

« Seul avec du monde autour »

Orelsan, Civilisation, 2021

Remerciements

Ce travail de thèse doctoral intitulé : « Développement d'un composite cimentaire pour l'impression 3D : Optimisation de la méthode d'impression et étude des performances à l'état frais, durci et au retrait plastique. » a été réalisé au Laboratoire de Builders Ecole d'Ingénieur (anciennement ESITC de Caen) financé RIN 50 50 par la région Normandie et l'ESITC de Metz.

Tout d'abord, mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse M. Nassim SEBAIBI, responsable de l'Unité de recherche chez Builders Ecole d'Ingénieurs à Caen, et à mon co-directeur de thèse M. Daniel CHATEIGNER, professeur des Universités de Caen au laboratoire CRISMAT. Je tiens à les remercier tout d'abord pour la qualité de leur encadrement scientifique, leur disponibilité, mais aussi pour leurs qualités humaines qui m'ont permis d'apprécier grandement ces trois années passées au sein de chez Builders Ecole d'Ingénieurs.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadrante Mme Aurélie FABIEN, qui a été présente, malgré la distance, tout au long de la thèse pour me former, me guider, m'encourager, me booster, etc. Merci de m'avoir enseigné et soutenu pour progresser non seulement dans le domaine de la recherche, mais aussi sur le plan personnel.

Merci à vous trois pour votre gentillesse et votre disponibilité, ainsi que pour votre soutien dans les moments difficiles de la thèse.

Je remercie vivement les membres du jury de m'avoir fait l'immense honneur de juger mon travail de thèse : Rapporteurs du jury : M. Georges AOUAD, Professeur associé HDR - IMT Lille Douai ENS des Mines-Télécom et Mme Rose-Marie DHEILLY, Professeur des universités - Université Amiens Picardie Jules Verne et examinateur : M. Mohammed SONEBI Professeur - The Queen's University of Belfast.

Leurs remarques, conseils, bienveillances et la discussion lors de la soutenance permettent réellement d'envisager de nombreuses suites à cette thèse

Merci également à tous les enseignants, post-doctorants et employé de laboratoire de Builders et l'ESITC Caen qui ont partagé leurs expériences avec moi, Yassine EL MENDILI, Hamzé KARAKY, Amal BOURGUIBA, Fouzia KHADRAOUI, Karim TOUATI, Mohammed Hicham BENZAAMA, Fouad BOUKHELF, Malo LEGUERN, Régis CANTAIS, Fatima-Zahraa KACHKOUCH, Abdelaziz HASNAOUI, Ilyas ELNAHAL, Walid DEBOUCHA, Rima ABOU IBRAHIM, Soukaina AJOUGUIM, Joelle AL FAKHOURY, Naoual BELOUAGGADIA, Mohamed BOUTOUIL, Rime CHEHADE, Mohammed ZELLOUFI, Bouha EL MOUSTAPHA, Ali HUSSAN, Stephan HEBERT et Aurélie GERAULT.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Ferhat BENMAHIDDINE et Badreddine EL HADDAJI, qui m'ont beaucoup aidé durant ma dernière année de thèse. Je vous remercie de votre bienveillance et de vos conseils.

Enfin, une énorme pensée pour mes amis du laboratoire, des premiers compagnons Abdelrahman MOHAMAD, Marine GEORGES, Manal BOUASRIA, Athmane AZIL, qui m'ont accueilli et encouragé. A mes camarades de « promotion », Bechara HADDAD, Benjamin DELESTRE, et Mohamed-Ali HAMD AOUI qui ont toujours été de bons soutiens et avec qui ont été de bons conseils. Et aux futurs docteurs, Houssam AFFAN, Meriem GUESSOUM, Alexiane PHAN et Asmahan TELEB-AHMED, et mes camarades de bureau Farajallah AL ASSAAD, Lally GARRIGUE, et Imane GHARBAGE avec qui j'ai beaucoup échangé, rigolé, partager doutes et réussites. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous au quotidien.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de Builders Ecole d'Ingénieur et de l'École doctorale PSIME.

Une pensée à mes collègues docteurs et amis de la promotion 122 (2019) de l'ENSCI (nouvellement ENSIL-ENSCI), qui ont su briller malgré le COVID. Je remercie tout particulièrement Aline JOLIVET de m'avoir accueilli à Caen, de m'avoir soutenue et de m'avoir fait partager des bons moments avec toute l'équipe du Catumagos.

De même, je remercie toutes les personnes (ami(e)s et collègues) qui m'ont soutenu de près ou de loin, à vous tous, sans vous nommer pour n'oublier personne, merci de votre présence et de vos aides si importantes et de si différentes natures.

Enfin, mes remerciements les plus sincères vont aussi à ma famille qui m'a toujours soutenue, aidée et encouragée. En particulier mes parents, Nadine et Thierry ARRÊTEAU qui m'ont écouté, soutenu et aidé durant toutes mes études. A ma sœur Charlotte FALCON, d'avoir été un modèle, à mon frère, Adrien ARRÊTEAU qui a toujours cru en moi et qui m'a soutenue. A mes grand-mères, à Julien FALCON, à Marlène MULLER, mes neveux et nièces, à mon oncle, mes tantes, mes cousins, à la famille GROLLEAU, je vous remercie pour votre soutien et votre bienveillance. Merci à Baptiste GENOT de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche quand il était lui-même doctorant.

Et finalement, je remercie mon compagnon de tous les jours, Robin GROLLEAU, pour m'avoir encouragé et soutenue.

