F. (2014). Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton. Mines de Douai, Université de Lille 1.
- Jakob, C., Jansen, D., Ukrainczyk, N., Koenders, E., Pott, U., Stephan, D., & Neubauer, J. (2019). Relating Ettringite Formation and Rheological Changes during the Initial Cement Hydration: A Comparative Study Applying XRD Analysis, Rheological Measurements and Modeling. *Materials*, 12(18), 2957. https://doi.org/10.3390/MA12182957
- Janowska-Renkas, E. (2013). The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, *38*, 1204–1210. https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.09.032
- Jaouadi, I. (2008). Étude numérique et expérimentale du retrait endogène de la pâte de ciment au jeune âge [Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne]. https://doi.org/10.5075/EPFL-THESIS-4177
- Jeong, J., Benboudjema, F., & Ramezani, H. (2009). Déformation de retrait de dessiccation des matériaux cimentaires: effet de la microstructure -Approche Cauchy ou approche second gradient ? *AUGC*.

- Jianyong, L., & Yan, Y. (2001). A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, *31*, 1203–1206.
- Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y., & Li, H. (2017). Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Cement and Concrete Composites*, 83, 146–159. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016
- Jönsson, B., Wennerström, H., Nonat, A., & Cabane, B. (2004). Onset of cohesion in cement paste. *Langmuir*, 20(16), 6702–6709. https://doi.org/10.1021/LA0498760/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA0498760N00001.G IF
- Justnes, H., van Gemert, A., Verboven, F., & Sellevold, E. J. (1996). Total and external chemical shrinkage of low w/c ratio cement pastes. *Advances in Cement Research*, 8(31), 121–126. https://doi.org/10.1680/ADCR.1996.8.31.121
- Kaplan, D. (2001). Pompage des bétons (LCPC). www.ifsttar.fr
- Kara, P., Borosnyói, A., & Fenyvesi, O. (2014). Performance of waste glass powder (WGP) supplementary cementitious material (SCM) – Drying shrinkage and early age shrinkage cracking. *Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 6(1), 18–22. https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2014.4
- Karam, R. (2019). Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau [Ecole centrale de Nantes]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03039644
- Kazemian, A., Yuan, X., Cochran, E., & Khoshnevis, B. (2017). Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction* and Building Materials, 145, 639–647. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015
- Khalil, N. (2018). Formulation et caractérisation chimique et rhéologique des mortiers imprimables en 3D à base de mélanges de ciments Portland et sulfoalumineux [Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02900865/document
- Khamel, S. (2021). Performance des mortiers et bétons à base de ciments contenant du métakaolin algérien. Université de Birska.
- Khatib, J. M., & Hibbert, J. J. (2005). Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin. *Construction and Building Materials*, 19, 460–472. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.07.017
- Khatib, J. M., Sabir, B. B., & Wild, S. (1996). Some properties of metakaolin paste and mortar. *Concrete for Environment Enhancement and Protection*.
- Khayat, K. H. (1991). *Repair, Evaluation, Maintenance, and Rehabilitation Research Program. Underwater Repair of Concrete Damaged by Abrasion-Erosion.* https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA245901
- Khayat, K. H. (1995). Effects of antiwashout admixtures on fresh concrete properties. ACI Materials Journal, 92(2), 164–171. https://www.researchgate.net/publication/279655047

- Khayat, K. H., & Mikanovic, N. (2012). Viscosity-enhancing admixtures and the rheology of concrete. In Understanding the Rheology of Concrete (pp. 209–228). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857095282.2.209
- Khayat, K. H., & Yahia, A. (1997). Effect of welan gum-high-range water reducer combinations on rheology of cement grout. *ACI Materials Journal*, *94*(5), 365–372. https://www.researchgate.net/publication/279542729_Effect_of_welan_gum-highrange_water_reducer_combinations_on_rheology_of_cement_grout
- Khoshnevis, B. (2004). Automated construction by contour crafting-related robotics and information technologies. *Automation in Construction*, 13, 5–19. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2003.08.012
- Khoshnevis, B., Hwang, D., Yao, K. T., & Yeh, Z. (2006). Mega-scale fabrication by Contour Crafting. *International Journal of Industrial and Systems Engineering*, 1(3), 301–320. https://doi.org/10.1504/IJISE.2006.009791
- Khoury, E. (2018). *Maîtrise de l'eau efficace dans les bétons de granulats recyclés* [Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02899810/document
- Kinuthia, J. M., Wild, S., Sabir, B. B., & Bai, J. (2000). Self-compensating autogenous shrinkage in Portland cement—metakaolin—fly ash pastes. *Advances in Cement Research*, 12(1), 35–43. https://doi.org/10.1680/ADCR.2000.12.1.35
- Kocak, Y. (2020). Effects of metakaolin on the hydration development of Portland –composite cement. *Journal of Building Engineering*, *31*, 1–9.
- Kovler, K. (2007). Effect of internal curing on autogenous deformation. In K. Kovler & O. M. Jensen (Eds.), *Internal Curing of Concrete* (RILEM). RILEM publications.
- Lagier, F., & Kurtis, K. E. (2007). Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1411–1417. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2007.07.002
- Lange, A., Hirata, T., & Plank, J. (2012). The Role of Non-Adsorbed PCE Molecules in Cement Dispersion: Experimental Evidence for a New Dispersion Mechanism. Special Publication, 288(288 SP), 1–15. https://doi.org/10.14359/51684246
- le Chatelier, H. (1904). Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. *Dunod, Paris*, 163–167.
- le Cornec, D. (2019). Étude de la structure des laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux et de leur réactivité à l'eau en milieu basique [Sorbone Université]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03407929/document
- Lediga, R., & Kruger, D. (2017). Optimizing Concrete Mix Design for Application in 3D Printing Technology for the Construction Industry. *Solid State Phenomena*, 263, 24–29. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/SSP.263.24

- Lee, K. M., Lee, H. K., Lee, S. H., & Kim, G. Y. (2006). Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 36(7), 1279– 1285. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.01.005
- Lefevre, G. (2015). *L'impression 3D stéréolithographie (SLA)*. A3DM Additive Manufacturing. https://www.a3dm-magazine.fr/news/fabrication-additive-polymeres/limpression-3d-stereolithographie-sla
- Li, C. Z., Feng, N. Q., Li, Y. de, & Chen, R. J. (2005). Effects of polyethlene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 867–873. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.04.031
- Li, G., & Zhao, X. (2003). Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Cement & Concrete Composites*, 25, 293–299. www.elsevier.com/locate/cemconcomp
- Li, Z., & Ding, Z. (2003). Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research*, 33, 579–584.
- Link, J., Sowoidnich, T., Pfitzner, C., Gil-Diaz, T., Heberling, F., Lützenkirchen, J., Schäfer, T., Ludwig, H. M., & Haist, M. (2020). The Influences of Cement Hydration and Temperature on the Thixotropy of Cement Paste. *Materials*, 13(8). https://doi.org/10.3390/MA13081853
- Lootens, D., Jousset, P., Martinie, L., Roussel, N., & Flatt, R. J. (2009). Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cement and Concrete Research*, *39*, 401–408. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.012
- Loukili, A., Chopin, D., Khelidj, A., & le Touzo, J.-Y. (2000). A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at an early age considering temperature history. *Cement and Concrete Research*, *30*, 915–922.
- Lu, B., Weng, Y., Li, M., Qian, Y., Leong, K. F., Tan, M. J., & Qian, S. (2019). A systematical review of 3D printable cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 207, 477–490. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144
- Lura, P., & Jensen, O. M. (2005). Volumetric Measurement in Water Bath An Inappropriate Method to Measure Autogenous Strain of Cement Paste. https://trid.trb.org/view/778635
- Lura, P., van Breugel, K., & Maruyama, I. (2001). Effect of curing temperature and type of cement on early-age shrinkage of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 31(12), 1867–1872. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00601-9
- Ma, G., Li, Z., & Wang, L. (2018). Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. *Construction and Building Materials*, 162, 613–627. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051
- Ma, G., & Wang, L. (2017). A critical review of preparation design and workability measurement of concrete material for largescale 3D printing. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 12, 382–400. https://doi.org/10.1007/S11709-017-0430-X

- Malagavelli, V., Angadi, S., Prasad, J. S. R. S. R., & Joshi, S. (2018). Influence of Metakaolin in Concrete as Partial Replacement of Cement. *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET, 9*(7), 105–111.
- Marchon, D., Kawashima, S., Bessaies-Bey, H., Mantellato, S., & Ng, S. (2018). Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*, 112, 96–110. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.05.014
- Megat Johari, M. A., Brooks, J. J., Kabir, S., & Rivard, P. (2011). Influence of supplementary cementitious materials on engineering properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials*, 25, 2639–2648. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.013
- Metha, P. K. (1986). Concrete structures, properties, and materials (Prentice-Hall).
- Miao, C.-W., Tian, Q., Sun, W., & Liu, J.-P. (2007). Water consumption of the early-age paste and the determination of "time-zero" of self-desiccation shrinkage. *Cement and Concrete Research*, 37, 1496–1501. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.005
- Moelich, G. M., van Rensburg, J. J. J., Kruger, J., & Combrinck, R. (2022). The environment's effect on the interlayer bond strength of 3D printed concrete. In R. Buswell (Ed.), *DC* 2022, *RILEM Bookseries* 37 (pp. 222–227).
- Monge, J. (2008). Fissuration des mortiers en couches minces Effet de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation.
- Moulin, E., Blanc, P., & Sorrentino, D. (2001). Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 23, 463–469. www.elsevier.com/locate/cemconcomp
- Murat, M. (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cement and Concrete Research*, *13*(2), 259–266. https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90109-6
- Nägele, E. (1985). The zeta-potential of cement. *Cement and Concrete Research*, 15(3), 453–462. https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90118-8
- Naik, T. R., & Ramme, B. W. (1987). Determination of the water content of concrete by the microwave method. *Cement and Concrete Research*, 17(6), 927–938. https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90081-0
- Nehdi, M., Mindess, S., & Aïtcin, P. C. (1998). Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles. *Cement and Concrete Research*, 28(5), 687–697.
- Nerella, V. N. (2016). 3D-Printing technology for on-site construction. *Concrete Plant International*, 42(4), 36–39.
- Nerella, V. N., Krause, M., & Mechtcherine, V. (2020). Direct printing test for buildability of 3D-printable concrete considering economic viability. *Automation in Construction*, 109, 102986. https://doi.org/10.1016/J.AUTCON.2019.102986

- Nerella, V. N., & Mechtcherine, V. (2019). Studying the Printability of Fresh Concrete for Formwork-Free Concrete Onsite 3D Printing Technology (CONPrint3D). 3D Concrete Printing Technology, 333–347. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815481-6.00016-6
- Nespor, B., Bohac, M., & Nejedlik, M. (2021). Development of rapid set mortar for additive manufacturing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1205*. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1205/1/012010
- Ngo, T. T., Kadri, E. H., Cussigh, F., & Bennacer, R. (2011). Measurement and modeling of fresh concrete viscous constant to predict pumping pressures. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 38(8), 944–956. https://doi.org/10.1139/L11-058/ASSET/IMAGES/LARGE/L11-058F11.JPEG
- Nguyen, V. H. (2007). Comportement rhéologique et écoulement au cône de Marsh des coulis cimentaires [Université de Cergy-Pontoise]. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22921.95844
- Nguyen, V.-H., Remond, S., & Gallias, J.-L. (2011). Influence of cement grouts composition on the rheological behaviour. *Cement and Concrete Research*, 41, 292–300. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.015
- Nguyen Viet-Hung. (2007). Comportement rhéologique et écoulement au cône de Marsh des coulis cimentaires.
- Nkinamubanzi, P. C., Mantellato, S., & Flatt, R. J. (2016). Superplasticizers in practice. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 353–377. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00016-3
- Oliveira, L. A. P., Jalali, S., Fernandes, J. M., & Torres, E. (2005). L'emploi de métakaolin dans la production de béton écologiquement efficace. *Materials and Structures*, *38*(3), 403–410. https://doi.org/10.1007/BF02479308
- Ollivier, J.-P., & Torrenti, J.-M. (2008). La structure poreuse des béton et les propriétés de transfert. In *La durabilité des bétons bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement* (Presses de l'École ..., pp. 51–133). https://www.researchgate.net/publication/290158099
- Omran, A. F., Naji, S., & Khayat, K. H. (2011). Portable Vane Test to Assess Structural Buildup at Rest of Self-Consolidating. *ACI Materials Journal*, 628–637.
- Osborne, G. J. (1989). Carbonation and Permeability of Blastfurnace Slag Cement Concretes From Field Structures. *American Concrete Institute*, *114*, 1209–1238. https://doi.org/10.14359/2599
- Ovarlez, G., & Roussel, N. (2006). A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork. *Materials and Structures*, *39*, 269–279. https://doi.org/10.1617/s11527-005-9052-1
- Ozbay, E., Erdemir, M., & Durmus, H. I. (2016). Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties A review. *Construction and Building Materials*, *105*, 423–434.