Merci

Table des matières

Table des matières.....	v
Table des figures	x
Table des Tableaux	xiii
Introduction Générale.....	1
I. Etude bibliographique.....	2
I.1. Introduction	3
I.2. L'impression 3D.....	3
<i>I.2.1. Première catégorie : Fused Deposition Modeling (FDM) et méthodes dérivées</i>	<i>4</i>
<i>I.2.2. Stéréolithographie et méthodes dérivées.....</i>	<i>5</i>
<i>I.2.3. Material Jetting</i>	<i>5</i>
<i>I.2.4. Binder Jetting et méthodes dérivées.....</i>	<i>5</i>
<i>I.2.5. Powder Bed Fusion (PBF).....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.6. Direct Energy Deposition (DED)</i>	<i>6</i>
<i>I.2.7. Sheet lamination et méthodes dérivées</i>	<i>6</i>
I.3. Les matériaux cimentaires.....	7
<i>I.3.1. Ciment.....</i>	<i>7</i>
<i>I.3.2. Autres liants et additifs minéraux.....</i>	<i>7</i>
<i>I.3.3. Sables et granulats</i>	<i>8</i>
<i>I.3.4. Adjuvants</i>	<i>8</i>
<i>I.3.5. Eau.....</i>	<i>9</i>
I.4. Impression par extrusion de matière pour les matériaux cimentaires.....	9
<i>I.4.1. Montage d'imprimante par extrusion.....</i>	<i>9</i>
<i>I.4.2. Approvisionnement.....</i>	<i>10</i>
<i>I.4.3. Système de pompage</i>	<i>11</i>
<i>I.4.4. Sortie de buse.....</i>	<i>11</i>
I.5. Autres types d'impressions	12
<i>I.5.1. Autres catégories d'impression.....</i>	<i>13</i>
<i>I.5.2. Ajout de renforts</i>	<i>13</i>
<i>I.5.3. Ajout support</i>	<i>15</i>
I.6. Formulations et paramètres d'impression.....	16

<i>I.6.1. Formulation</i>	16
<i>I.6.2. Paramètres d'impressions</i>	17
I.7. Exemple d'application de l'impression	18
<i>I.7.1. Maison</i>	18
<i>I.7.2. Colonne</i>	19
<i>I.7.3. Mur</i>	20
<i>I.7.4. Pont</i>	20
<i>I.7.5. Mobilier urbain</i>	21
<i>I.7.6. Récif artificiel</i>	21
I.8. Essais pour l'impression 3D : Essais à l'état frais	22
<i>I.8.1. Rhéologie</i>	22
<i>I.8.2. Ouvrabilité</i>	24
<i>I.8.3. Pompabilité</i>	24
<i>I.8.4. Extrudabilité</i>	24
<i>I.8.5. Constructibilité</i>	25
<i>I.8.6. Fenêtre d'utilisation</i>	25
<i>I.8.7. Temps entre chaque couche</i>	25
<i>I.8.8. Retrait au jeune âge (période courte)</i>	26
<i>I.8.9. Impression de pièce entière</i>	26
I.9. Essais pour l'impression 3D : Test à l'état durci et durabilité	26
<i>I.9.1. Résistance mécanique des matériaux : Résistance en compression</i>	26
<i>I.9.2. Résistance mécanique des matériaux : Résistance en flexion</i>	29
<i>I.9.3. Résistance mécanique des matériaux : Résistance en traction</i>	29
<i>I.9.4. Résistance mécanique des matériaux : Adhésion des couches</i>	30
<i>I.9.5. Résistance mécanique des matériaux : Résistance à l'arrachement des renforts</i>	30
<i>I.9.6. Mesure physique en lien avec la durabilité : Masse volumique et porosité apparente</i>	31
<i>I.9.7. Mesure physique en lien avec la durabilité : Retrait et gonflement sur le long terme</i>	31
<i>I.9.8. Durabilité : Perméabilité aux ions chlorure</i>	31
<i>I.9.9. Durabilité : Perméabilité aux gaz</i>	32
<i>I.9.10. Durabilité : Résistance à la carbonatation</i>	32
<i>I.9.11. Durabilité : Attaque à l'acide</i>	33

I.9.12.	<i>Durabilité : Attaque sulfatique</i>	33
I.9.13.	<i>Durabilité : Résistance au gel/dégel</i>	33
I.9.14.	<i>Durabilité : Résistance au feu</i>	34
I.10.	Conclusion.....	34
II.	Matériaux et procédés expérimentaux.....	37
II.1.	Introduction.....	38
II.2.	Matériaux.....	38
II.2.1.	<i>Ciment</i>	38
II.2.2.	<i>Sables</i>	38
II.2.3.	<i>Grès</i>	38
II.2.4.	<i>Adjuvants</i>	39
II.2.5.	<i>Eau</i>	39
II.3.	Études expérimentales.....	39
II.3.1.	<i>Etude des matières premières</i>	39
II.3.2.	<i>Test sur les pâtes cimentaires</i>	41
II.3.3.	<i>Test d'imprimabilité</i>	46
II.3.4.	<i>Test mécanique</i>	50
II.3.5.	<i>Test de durabilité :</i>	53
II.3.6.	<i>Test physique :</i>	54
II.4.	Imprimante 3D.....	55
II.4.1.	<i>Présentation de l'imprimante 3D</i>	55
II.4.2.	<i>Mise en forme du fichier à l'objet</i>	56
II.4.3.	<i>Confection des échantillons par coulage</i>	57
II.4.4.	<i>Confection des échantillons par impression</i>	57
II.5.	Conclusion.....	58
III.	Optimisation de la composition de la pâte cimentaire adaptée à l'impression 3D	59
III.1.	Introduction.....	60
III.2.	Essai à l'état frais : caractérisation des pâtes d'impression.....	60
III.2.1.	<i>Rhéologie</i>	64
III.2.2.	<i>Mini cône modifié - cylindre</i>	69
III.2.3.	<i>Boule et remplissage</i>	70
III.2.4.	<i>Pénétrromètre</i>	73
III.2.5.	<i>Estimation du temps de prise - montage aiguille Vicat</i>	76