- Palacios, M., & Flatt, R. J. (2016). Working mechanism of viscosity-modifying admixtures. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 415–432. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00020-5
- Panda, B., Jen Tan, M., Gibson, I., & Kai Chua, C. (2016). The disruptive evolution of 3D printing. Proc. of the 2nd Intl. Conf. on Progress in Additive Manufacturing, Research Publishing, Singapore, 152–157.
- Panda, B., Lim, J. H., & Tan, M. J. (2019). Mechanical properties and deformation behaviour of early age concrete in the context of digital construction. *Composites Part B: Engineering*, 165(February), 563–571. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.040
- Panda, B., Paul, C., Ahamed, N., Mohamed, N., Wei, Y., Tay, D., & Tan, M. J. (2017). Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar. *Measurement*, 113, 108–116. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.08.051
- Panda, B., Singh, B., Unluer, C., & Tan, M. J. (2019). Synthesis and characterization of onepart geopolymers for extrusion based 3D concrete printing. *Journal of Cleaner Production*, 220, 610–619. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.185
- Panda, B., & Tan, M. J. (2018a). Experimental study on mix proportion and fresh properties of fly ash based geopolymer for 3D concrete printing. *Ceramics International*, 44, 10258– 10265.
- Panda, B., & Tan, M. J. (2018b). Experimental study on mix proportion and fresh properties of fly ash based geopolymer for 3D concrete printing. *Ceramics International*, 44(9), 10258– 10265. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.03.031
- Panda, B., Unluer, C., & Tan, M. J. (2018). Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing. *Cement and Concrete Composites*, 94, 307–314. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.002
- Papachristoforou, M., Mitsopoulos, V., & Stefanidou, M. (2018). Evaluation of workability parameters in 3D printing concrete. *Procedia Structural Integrity*, 10, 155–162. https://doi.org/10.1016/J.PROSTR.2018.09.023
- Papelis, C., Um, W., Russell, C. E., & Chapman, J. B. (2003). Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 215, 221–239. www.elsevier.com/locate/colsurfa
- Park, C. K., Noh, M. H., & Park, T. H. (2005). Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cement and Concrete Research*, 35, 842–849. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.002
- Paul, S. C., Tay, Y. W. D., Panda, B., & Tan, M. J. (2017). Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 18, 311–319. https://doi.org/10.1016/J.ACME.2017.02.008
- Pegna, J. (1997). Exploratory investigation of solid freeform construction. Automation in Construction, 5(5), 427–437. https://doi.org/10.1016/S0926-5805(96)00166-5

- Perlot, C., & Rougeau, P. (2007). Intérêt des métakaolins dans les bétons. In *Les Editions du CERIB*.
- Perrot, A., Amziane, S., Pierre, A., Rangeard, D., & Sonebi, M. (2019). *Impression 3D du béton État de l'art et challenges de la révolution de la construction digitale* (ISTE Editions, Ed.).
- Perrot, A., Pierre, A., Vitaloni, S., & Picandet, V. (2015). Prediction of lateral form pressure exerted by concrete at low casting rates. *Materials and Structures*, 48, 2315–2322. https://doi.org/10.1617/s11527-014-0313-8
- Perrot, A., Rangeard, D., Mélinge, Y., Estellé, P., & Lanos, C. (2009). Extrusion criterion for firm cement-based materials. *Applied Rheology*, 19(5), 53042–1. https://doi.org/10.3933/APPLRHEOL-19-53042/MACHINEREADABLECITATION/RIS
- Perrot, A., Rangeard, D., & Pierre, A. (2016). Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*, 49(4), 1213–1220. https://doi.org/10.1617/S11527-015-0571-0/FIGURES/5
- Philippe, G. (2022). *Projet Viliaprint : les 5 maisons imprimées en 3D inaugurées à Reims*. 3Dnatives. https://www.3dnatives.com/viliaprint-inauguration-maisons-030620223/
- Powers, T. C. (1958). Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. Journal of the American Ceramic Society, 41, 1–6. https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1958.TB13494.X
- Powers, T. C. (1968). *The Properties of Fresh Concrete*. John Wiley & Sons, Inc. https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx? ReferenceID=1826284
- Prakash, N., & Santhanam, M. (2006). A study of the interaction between viscosity modifying agent and high range water reducer in self compacting concrete. In *Measuring, Monitoring* and Modeling Concrete Properties (Springer, pp. 449–454). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5104-3_54
- Prince, W., Edwards-Lajnef, M., & Aïtcin, P. C. (2002). Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 79–85. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00632-9
- Rahman, M. K., Baluch, M. H., & Malik, M. A. (2014). Thixotropic behavior of self compacting concrete with different mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, 50, 710–717. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.025
- Rahul, A. v, Santhanam, M., Meena, H., & Ghani, Z. (2018). 3D printable concrete: Mixture design and test methods. *Cement and Concrete Composites*, 97, 13–23. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.014
- Rajasekhar, K., & Spandana, K. (2015). Partial Replacement of Metakaoline in Cement Concrete. *IJSRSET*, 1(4).

- Ramachandran, V. S., Malhotra, V. M., Jolicoeur, C., & Spiratos, N. (1998). *Superplasticizers : properties and applications in concrete*. https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/676542
- Reiter, L., Wangler, T., Anton, A., & Flatt, R. J. (2020). Setting on demand for digital concrete Principles, measurements, chemistry, validation. *Cement and Concrete Research*, *132*. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106047
- Rikioui, T., Tafraoui, A., Lebaili, S., & Mekkaoui, A. (2011). Emploi du métakaolin de la région sud ouest d'Algérie dans la formulation du béton économique. *XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen.*
- Rojo-López, G., González-Fonteboa, B., Martínez-Abella, F., & González-Taboada, I. (2022). Rheology, durability, and mechanical performance of sustainable self-compacting concrete with metakaolin and limestone filler. *Case Studies in Construction Materials*, 17, 1–18. https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2022.E01143
- Roussel, N. (2006a). A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research, 36.* https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.025
- Roussel, N. (2006b). Correlation between Yield Stress and Slump: Comparison between Numerical Simulations and Concrete Rheometers Results. *Materials and Structures*, 39(4), 501–509. https://doi.org/10.1617/S11527-005-9035-2
- Roussel, N. (2006c). A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*, *36*(10), 1797–1806. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2006.05.025
- Roussel, N. (2012). Understanding the Rheology of Concrete. In Understanding the Rheology of Concrete. https://doi.org/10.1533/9780857095282
- Roussel, N., & Cussigh, F. (2007). Distinct-layer casting of SCC: The mechanical consequences of thixotropy. *Cement and Concrete Research*, *38*, 624–632. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.023
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S., & Brumaud, C. (2012). The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42, 148–157. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004
- Saak, A. W., Jennings, H. M., & Shah, S. P. (2004). A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow. *Cement and Concrete Research*, 34, 363–371. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.005
- Saito, K., Kinoshita, M., Umehara, H., & Yoshida, R. (2010). Properties of Low-Shrinkage, High-Strength SCC Using Shrinkage-Reducing Admixture, Blast Furnace Slag and limestone aggregates. *RILEM Bookseries*, 1, 283–293. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9664-7
- Salman, N. M., Ma, G., Ijaz, N., & Wang, L. (2021). Importance and potential of cellulosic materials and derivatives in extrusion-based 3D concrete printing (3DCP): Prospects and challenges. *Construction and Building Materials*, 291, 1–24.

- San Nicolas, R. (2011). Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flas [Université Paul Sabatier]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00756481
- Sant, G., Rajabipour, F., Lura, P., & Weiss, J. (2006). Examining time-zero and early age expansion in pastes containing shrinkage reducing admixtures. *Proceedings of the RILEM International Symposium, September*.
- Saric-Coric, M., Khayat, K. H., & Tagnit-Hamou, A. (2003). Performance characteristics of cement grouts made with various combinations of high-range water reducer and cellulosebased viscosity modifier. *Cement and Concrete Research*, 33, 1999–2008. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00214-X
- Sharman, J. (2013). Mode d'action des agents viscosants dans les pâtes de ciment et les pâtes de carbonate de calcium [Université de Sherbrooke]. https://core.ac.uk/download/pdf/51339453.pdf
- Siddique, R., & Klaus, J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43, 392–400.
- Singh, M., & Garg, M. (2006). Reactive pozzolana from Indian clays their use in cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 36(10), 1903–1907. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.12.002
- Sivasundaram, V., Carette, G. G., & Malhotra, V. M. (1989). Properties of Concrete Incorporating Low Quantity of Cement and High Volumes of Low-Calcium Fly Ash. *American Concrete Institute*, 114, 45–72. https://doi.org/10.14359/1847
- Sivasundaram, V., & Malhotra, V. M. (1992). Properties of Concrete Incorporating Low Quantity of Cement and High Volumes of Ground Granulated Slag. *Materials Journal*, 89(6), 554–563. https://doi.org/10.14359/4027
- Snoeck, D., Jensen, O. M., & de Belie, N. (2015). The influence of superabsorbent polymers on the autogenous shrinkage properties of cement pastes with supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 74, 59–67. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.020
- Sonebi, M. (2006). Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash. *Cement and Concrete Research*, 36, 1609–1618.
 https://www.academia.edu/23553400/Rheological_properties_of_grouts_with_viscosity_modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash
- Song, S., Sohn, D., Jennings, H. M., & Mason, T. O. (2000). Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Science*, *35*, 249–257.
- Souayfan, F. (2021). *Coulis alcali-activés pour des travaux souterrains: structuration au jeune âge et à long terme et identification des phases formées*. Ecole centrale de Nantes.
- Souchu, P. (2010). *Information normative : le point sur les métakaolins*. Stec Lerm, Dossiers Techniques. http://doc.lerm.fr/information-normative-le-point-sur-les-metakaolins/

- Subramaniam, K. v, & Wang, X. (2010). An investigation of microstructure evolution in cement paste through setting using ultrasonic and rheological measurements. *Cement and Concrete Research*, 40, 33–44. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.018
- Suiker, A. S. J., Wolfs, R. J. M., Lucas, S. M., & Salet, T. A. M. (2020). Elastic buckling and plastic collapse during 3D concrete printing. *Cement and Concrete Research*, 135. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106016
- Suntharalingam, S., & Takahashi, Y. (2020). Experimental study on autogenous shrinkage behaviors of different Portland blast furnace slag cements. *Construction and Building Materials*, 230, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116980
- Swenson, E. G., & Sereda, P. J. (1968). Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement. *Journal of Applied Chemistry*, *18*(4), 111–117.
- Taleb, M., Bulteel, D., Betrancourt, D., Roudet, F., Rémond, S., & Chicot, D. (2022). Interfacial weakness criterion by indentation in 3D printed concrete. 3D PRINTING AND ADDITIVE MANUFACTURING. https://doi.org/10.1089/3dp.2021.0128
- Tang, X., Cai, Y., Wen, J., & Huang, G. (2014). Correlation between slump flow and rheological parameters of compound pastes with high volume of ground slag. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 42(5), 648–652. https://doi.org/10.7521/J.ISSN.0454-5648.2014.05.15
- Tattersall, G. H. (1991). Workability and Quality Control of Concrete. *Workability and Quality Control of Concrete*. https://doi.org/10.1201/9781482267006
- Tay, Y. W. D., Qian, Y., & Tan, M. J. (2019). Printability region for 3D concrete printing using slump and slump flow test. *Composites Part B: Engineering*, 174. https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.106968
- Taylor, H. F. W. (1990). Cement chemistry (London: Academic Pr;, Issue 04). Scientific Research Publishing, Inc,. https://doi.org/10.4236/OJMSI.2017.54014
- Tazawa, E. (1992). Autogenous shrinkage of cement paste with condensed silica fume. Proceedings, 4th CANMET/ACI Internatinal Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 875–894.
- Tazawa, E. ichi, & Miyazawa, S. (1995a). Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(2), 281–287. https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00010-0
- Tazawa, E., & Miyazawa, S. (1995b). Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(2), 281–287.
- Ting, L., Qiang, W., & Shiyu, Z. (2019). Effects of ultra-fine ground granulated blast-furnace slag on initial setting time, fluidity and rheological properties of cement pastes. *Powder Technology*, 345, 54–63. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.094
- Uchikawa, H., Ogawa, K., & Uchida, S. (1985). Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 15(4), 561–572. https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90053-5