III.2.6.	<i>Extrudabilité à la seringue</i>	79
III.3.	Essai à l'état frais : test d'imprimabilité des pâtes d'impression	81
III.2.1.	<i>Extrudabilité à l'imprimante 3D</i>	81
III.2.1.	<i>Constructibilité à la machine</i>	82
III.3.	Conclusion.....	85
IV.	Optimisation du procédé d'impression 3D à la pâte imprimable.....	87
IV.1.	Introduction.....	88
IV.2.	Choix des logiciels.....	88
IV.3.	Détermination des paramètres d'impressions	90
IV.3.1.	<i>Détermination du couple débit/vitesse</i>	90
IV.3.2.	<i>Détermination de l'épaisseur de couche idéale</i>	97
IV.3.3.	<i>Détermination du support d'impression idéal</i>	98
IV.4.	Evaluations des limites de la pâte d'impression.....	104
IV.4.1.	<i>Evaluation du retrait au jeune âge</i>	104
IV.4.2.	<i>Test de stabilité et temps d'impression</i>	108
IV.5.	Fabrications des différents types d'éprouvettes pour les différents tests à l'état durci	110
IV.5.1.	<i>Fabrication éprouvette $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$</i>	111
IV.5.2.	<i>Fabrication éprouvettes cubiques $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$</i>	113
IV.6.	Conclusion.....	115
V.	Comportement à l'état durci : essais mécaniques et essais de durabilité des pièces imprimées.....	117
V.1.	Introduction.....	118
V.2.	Essais mécaniques	118
V.2.1.	<i>Essais de résistance mécanique en compression sur les éprouvettes cubiques $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$</i>	119
V.2.2.	<i>Essais de résistance mécanique en flexion sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$</i>	121
V.2.3.	<i>Essais de résistance mécanique en compression sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$</i>	124
V.3.	Essais physiques	127
V.3.1.	<i>Masse volumique et porosité accessible à l'eau</i>	127
V.3.2.	<i>Essais de retrait/gonflement</i>	130
V.4.	Essais de durabilité	132
V.4.1.	<i>Essai de durabilité : attaque acide</i>	132

<i>V.4.2. Essai de durabilité : diffusion naturelle des ions chlorure</i>	<i>136</i>
V.5. Conclusion.....	139
Conclusion Générale.....	141
Perspectives.....	143
Références bibliographiques.....	144
Annexes	154
Annexe A : Tableau A- Compositions des ciments courants.	155
Annexe B : Fiche technique Ciment	156
Annexe C : Fiche technique Grès.....	157
Annexe D : Fiche technique CHRYSO Optima fluide	159
Annexe E : Fiche technique Chryso Plast V90.....	161
Résumé.....	163
Abstract	164

Table des figures

Chapitre I

Figure I. 1 - Place de la fabrication additive parmi les autres procédés de fabrication métallique [1].	3
Figure I. 2 - Sept technologies d'impression 3D (d'après Dilberoglu et al. [7]).	4
Figure I. 3 - Digramme de Keil [24].	8
Figure I. 4 - Shortcrete 3D printed structure (d'après Kristombu Baduge et al.[61]).	13
Figure I. 5 - Impression de supports avec la même formulation en jouant sur les paramètres d'impression a) impression avec support b) avant le post-processing pour enlever les supports c) résultats après le post-processing d'après Tay et al. [79].	15
Figure I. 6 - Comparaison des pourcentages volumiques pour des bétons conventionnels et des bétons pour l'impression 3D [81].	16
Figure I. 7 – Exemple de construction imaginée pour la création d'abri sur la Lune par Cesaretti et al [62].	19
Figure I. 8 - Colonne de 1.9 m obtenu par Smart Dynamic Casting par Lloret-Frischi et al. [34].	19
Figure I. 9 - DFAB « Mesh mould wall », mur obtenu par « Mesh mould » par Hack et al. [93].	20
Figure I. 10 - Pont pour vélo imprimé par 3D Concrete printer de Salet et al. [27].	20
Figure I. 11 - Abris bus imprimée par Zhang et al. [98].	21
Figure I. 12 – Récif artificiel imprimé en 3D a) lors de son déploiement b) après son immersion [104].	21
Figure I. 13 - Différents types de comportement rhéologiques (1- Newtonien, 2- visco-épaississant, 3- visco-fluidifiant (pseudoplastique), 4- visco-fluidifiant (pseudoplastique) avec seuil, 5- Bingham plastique idéal, 6- Bingham plastique non-idéal [105].	22
Figure I. 14 – Exemple de programmes utilisés pour déterminer la thixotropie, le seuil de cisaillement et la viscosité plastique a) protocole à monter et descente égale [44] b) protocole à palier [49] c) protocole à pré-cisaillement [113].	23
Figure I. 15 – Images des échantillons fabriqués pour les essais de traction pour évaluer l'adhésion des couches [57].	30

Chapitre II

Figure II. 1 - Photographie du grès.	39
Figure II. 2 - Granulométrie des différentes matières premières au granulomètre laser.	40
Figure II. 3 – Modèle du Viscosimètre HAAKE Viscotester iQ.	42
Figure II. 4 - Cycle de mesure rhéologique.	42
Figure II. 5 - Rhéogramme réponse du programme de la Figure II. 3.	43
Figure II. 6 - Pénétrromètre Proviteq.	44
Figure II. 7 - Cylindre droit pour essai à l'état frais.	45
Figure II. 8 - Illustration de l'extrusion à la seringue.	46
Figure II. 9- Exemple de test d'extrudabilité.	47
Figure II. 10- Illustration des principaux défauts possibles a) déformation b) excès de matière (sur-extrusion) c) ligne non continue/manque de matière (sous-extrusion ou pas d'extrusion) d) écroulement sous son propre poids e) bulle d'air.	47
Figure II. 11 - Modèle d'impression pour essai de constructibilité.	48

Figure II. 12 - Exemple de cercle de débit/vitesse en sous-extrusion (a) et en sur-extrusion (b)..	48
Figure II. 13 - Déroulement d'une impression d'un modèle au complet.	49
Figure II. 14 - Visualisation du G-code de l'essai de retrait au jeune âge pour a) 1 couche de 1 mm et b) 10 couches de 1 mm.	50
Figure II. 15 - Montage pour le suivi du retrait au jeune âge.....	50
Figure II. 16- Bati de flexion 3 points.	51
Figure II. 17- Bati de compression.	52
Figure II. 18 - Exemple de courbe contrainte-déformation représentatif d'un comportement fragile.....	52
Figure II. 19 - Schéma du montage pour l'attaque acide.	53
Figure II. 20 - Schéma du montage pour la diffusion naturelle des ions chlorures.....	53
Figure II. 21 - Schéma de l'imprimante 3D.	56
Figure II. 22 - Organigramme du principe d'impression 3D.....	57

Chapitre III

Figure III. 1– a) Formulation grès trop visqueuse E/P : 0,20 b) Formulation grès adapté E/P : 0,25 c) Formulation trop liquide E/P : 0,3.....	62
Figure III. 2 Illustration et rhéogramme associé pour les formulations a) C50S50E30, b) C50S50E35, c) C50S50E40 d) C50S50E45.....	64
Figure III. 3 – Rhéogrammes : Contrainte de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement pour a) Groupe des pâtes cimentaires pour plusieurs rapport E/P ; b) Groupe des pâtes cimentaires avec variation du rapport C/G ; c) Groupe des pâtes C50G50 avec variation du rapport E/P ; d) Groupe des pâtes C50G50 à E/P = 0,35 et variation de SP ; e) Groupe des pâtes C50G50E40 avec variation de SP ; d) Groupe des pâtes C50G50E40 avec variation de AV.	65
Figure III. 4 - Viscosité plastique et contrainte seuil en fonction de la quantité de grès ajoutée groupe d).....	66
Figure III. 5 - Viscosité plastique et Contrainte seuil en fonction de la quantité de SP pour le mélange C50G50E40.....	67
Figure III. 6 - Profondeur de pénétration en fonction a) E/P b) quantité de grès.	74
Figure III. 7 - Profondeur de pénétration en fonction de la quantité d'adjuvant a) superplastifiant pour différents E/P b) agent viscosant pour E/P = 0,4.....	74
Figure III. 8 - Profondeur de pénétration pour les différentes formulations à l'état frais.....	75
Figure III. 9 - Estimation du temps de début de prise par la méthode de l'aiguille Vicat pour les différentes formulations.	76
Figure III. 10 – Début du temps de prise en fonction du E/P.....	77
Figure III. 11 – Début du temps de prise en fonction de la quantité de grès.	78
Figure III. 12 – Début du temps de prise en fonction de la quantité a) superplastifiant b) agent viscosant.....	78
Figure III. 13 - Indice de l'extrudabilité des différents mélanges à la seringue.	80
Cet essai ne semble pas suffisamment concluant pour sélectionner une formulation parfaitement extrudable, c'est-à-dire avec le potentiel de sortir à travers la seringue sans se déformer et en étant guidé. Il faut noter que l'ouverture de la seringue dans l'idéal doit être de l'ordre de grandeur de la buse.....	81
Figure III. 14- Indice de constructibilité 0 pour la formulation C50G50V0,25.....	83
Figure III. 15- Indice de constructibilité 1 pour la formulation C100G0E40.....	83

Figure III. 16 - Indice de constructibilité 2 pour la formulation C50G50E45.....	84
Figure III. 17- Indice de constructibilité 3 pour la formulation C50G50E40SP1,5.....	84
Figure III. 18 - Indice de constructibilité des différents mélanges.	85

Chapitre IV

Figure IV. 1 - Exemple de visualisation d'un objet avec Slic3r.	89
Figure IV. 2- Exemple de visualisation d'un objet avec Ultimaker Cura.	89
Figure IV. 3 - Exemple de visualisation d'un objet avec Simplify3D.....	90
Figure IV. 4- Illustration du chemin pris pour imprimer un cercle en fonction de la vitesse.....	91
Figure IV. 5- Evolution de la masse déposée par cm en fonction du débit pour chaque vitesse utilisée pour la formulation C50G50E40P1V0,75.....	91
Figure IV. 6 - Evolution de la masse déposée par seconde en fonction du débit pour chaque vitesse utilisée pour la formulation C50G50E40P1V0,75.....	92
Figure IV. 7 – Evolution (a) du diamètre, (b) de la largeur et (c) l'épaisseur mesurés du cercle imprimé en fonction du débit imposée pour une vitesse donnée.....	93
Figure IV. 8- Cubes à couches d'épaisseurs différentes de 1, 2, 3, 4 et 5 mm.....	97
Figure IV. 9 - Résistance maximale en compression en fonction de la taille de couches.....	97
Figure IV. 10 - Perte de masse en pourcentage en fonction du temps pour une couche.....	104
Figure IV. 11 - Perte de masse en pourcentage pour 10 lignes en fonction du temps.	105
Figure IV. 12 – Dimension des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	113
Figure IV. 13 - Dimensions des éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$	114