- Ugwu, O. O., Tarzomon, T. T., & Atom, G. (2018). Cement Replacement for Sustainable Concrete: An Overview. *International Journal of Innovative Research and Development*, 7(5). https://doi.org/10.24940/IJIRD/2018/V7/I5/MAY18077
- Uno, P. J. (1998). Plastic Shrinkage Cracking and Evaporation Formulas. ACI Materials Journal, 95(4), 365–375. https://www.researchgate.net/publication/260209439
- Valcuende, M., Benito, F., Parra, C., & Minano, I. (2015). Shrinkage of self-compacting concrete made with blast furnace slag as fine aggregate. *Construction and Building Materials*, 76, 1–9.
- van Rompaey, G. (2006). *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température, à temps court, sans ajout chloruré* [Université Libre de Bruxelles]. https://difusion.ulb.ac.be/vufind/Record/ULB-DIPOT:oai:dipot.ulb.ac.be:2013/210780/Details
- Vernet, C., Demoulian, E., Gourdin, P., & Hawthorn, F. (1980). *Cinétique de l'hydratation des ciments au laitier*.
- Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., & Petit, J. C. (2001). Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1), 58–65. https://doi.org/10.1006/JCIS.2001.7897
- Voigt, T., Mbele, J.-J., Wang, K., & Shah, S. P. (2010). Using Fly Ash, Clay, and Fibers for Simultaneous Improvement of Concrete Green Strength and Consolidatability for Slip-Form Pavement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 196–206. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2010)22:2(196)
- Vu, D. D., Stroeven, P., & Bui, V. B. (2001). Strength and durability aspects of calcined kaolinblended Portland cement mortar and concrete. *Cement and Concrete Composites*, 23, 471– 478. www.elsevier.com/locate/cemconcomp
- Wallevik, O. H. (1983a). Description of Fresh Concrete Properties by Use of Two-point Workability Test Instrument.
- Wallevik, O. H. (1983b). Use of Rheology to Develop and Optimize Self Compacting Concrete.
- Wangler, T., Lloret, E., Reiter, L., Hack, N., Gramazio, F., Kohler, M., Bernhard, M., Dillenburger, B., Buchli, J., Roussel, N., & Flatt, R. (2016). Digital Concrete: Opportunities and Challenges. *RILEM Technical Letters*, 1, 67–75. https://doi.org/10.21809/RILEMTECHLETT.2016.16
- Wei, Y., Hansen, W., Biernacki, J. J., & Schlangen, E. (2011). Unified shrinkage model for concrete from autogenous shrinkage test on paste with and without ground-granulated blast-furnace slag. ACI Materials Journal, 108(1), 13–20. https://doi.org/10.14359/51664211
- Weiss, J. (2003). Experimental determination of the "Time Zero", t0 ("Maturity-Zero", M0). In
 A. Bentur (Ed.), *Early Age Cracking in Cementitious Systems Report of RILEM Technical Committee 181-EAS Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems* (pp. 195–206). RILEM Publications SARL. https://doi.org/10.1617/2912143632.019

- Weller, C., Kleer, R., & Piller, F. T. (2015). Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *Int. J. Production Economics*, 164, 43–56. https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2015.02.020
- Wild, S., Khatib, J. M., & Roose, L. J. (1998a). Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of Portland cement—metakaolin pastes. *Advanced Cement Research*, 10(3), 109–119. https://doi.org/10.1680/ADCR.1998.10.3.109
- Wild, S., Khatib, J. M., & Roose, L. J. (1998b). Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of Portland cement-metakaolin pastes. *Advances in Cement Research*, 10(3), 109–119. https://doi.org/10.1680/adcr.1998.10.3.109
- Wimpenny, D. E., Ellis, C., Reeves, C. M., & Higgins, D. D. (1989). Development of Strength and Elastic Properties in Slag Cement Concretes Under Low Temperature Curing Conditions. *American Concrete Institute*, 114, 1283–1306. https://doi.org/10.14359/2602
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement* and Concrete Composites, 29(4), 251–262. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2006.12.006
- Wittmann, F. H. (1976). On the action of capillary pressure in fresh concrete. *Cement and Concrete Research*, 6(1), 49–56.
- Wolfs, R. (2015). 3D printing of concrete structures. Eindhoven University of Technology.
- Wolfs, R. J. M., Bos, F. P., & Salet, T. A. M. (2019). Hardened properties of 3D printed concrete: The influence of process parameters on interlayer adhesion. *Cement and Concrete Research*, 119, 132–140. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.017
- Wu, P., Wang, J., & Wang, X. (2016). A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry. *Automation in Construction*, 68, 21–31. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2016.04.005
- Wyrzykowski, M., & Lura, P. (2014). Reduction of autogenous shrinkage in OPC and BFSC pastes with internal curing. In M. Quattrone & V. M. John (Eds.), XIII International Conference on Durability of Building Materials and Components (Issue 1, pp. 1010–1017).
- Xi, W. Y., & Jennings H.M. (1992). Relationships between microstructure and creep and shrinkage of cement paste. *Material Science of Concrete*, *3*, 37–69.
- Yammine, J. (2007). Rhéologie des bétons fluides à hautes performances : relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimie et propriétés mécaniques [École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00482782
- Yan, P., & Chen, Z. (2014). Autogenous shrinkage of fly ash with different water-binder ratios. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 42(5), 585–589.

- Yang, M., Neubauer, C. M., & Jennings, H. M. (1997). Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste. *Advanced Cement Based Materials*, 5(1), 1–7. https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)90009-2
- Yun, K.-K., Choi, S.-Y., & Yeon, J. H. (2015). Effects of admixtures on the rheological properties of high-performance wet-mix shotcrete mixtures. *Construction and Building Materials*, 78, 194–202. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.117
- Zadeh, P. M., Saghravani, S. F., & Asadollahfardi, G. (2019). Mechanical and durability properties of concrete containing zeolite mixed with metakaolin and micro-nano bubbles of water. *Structural Concrete*, 20(2), 786–797. https://doi.org/10.1002/SUCO.201800030
- Zeljkovic, M. (2009). *Metakaolin effects on concrete durability* [Université de Toronto]. https://central.bac-lac.gc.ca/.item?id=TC-OTU-19013&op=pdf&app=Library&is thesis=1&oclc number=1032906002
- Zhang, W., Hama, Y., & Na, S. H. (2015). Drying shrinkage and microstructure characteristics of mortar incorporating ground granulated blast furnace slag and shrinkage reducing admixture. *Construction and Building Materials*, 93, 267–277. https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.05.103
- Zhao, Y., Gong, J., & Zhao, S. (2017). Experimental study on shrinkage of HPC containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Construction and Building Materials*, 155, 145–153.
- Zingg, L. (2013). *Influence de la porosité et du degré d'humidité interne sur le comportement triaxial du béton* [Université de Grenoble]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01201587

Annexes

Annexe A : Fiche technique du ciment

Ciment Hautes Performances



Ce ciment est produit dans notre usine de Rochefort-sur-Nenon (39). Toutes les cimenteries du groupe EQIOM ont reçu les certificats ISO 9001 et ISO 14001.

Définition

- Le ciment CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF est composé de :
- 95 % à 100 % de clinker
- 0 à 5 % de constituants secondaires.

La présence d'une faible quantité de sulfate de calcium assure la régularité de la prise.

Conditionnement

Disponible en sac de 25 kg, par palette houssée de 1,6 tonne (64 sacs par palette, 8 couches de 8 sacs).

Domaines d'utilisation

En maconnerie générale, le ciment CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF est essentiellement préconisé pour tous travaux nécessitant des résistances élevées. Ce ciment est aussi utilisé par temps froid et pour des décoffrages rapides. Il est également adapté en milieux agressifs.