Chapitre V

Figure V. 1 - Image de l'orientation des échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ pendant les essais en compression, permettant l'application σ_{\perp} et σ_{\parallel}	119
Figure V. 2- Valeurs des résistances mécaniques en compression pour des éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$	120
Figure V. 3 - Résistance en flexion à 28 jours des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	123
Figure V. 4 - Résistance en compression à 28 jours des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	124
Figure V. 5- a) Porosité accessible à l'eau b) masse volumique apparente pour les échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$	127
Figure V. 6– a) Porosité accessible à l'eau b) masse volumique apparente pour les échantillons $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	129
Figure V. 7– a) Moyenne retrait/gonflement d'éprouvettes a) curées à l'air libre en fonction du temps et b) curées dans l'eau en fonction du temps.	131
Figure V. 8- Perte de masse des éprouvettes plongées dans un milieu acide.	133
Figure V. 9- Profondeur de pénétration des ions chlorure à échéance mensuelles pendant 3 mois.	138

Table des Tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 - Taille et forme des buses, et taille maximale des granulats.....	12
Tableau I. 2 - Fibres utilisées dans les mélanges.....	14
Tableau I. 3 - Paramètres d'impression.....	17
Tableau I. 4 - Paramètres des essais mécaniques en compression.....	27

Chapitre II

Tableau II. 1- Exemples des boules obtenues.....	45
Tableau II. 2 - Modèles utilisés pour évaluer la stabilité.....	49

Chapitre III

Tableau III. 1 – Tableau des formulations de mortier dans l'étude préliminaire d'extrusion au pistolet.....	60
Tableau III. 2 – Formulation de pâte de grès dans l'étude préliminaire.	61
Tableau III. 3 - Compositions des différentes formulations.....	63
Tableau III. 4 - Grandeurs rhéologiques μ et τ_0 pour les formulations mesurables.....	68
Tableau III. 5 - Essai d'effondrement au mini cône cylindrique pour les formulations des groupes mortier, pâtes cimentaires C100, et pâtes à variation de proportion de grès.....	69
Tableau III. 6 - Evaluation des mélanges par l'essai de la boule sur les différentes formulations.	70
Tableau III. 7 - Image illustrant les différents scores.....	79
Tableau III. 8- Extrudabilité pour les différentes formulations.	81

Chapitre IV

Tableau IV. 1 - Visualisation des couples débits/vitesse sur l'aspect géométrique et dimensionnelle de cercles imprimés. Les valeurs des écart-types sont données sur 5 mesures par échantillons mesurés à 1σ	95
Tableau IV. 2 – Notation de la fixation des premières couches.....	98
Tableau IV. 3 – Notation de la conformité du modèle.	99
Tableau IV. 4 – Notation de la récupération de la pièce.	99
Tableau IV. 5 – Notation de l'aspect de la surface en contact avec le support.....	100
Tableau IV. 6 – Notation de la trace laissées sur le support.....	100
Tableau IV. 7 – Notation de la réutilisation du support.....	101
Tableau IV. 8– Pièces imprimées en fonction du type de support.....	101
Tableau IV. 9 - Evaluation des différents indicateurs de qualité d'impression sur différents supports.	102
Tableau IV. 10 – Visualisation des lignes de 1 mm de haut après impression et indicateurs de temps d'apparition de la première fissure et le nombre moyen de fissures par couche.....	106
Tableau IV. 11— Visualisation des lignes de 1 cm de haut après impression et indicateurs de temps d'apparition de la première fissure et le nombre moyen de fissures par couche.....	107
Tableau IV. 12 – Hauteur et aspect des échantillons de constructibilité.	109

Tableau IV. 13 – Types de remplissage pour l'impression 3D des éprouvettes à base rectangulaire de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	110
Tableau IV. 14 – Types de remplissage pour l'impression 3D de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ à base carrée.....	111
Tableau IV. 15 – Modèles et paramètres d'impression pour éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	111
Tableau IV. 16 – Point de mesures pour les éprouvettes $4 \times 4 \times 16$	112
Tableau IV. 17 – Modèle et paramètres d'impression pour les éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$	113

Chapitre V

Tableau V. 1 - Schéma sens de chargement pour des mesures en compression et en flexion anisotropes.....	118
Tableau V. 2– Aspect des échantillons après essais de compression en fonction de la direction de la contrainte.....	121
Tableau V. 3– Montage des éprouvettes lors des tests en flexion.....	122
Tableau V. 4 - Courbes et module d'Young calculé à 28 jours des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	126
Tableau V. 5 - Aspect interne des éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ a) concentrique b) zig zag c) ligne.....	128
Tableau V. 6- Aspect interne des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ a) C curée à l'air libre b) L curée à l'air libre c) Z curée à l'air libre d) H curée à l'air libre e) C curée à l'eau f) L curée à l'eau g) Z curée à l'eau h) H curée à l'eau.....	130
Tableau V. 7- Aspect des éprouvettes avant leur immersion dans leurs bains d'acide.....	132
Tableau V. 8 - Aspect des éprouvettes après 90 jours dans le milieu acide.....	133
Tableau V. 9- Mesure de la zone saine interne après 90 jours dans le bain acide.....	134
Tableau V. 10 - Face non recouvertes de résine.....	137
Tableau V. 11– Aspect des fronts de pénétration à 2 mois.....	138

Introduction Générale

Le procédé d'impression 3D est une méthode de fabrication innovante et prometteuse. Le développement rapide de cette technologie dans le milieu de la construction initie de nombreuses études afin de répondre à certaines problématiques qui se posent dans le choix des matériaux, la faisabilité de certaines pièces, la valeur ajoutée. Ces études ont montré qu'il est nécessaire de s'affranchir des normes et d'en développer de nouvelles pour relever les défis techniques et ambitieux de ce mode de fabrication. Les principales difficultés rencontrées dans la mise en place de ce procédé de fabrication sont d'établir un matériau capable d'être suffisamment fluide pour être extrudé, mais suffisamment visqueux pour conserver sa forme et de servir ainsi de support pour des couches supérieures.