Avantages produit

- Développe des résistances mécaniques élevées à 28 jours
- Développe aussi des résistances mécaniques élevées aux jeunes âges, ce qui permet un décoffrage rapide et de travailler par temps froid (température > 5° C).
- · Adapté en milieux faiblement agressifs : Applications possibles en bord de mer, en milieux montagneux et en milieux chimiques faiblement agressif

Caractéristiques physiques et mécaniques garanties

- Début de prise à 20°C mesuré sur pâte pure ≥ 45 mi Stabilité mesurée sur pâte pure ≤ 10 mm selon la norme NF EN 196-3
- · Résistances mécaniques à la compression déterminées sur mortier normalisé, conformément à la norme NF EN 196-1.

Résis	tance à la compress (valeurs limite	ion sur mortier en MPa s inférieures)
Résistance à court terme		Résistance courante
2 jours	7 jours	28 jours
18,0		50.0

Caractéristiques chimiques garanties Teneur en Cl ≤ 0,10 %

Teneur en SO₁ ≤ 3,0 %

Emplois particuliers

Caractéristiques comp	lémentaires nécessaires
Bétons précontraints par pré ou post-tension	CP (norme NF P 15-318) margue NF
Environnements agressifs	PM (norme NF P 15-317)
CP2 - Cmemp & tensor en suffures limitée s PM - Croent pour travaux à la mer	oour behan precontraint \$1 < 0,2 %

EGIOM

0, avenue de l'Arche 92419 Courbevoie Cedex

www.eqlom.com www.guldedumae in I II

Direction des ventes Atlantique T 02 51 73 78 70 **Direction des ventes Est** T 03 90 29 55 40

Direction des ventes Nord

T 01 41 06 11 38

Précautions d'emploi

Ce ciment ne convient pas pour les travaux en milieux fortement agressifs.

Recommandations spécifiques et générales

- Ne pas maconner à une température < 5°C
- Utiliser des granulats propres, exempts de matières organiques · Respecter les dosages et les règles de l'art pour la mise en
- oeuvre · Viser un rapport Eau/Ciment de préférence le plus faible possible, compatible avec une bonne rhéologie du béton frais
- · Utiliser des adjuvants normalisés et vérifier leur compatibilité avec le ciment
- · Eviter une dessiccation précoce par temps chaud ou venteux en réalisant une cure du béton (eau pulvérisée, bâche humide, produit de cure...)
- · Adapter la vibration du béton à sa consistance pour obtenir une compacité optimale sans ségrégation
- · Eviter tout contact avec la peau et les yeux. Utiliser des équipements adaptés : gants, chaussures imperméables, lunettes...

EGIOM ne peut être tenu responsable d'une mauvaire application ou interprétation des informations continues dans le présent document. Se reporter aux DTU correspondants et au guide du maçon EQIOM. En cas de guestion ne pas hésiter à nous consulter.



Sac manipulable sans se déchirer après

- 2h de pluie ou 12h sur sol humide Moins de pertes sur chantier
- Plus de productivité pour vos équipes



Annexe B : Fiche technique du laitier de hautfourneau

Fiche Technique Produit d'Ecocem

LAITIER GRANULE DE HAUT-FOURNEAU MOULU CE



1. DEFINITION

Ecocem, le laitier granulé de haut fourneau moulu CE produit par ECOCEM France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne **NF EN 15167-1**, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité. Le certificat CE de constance des performances 1164-CPR-LGM001, a été renouvelé le 10 Janvier 2017, par le CERIB, organisme notifié n°1164.

Ecocem est un laitier moulu de classe A, suivant les distinctions faites dans la norme NF EN 206/CN, classe confirmée, en date du 28 Juin 2013, par le CERIB.

2. FABRICATION

Ecocem est produit par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau. Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos sur Mer, au moyen de granulateur de nouvelle génération (INBA®). Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90% (mesure par diffraction de rayons X).

Ecocem est livré en vrac.

3. COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

CaO	42,9	Fe ₂ O ₃	0,7	Na ₂ O	0,28
SiO ₂	38,0	TiO ₂	0,7	K20	0,35
Al ₂ O ₃	10,8	SO ₃	0,1	Na ₂ O éq.	0,51
MgO	6,6	S2-	0,7	Cl	0,01

Module chimique (CaO+MgO)/SiO2: > 1,25 (≥1,2: classe A selon NF EN 206-1/CN)

4. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES (valeurs indicatives représentatives)

FORM	ULATION	Ré Comj	ésistances en Indice d'activité Tempression (MPa)		Indice d'activité		Temps de	
Ecocem	Ciment référence	7 jrs	28 jrs	90 jrs	7 jrs	28 jrs	90 jrs	(min)
0%	100%	46	58	62		. 76		143
50%	50%	32	56	69	69%	97%	111%	174
Limites de la Norme produit NF EN 15167-1			≥ 45%	≥ 70%	+	< 2 × Tps Ciment		
Limites Classe A selon Norme NF EN 206/CN			≥ 65%	≥ 85%		5 9 .5		

5. AUTRES CARACTERISTIQUES

Surface spécifique Blaine : 4450 ± 250 cm ² /g		Indice [CIE L*ab] avec CR410 :		$L^* = 89,5 \pm 2$
≥ 2750 cm2/g : NF EN 15167-1		Perte au feu	(950°C):	< 1,5%
≥ 4200 cm2/g : classe A selon NF EN .	206/CN	Humidité	(100°C):	< 0,5%
Passant à 32 µm :	≥ 95%	Masse volumiq	ue (g/cm³) :	2,90 ± 0,03
Diamètre médian indicatif (d50) :	11µm	Densité appare	ente :	$0,8 \pm 0,1$

L'emploi du laitier Ecocem contribue à la réduction de la solubilité des résidus tels que chlorures, sulfates et fluorures.

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par la norme de référence.

Révision : 28/02/2017

Annexe C : Fiche technique du métakaolin



ARGECO Développement Rue Fournie Gore 47500 FUMEL

ARGICEM (NF P18-513)

METAKAOLIN FLASH A-F_M-W_M POUR BETONS PRETS A L'EMPLOI, PREFABRICATION ET BETONS SPECIAUX

ARGICEM est un Metakaolin Flash, de code A-F_M-W_M, conforme à la norme produit NF P18-513 et d'usage encadré par la norme NF EN 206/CN (Bétons).

ARGICEM est obtenu par procédé industriel de calcination flash d'une argile sableuse kaolinique.

Domaine d'emploi :

ARGICEM est utilisé dans tous types de formulations de BPE courant et dans la préfabrication. Il permet de couvrir toutes les gammes de performances mécaniques usuelles.