L'objectif de la thèse est de développer et d'étudier des matériaux cimentaires imprimés en 3D ainsi que d'analyser les indicateurs de performances et de durabilité.

Les principaux objectifs se déclinent en 3 grandes étapes :

- Etat des lieux sur les méthodes d'auscultations des structures imprimées ;
- Etude des méthodes d'essai sur les structures imprimées ;
- Elaboration d'un mélange cimentaire adapté à l'impression 3D et application des méthodes d'essais.

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique en commençant dans un premier temps par un rappel sur le principe de l'impression 3D pour ensuite donner les spécificités de l'impression 3D pour les pâtes cimentaires et leurs applications. Les essais de mise au point des pâtes et mélanges cimentaires sont abordés dans un deuxième temps ensuite abordés, ainsi que les moyens de déterminer les propriétés des échantillons fabriqués en 3D.

Le chapitre 2 revient sur les différentes matières premières et les méthodes de caractérisations de celles-ci. Les protocoles de fabrication pour les éprouvettes coulées et imprimées sont également exposés.

Dans le chapitre 3 sont présentés différentes formulations de pâtes cimentaires mises en œuvre pour l'impression 3D, ainsi que l'étude des indicateurs d'imprimabilités de ces pâtes.

Ensuite, le chapitre 4 permet de montrer comment les différents paramètres d'impression ont été choisis pour correspondre à la formulation optimisée au chapitre 3, ainsi qu'au modèle 3D à imprimer.

Et pour finir, le chapitre 5 présente les essais mécaniques et de durabilité des pièces à l'état durci afin de vérifier la cohérence de la réalisation avec les besoins opérationnels.

I. Etude bibliographique

I.1. Introduction

L'impression 3D est une technologie assez récente et l'utilisation de la fabrication additive dans l'industrie de la construction n'est pas encore automatique et indispensable. Ce chapitre vise à présenter comment ce moyen de fabrication par ajout progressif est utilisé dans différents secteurs de l'industrie. On détaillera plus spécifiquement l'adaptation à l'impression de béton et aux applications qui en découlent. Par la suite, les différents essais pour mettre au point et caractériser les pâtes de mélanges cimentaires pour l'impression 3D seront explicités, tout comme les différents moyens pour déterminer les propriétés des échantillons fabriqués par impression 3D.

I.2. L'impression 3D

L'utilisation d'une imprimante 3D est souvent une nécessité lorsque les autres techniques de fabrication plus communes ont atteint leur limite. Par exemple : la fabrication d'un objet peut être réalisée soit par méthode soustractive (de la matière est enlevée progressivement d'un bloc de matière), soit par méthode de coulage (la matière est introduite dans un moule). Ces méthodes induisent souvent une grosse perte de matière lors de la fabrication. La fabrication additive est utilisée pour créer des prototypes ou des petites séries avant d'utiliser des techniques de fabrications industrielles par exemple dans le domaine de la fabrication de pièces métalliques (Figure I. 1).

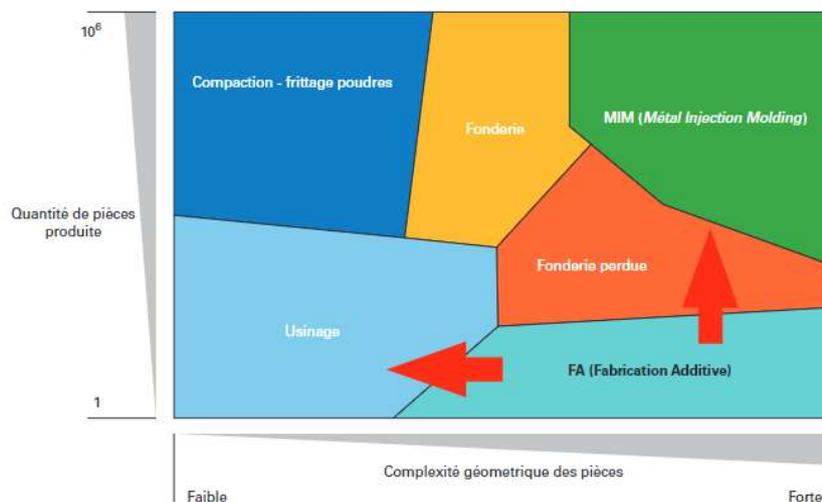


Figure I. 1 - Place de la fabrication additive parmi les autres procédés de fabrication métallique [1].

Avant de fabriquer un objet, il faut s'assurer que le modèle soit réalisable par la méthode choisie. Si ce premier point n'est pas satisfait en utilisant une machine de fabrication additive, l'objet peut encore être vu comme un assemblage de plusieurs sous-parties imprimables. L'objet à imprimer est ensuite modélisé en 3D grâce à un logiciel de Conception Assistée par Ordinateur (CAO). Il est

aussi possible de scanner un objet déjà existant pour créer le modèle. Le dessin obtenu est enregistré en fichier « .stl » pour pouvoir être traduit en strate horizontale [2].

Grâce à un logiciel de tranchage ou « slicer », les indications du fichier .stl sont remodelées pour être comprises par l'imprimante 3D. Les paramètres tels que la taille de l'objet, le positionnement de l'objet, la taille des couches, la vitesse d'impression, la trame de remplissage et d'autres paramètres sont déterminés et reconstitués avec un programme en fichier « .gcode », plus simplement appelé G-code par exemple. Ce type de fichier est ensuite lu par la machine d'impression.

L'impression peut alors être paramétrée pour s'ajuster selon les spécificités de la machine ou de l'objet (spatialisation x y z, débit de matière, vitesse d'impression etc...) [3,4].

Les différentes technologies d'impression 3D sont divisées en sept catégories : Material Extrusion -Fused Deposition Modeling (FDM), Stéréolithographie (SLA), Materials Jetting, Binder Jetting, Powder Bed Fusion (PBF), Direct Energy Deposition (DED), Sheet lamination (Figure I. 2) [5–7].

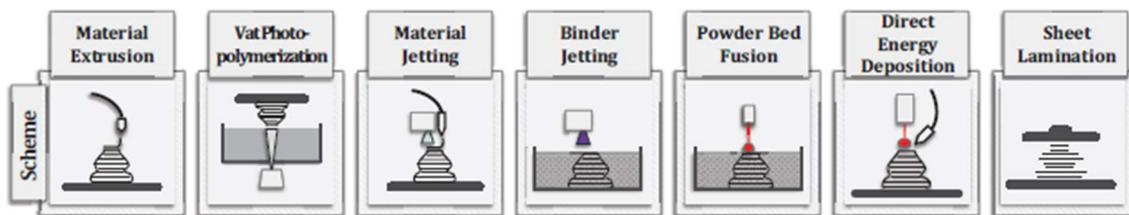


Figure I. 2 - Sept technologies d'impression 3D (d'après Dilberoglu et al. [7]).

1.2.1. Première catégorie : Fused Deposition Modeling (FDM) et méthodes dérivées

Selon l'état initial du matériau, on distingue l'extrusion par robocasting et par FDM (aussi appelée Fused Filament Fabrication (FFF)). Le robocasting correspond au dépôt d'un mélange liquide ou pâteux qui se durcit pour pouvoir soutenir la structure. Le durcissement se fait par évaporation, réaction chimique, etc.... Le principe de fabrication FDM quant à lui repose sur la fusion d'un filament lors du dépôt généralement en polymère thermoplastique comme l'acide polylactique (PLA), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), et l'alcool polyvinylique (PVA). On peut également trouver d'autres types de filaments qui sont utilisés, à base de composite à matrice polymère avec charges minérales, métalliques [8] ou naturelles [9]. Le filament partiellement fondu est déposé grâce à la machine, puis conserve plus ou moins sa forme finale en se refroidissant. Pour les méthodes dérivées de FDM qui ne correspondent pas au principe de fusion de la matière, d'autres noms sont souvent utilisés :

- Exemple de fabrication grand format FDM : la start-up Poolp imprime sous le terme FGM (Fused Granulate Modeling). Ce principe permet d'imprimer avec des granules et non des filaments, des objets d'art pour l'aménagement intérieur. Ce principe permet une grande liberté de design [10].

- Exemple de fabrication robocasting : l'entreprise 3D Minerals utilise pour ces confections le terme de « Slurry Deposition Modeling ». Le principe SDM permet d'imprimer des pâtes céramiques dans un grand format. Un des objets obtenus par ce système SDM est une jarre pour la conservation du vin [11].

1.2.2. Stéréolithographie et méthodes dérivées

La photopolymérisation ou Vat photopolymerization utilise la solidification de polymères liquides photosensibles sous l'action d'une source laser ou lumineuse. Ces dispositifs sont appelés stéréolithographie (SLA) et digital light processing (DLP). Ces montages sont très sensibles à la lumière extérieure et demande une fabrication exclusivement en lieu clos. Cependant, avec les évolutions technologiques, la taille des machines évolue et permet d'avoir des pièces de plus en plus imposantes. Contrairement à la fabrication FDM, la stratification liée à l'impression couche par couche du SLA est presque invisible. Cette impression est aussi précise que le faisceau laser, mais cela rend l'impression plus longue pour être finalisée.

- Exemple de SLA : l'entreprise 3D CERAM utilise l'impression SLA avec des matériaux céramiques biocompatibles pour faire des prothèses osseuses [12].

1.2.3. Material Jetting

La fabrication 3D peut se faire par dépôt de matériaux sous forme de gouttes de matière traitées pour être solidifiées (Material Jetting). Avec cette méthode, il est possible d'imprimer des couches de moins de 20 μm d'épaisseur, avec une grande finesse de détails et des surfaces lisses. Cependant, pour atteindre ce niveau de détail, il est nécessaire de créer un grand nombre de couches qui augmentera par conséquent le temps d'impression. Il existe un moyen pour diminuer ce temps qui consiste à utiliser simultanément plusieurs têtes d'impression.

- Exemple de Material Jetting : Stratasys Polyjet est une imprimante de jet de polymère. Elle est utilisée par exemple pour restaurer des vieilles voitures pour lesquelles les pièces détachées ne sont plus disponibles [13,14].