ARGICEM permet également de confectionner de nombreux bétons spéciaux, tels que bétons extrudés, bétons projetés, bétons pour préfabrication lourde ou légère, bétons autoplaçant horizontaux ou verticaux, bétons architectoniques, chapes fluides...

Propriétés :

ARGICEM permet de maintenir, voire améliorer légèrement les performances d'un béton de référence tout en substituant une partie de l'apport en ciment normalisé. A ce titre, il permet de réduire significativement l'impact carbone du béton.

ARGICEM apporte également une amélioration nette du béton frais. Il permet d'augmenter la richesse de pâte et de conférer une cohésion bien meilleure du mélange. Les phénomènes de séparation granulaire sont fortement endigués et la robustesse de la formulation améliorée.

Principales caractéristiques physico-chimiques :

Paramètres	Valeurs caractéristiques	Seuil normatif
Indice d'activité à 28j	102%	≥ 100%
Surface Spécifique BET	15 à 20 cm ² /g	-
Teneur en SiO2 + Al2O3	92,45%	≥ 90%

Perte au Feu	1,3%	< 4%
Alcalins totaux (alcalins équivalents)	0,251%	÷
Teneur en CaO libre	0,32%	< 1%
Teneur en Chlorures	0,002%	< 0,1%
503	0,2%	< 1%
Masse Volumique Réelle	2550 kg/m3	2500 à 2600 kg/m3
Masse Volumique Apparente Vrac	700 kg/m3	650 à 750 kg/m3

Mode d'emploi :

ARGICEM bénéfice d'un indice d'activité (I.A) égal à 1 au sens de la norme NF P18-513 (métakaolin de type A), auquel correspond un coefficient d'activité k = 1 au sens de la norme NF EN 206/CN, c'est-à-dire qu'il permet une substitution de ciment équivalente en masse au pourcentage d'introduction autorisé.

Conformément à la norme NF EN 206/CN, ARGICEM s'emploie en substitution partielle aux ciments CEM I ou CEM II/A à raison de :

- 15% de la masse de ciment (CEM I)
- 10% de la masse de ciment (CEM II/A)

ARGICEM peut aussi être employé avec d'autres pourcentages d'incorporation. Dans ce cadre et pour demeurer conforme à la norme, il convient alors :

 De ne retenir comme partie « active » que ce que la norme autorise : exemple : 20% ARGICEM = 15% de substitution du CEM I + 5% considérés comme filler,

Après étude spécifique, il est techniquement possible d'employer ARGICEM avec d'autres natures de ciment.

Exemples de résultats :

Béton C25/30 :

Paramètres de formulation	Formule 10% ARGICEM	Formule témoin CEM II
Ciment CEM II/A-S 52.5N CE PM CP2	230	255
Dosage en additions	25	0
Sable 0/4mm	830	830
Gravillon 6/16mm	240	240
Gravillon 16/22mm	780	780
E/Leq	0,65	0,65
Eau efficace (litres)	165	165
Adjuvant (%) Plastifiant Réducteur d'Eau	1,58	1,58
	Maintien de consista	nce (objectif \$3 à 2h)
Slump à T0 (mm)	180	170
Slump à 1h (mm)	140	140
Slump à 2h (mm)	120	120
	Performance	s mécaniques
Rc 28j (MPa) (NF EN 12 390-3)	29	29
Béton C50/60 XF4 pour préfabrication armée lourde :

Paramètres de formulation	Formule avec ARGICEM		
Ciment CEM I SR 52.5 N	360		
Dosage en additions	60		
Sable 0/4 C (mm)	420		
Sable 0/4 R (mm)	430		
Gravillon 4/10mm C	200		
Gravillon 6/16mm	650		
Eau efficace (litres)	145		
E/Leq	0,35		
Entraineur d'air (%)	0,2		
Adjuvants (%)	0,9		
	Consistance		
Slump à Te (mm)	210		
	Performances mécaniques		
Rc 28j (MPa)	75		

Développement Responsable :

ARGICEM est une addition qui concourt significativement à alléger l'empreinte carbone et énergétique du béton. Pour toute simulation en la matière, une D.E.P complète est disponible sur simple demande auprès d'ARGECO ou consultable sur la base de données DIOGEN de l'AFGC.

argeco	ARGECO Développement – VOS CONTACTS Rue Fournié Gorre 47500 FUMEL			
Direction	Aurélien GANCARZ	agancarz@argeco.fr		
Logistique, Commandes, Suivi clients	Myriam ANDRIEU	mandrieu@argeco.fr		
Responsable Technique Produits et Applications	Pierre DRELON	pdrelon@argeco.fr		
Recherche et Développement	Raphaël BUCHER	rbucher@argeco.fr		



Annexe D : Analyse DRX du métakaolin



Annexe E : Essais de porosimétrie au mercure

Figure 1 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour chaque encre binaire



Figure 2 : Volume cumulé relatif de mercure introduit en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier ternaire



Figure 3 : Volume cumulé relatif de mercure introduit en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le mortier de référence

Annexe F : Courbes d'écoulement

Tableau 1 : Protocoles de mesure de la courbe d'écoulement des pâtes issues des mortiers Réf et OPC-c pour les plages de variation de la vitesse de cisaillement 1 s⁻¹ $\leq \gamma \leq 300$ s⁻¹ et 1 s⁻¹ $\leq \gamma \leq 1000$ s⁻¹

	$1 \mathrm{s}^{-1} \le \dot{\gamma} \le 300 \mathrm{s}^{-1}$		$1 \mathrm{s}^{-1} \le \gamma \le 1000 \mathrm{s}^{-1}$	
Étape	Temps (s)	Vitesse de cisaillement γ΄ (s ⁻¹)	Temps (s)	Vitesse de cisaillement γ΄ (s ⁻¹)
Contact eau-ciment	-250		-250	
Fin du malaxage	-100		-100	
Matériau mis en place	-85		-85	
Lancement de l'essai : to	0		0	
Mesure de la contrainte de cisaillement τ (Pa)	100	1	100	1
	168	1,61	168	1,78
	214	2,59	214	3,16
	246	4,16	246	5,62
	267	6,69	267	10
	282	10,8	282	17,8
	292	17,3	292	31,6
	299	27,9	299	56,2
	303	44,8	303	100
	307	72,1	307	178
	309	116	309	316
	310	187	310	562
	311	300	311	1000
	312	300	312	1000
	314	187	314	652
	316	116	316	316

319	72,1	319	178
324	44,8	324	100
330	27,9	330	56,2
340	17,3	340	31,6
355	10,8	355	17,8
377	6,69	377	10
408	4,16	408	5,62
455	2,59	455	3,16
523	1,61	523	1,78
623	1	623	1



Figure 4 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier Réf avec un E/L = 0,40 pour la gamme de mesure $1 \text{ s}^{-1} \le \gamma \le 1000 \text{ s}^{-1}$



Figure 5 : Courbe d'écoulement de la pâte issue du mortier OPC-c avec un E/L = 0,40 pour la gamme de mesure $1 \text{ s}^{-1} \le \gamma \le 1000 \text{ s}^{-1}$

Résumé

L'impression 3D du béton est une technologie de construction qui tend à se développer mondialement. Cependant, la plupart des encres cimentaires utilisées à ce jour sont majoritairement composées de ciment dont la production engendre de fortes émissions de CO₂. Cette étude réalisée en partenariat avec la société Constructions 3D vise à réduire la quantité de clinker des mortiers imprimables en incorporant des additions minérales telles que le laitier de haut-fourneau et le métakaolin. Ces matériaux sont choisis pour leur faible impact carbone et leurs propriétés complémentaires. L'objectif principal est d'étudier l'influence de ces deux matériaux sur le comportement aux états frais et durci des encres cimentaires. Les propriétés rhéologiques, mécaniques et le retrait sont étudiés. Dans un premier temps, des encres à liants binaires sont formulées, composées de ciment et de l'une des additions minérales à différents taux de substitutions volumiques (de 0% à 50% pour le LHF et de 0% à 70% pour le MK). Dans un second temps, une encre ternaire dans laquelle 70% du volume de ciment est substitué par du laitier de haut-fourneau et du métakaolin est formulée et caractérisée. Tous les mortiers sont formulés de sorte à posséder la même maniabilité initiale et à être imprimables au laboratoire. Des essais d'impression 3D à l'échelle 1 sont réalisés pour valider ou non l'imprimabilité des matériaux. L'encre ternaire, destinée à être produite industriellement, est également testée à l'échelle dite chantier. Ces travaux permettent d'étudier et d'évaluer l'impact du changement d'échelle et de matériel sur le comportement à l'état frais d'un même mortier.

<u>Mots clés :</u> Impression 3D, additions minérales, métakaolin, laitier de haut fourneau, encres cimentaires, impact carbone faible, thixotropie, caractérisations mécaniques, retrait.

Abstract

3D printing of concrete is a construction technology that is developing worldwide. However, most of the cementitious inks used to date are composed of cement, whose production generates high CO2 emissions. This study, carried out in partnership with the company Constructions 3D, aims to reduce the amount of clinker in printable mortars by incorporating mineral additions such as blast furnace slag and metakaolin. These materials are chosen for their low carbon impact and complementary properties. The main objective is to study the influence of these two materials on the fresh and hardened state behavior of cementitious inks. Rheological, mechanical and shrinkage properties are studied. In a first stage, binary binder inks are formulated, composed of cement and one of the mineral additions at different volume substitution rates (from 0% to 50% for GGBFS and from 0% to 70% for MK). In a second stage, a ternary ink in which 70% of the cement volume is substituted by blast furnace slag and metakaolin is formulated and characterized. All mortars are formulated to have the same initial workability and to be printable in the laboratory. 3D printing tests at full scale are performed to validate or not the printability of the materials. The ternary ink, intended to be produced industrially, is also tested at the building site scale. This work allows to study and evaluate the impact of the scale and material change on the fresh state behavior of the same mortar.

<u>Key words:</u> 3D printing, mineral additions, metakaolin, blast furnace slag, cementitious inks, low-carbon impact, thixotropy, mechanical characterization, shrinkage.

Résumé

L'impression 3D du béton est une technologie de construction qui tend à se développer mondialement. Cependant, la plupart des encres cimentaires utilisées à ce jour sont majoritairement composées de ciment dont la production engendre de fortes émissions de CO₂. Cette étude réalisée en partenariat avec la société Constructions 3D vise à réduire la quantité de clinker des mortiers imprimables en incorporant des additions minérales telles que le laitier de haut-fourneau et le métakaolin. Ces matériaux sont choisis pour leur faible impact carbone et leurs propriétés complémentaires. L'objectif principal est d'étudier l'influence de ces deux matériaux sur le comportement aux états frais et durci des encres cimentaires. Les propriétés rhéologiques, mécaniques et le retrait sont étudiés. Dans un premier temps, des encres à liants binaires sont formulées, composées de ciment et de l'une des additions minérales à différents taux de substitutions volumiques (de 0% à 50% pour le LHF et de 0% à 70% pour le MK). Dans un second temps, une encre ternaire dans laquelle 70% du volume de ciment est substitué par du laitier de haut-fourneau et du métakaolin est formulée et caractérisée. Tous les mortiers sont formulés de sorte à posséder la même maniabilité initiale et à être imprimables au laboratoire. Des essais d'impression 3D à l'échelle 1 sont réalisés pour valider ou non l'imprimabilité des matériaux. L'encre ternaire, destinée à être produite industriellement, est également testée à l'échelle dite chantier. Ces travaux permettent d'étudier et d'évaluer l'impact du changement d'échelle et de matériel sur le comportement à l'état frais d'un même mortier.

<u>Mots clés :</u> Impression 3D, additions minérales, métakaolin, laitier de haut fourneau, encres cimentaires, impact carbone faible, thixotropie, caractérisations mécaniques, retrait.

Abstract

3D printing of concrete is a construction technology that is developing worldwide. However, most of the cementitious inks used to date are composed of cement, whose production generates high CO2 emissions. This study, carried out in partnership with the company Constructions 3D, aims to reduce the amount of clinker in printable mortars by incorporating mineral additions such as blast furnace slag and metakaolin. These materials are chosen for their low carbon impact and complementary properties. The main objective is to study the influence of these two materials on the fresh and hardened state behavior of cementitious inks. Rheological, mechanical and shrinkage properties are studied. In a first stage, binary binder inks are formulated, composed of cement and one of the mineral additions at different volume substitution rates (from 0% to 50% for GGBFS and from 0% to 70% for MK). In a second stage, a ternary ink in which 70% of the cement volume is substituted by blast furnace slag and metakaolin is formulated and characterized. All mortars are formulated to have the same initial workability and to be printable in the laboratory. 3D printing tests at full scale are performed to validate or not the printability of the materials. The ternary ink, intended to be produced industrially, is also tested at the building site scale. This work allows to study and evaluate the impact of the scale and material change on the fresh state behavior of the same mortar.

<u>Key words:</u> 3D printing, mineral additions, metakaolin, blast furnace slag, cementitious inks, low-carbon impact, thixotropy, mechanical characterization, shrinkage.