1.2.4. Binder Jetting et méthodes dérivées

Le jet de liant liquide sur un lit de poudre aussi appelé Binder Jetting, permet de fabriquer une pièce par ajout de lit de poudre. Un liant liquide est projeté sur le lit de poudre, selon le design de la pièce ce qui permet de lier les particules entre elles. Pour obtenir une pièce en 3D, une nouvelle couche de lit de poudre est ajoutée et le liant est à nouveau projeté selon le modèle préétabli. Une étape de post-traitement est alors essentielle pour enlever le surplus de matière. Le liant peut être soit un polymère soit un minéral. Le Metal Binder Jetting est une méthode qui utilise du métal. Une poudre de métal est mélangée à un polymère qui permet de lier les particules métalliques. Il faut ensuite déliantier pour enlever le polymère puis recuire le métal pour obtenir une pièce métallique avec une bonne cohésion [15].

- Exemple de Binder Jetting : l'entreprise allemande Sandhelden utilise le binder jetting avec un lit de sable pour obtenir du mobilier d'intérieur de salle de bain ou des objets de décoration [16].
- Exemple de Metal Binder Jetting : Le CETIM (centre technique des industries mécaniques) développe cette technique pour fabriquer des pièces mécaniques métalliques [15].

1.2.5. Powder Bed Fusion (PBF)

Une autre solution est la solidification d'un lit de matière grâce à un laser ou à un canon à électron "Powder Bed Fusion" - fusion sur lit de poudre ou « Selective Laser Sintering ». Le principe général consiste à ce qu'un lit de poudre soit soumis à une lumière afin de fritter ou de fondre la matière et ainsi lier les particules entre elles.

- Exemple SLS : dans le domaine pharmaceutique certains médicaments peuvent être fabriqués en utilisant ce principe [17–19].

1.2.6. Direct Energy Deposition (DED)

Direct Energy Deposition est une technique qui repose simultanément sur l'ajout de matière fondue par un laser et déposée par une buse. Le principe reprend la méthode de soudure avec des fils métalliques.

- Exemple Direct Energy Deposition : MX3D est une entreprise hollandaise qui utilise Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) avec du métal. L'exemple d'impression sélectionnée est un pont en acier inoxydable à Amsterdam [20,21].

1.2.7. Sheet lamination et méthodes dérivées

La dernière méthode d'impression 3D repose sur la superposition de feuilles découpées et fixées ensemble

soit par collage, par pressage ou par traitement thermique. Ce principe est appelé sheet lamination dérivé en « Laminated Object Manufacturing » - fabrication d'objet par laminage (LOM) et « Ultrasound Additive Manufacturing » (UAM). La technique se repose par une découpe au laser de fine feuille matériau en rouleau.

- Exemple LOM et UAM : Cirtes utilise la Stratoconception pour faire par exemple des prototypes de forme [22].

Avec cette méthode de confection, après l'étape de fabrication et si cela est nécessaire, l'objet est décollé du support afin d'être nettoyé des surplus de matière ou des restes des supports. Ensuite, les objets imprimés en 3D sont soit directement utilisables, soit nécessitent l'intégration d'une étape de post process, qui permet à l'objet d'obtenir son aspect final. Par exemple, l'objet peut être sablé ou recouvert d'un revêtement de surface pour avoir un aspect de surface lisse. Dans

d'autres cas, des objets peuvent subir un traitement thermique tel qu'un déliantage ou un frittage qui leur permet d'enlever une phase porteuse ou d'obtenir le matériau final convenu.

I.3. Les matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires sont une catégorie de matériaux constitués de liants hydrauliques tel que le ciment ainsi que d'autres types de minéraux. Le mortier est généralement constitué d'un mélange de liant, de sable et d'eau. Dans le cas du béton, on reprend la formulation du mortier à laquelle on vient ajouter des granulats. On obtient alors des matériaux composites composés d'une matrice liante et de renforts minérales.

I.3.1. Ciment

Le ciment est un liant hydraulique. Il a la capacité de réagir avec l'eau pour créer des silicates de calcium hydratés. Pour fabriquer le ciment, un mélange de matières premières composé de 80 % calcaire (CaCO_3) et de 20 % argile (Kaolin, Halloysite, Montmorillonite, Illite, Chlorite, etc. source principale de SiO_2 , Al_2O_3) est réalisé [23]. Ces matières premières subissent un broyage, avant d'être cuites à 1450 °C dans un four rotatif. En refroidissant, le mélange devient du clinker. Ce dernier est broyé puis mélangé avec un ou plusieurs autres liants ou additifs minéraux pour obtenir différents types de ciments (voir Annexe A). Ces ciments sont décrits dans les normes NF EN 197-1 et NF EN 197-5.

Le ciment le plus répandu et le plus généralement utilisé dans les formulations de pâtes pour l'utilisation en impression 3D est le ciment Portland CEM I.

Il est important de noter que le ciment est un des constituants de l'industrie de la construction qui est responsable d'une importante émission de CO_2 dégagée lors de la phase de décarbonatation de la matière (chauffage entre 900 °C et 1000 °C).

I.3.2. Autres liants et additifs minéraux

Hormis le ciment, il est possible d'utiliser d'autres types de liants qui peuvent eux aussi réagir avec l'eau. Ces additifs minéraux les plus communs sont laitier de haut fourneau (S), fumée de silice (D), pouzzolanes naturelles (P) et calcinée (Q), cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W), schiste calciné (T), calcaire (L et LL) (L : teneur en carbone organique total inférieur à 0,50 % en masse et LL inférieur à 0,20 % en masse). (M) pour mélange des additions (Figure I. 3). Ces additions peuvent être utilisées seules, mais elles sont les constituants des autres familles de ciments (voir CEM II à CEM VI de l'Annexe A : Tableau A- Compositions des ciments courants.).

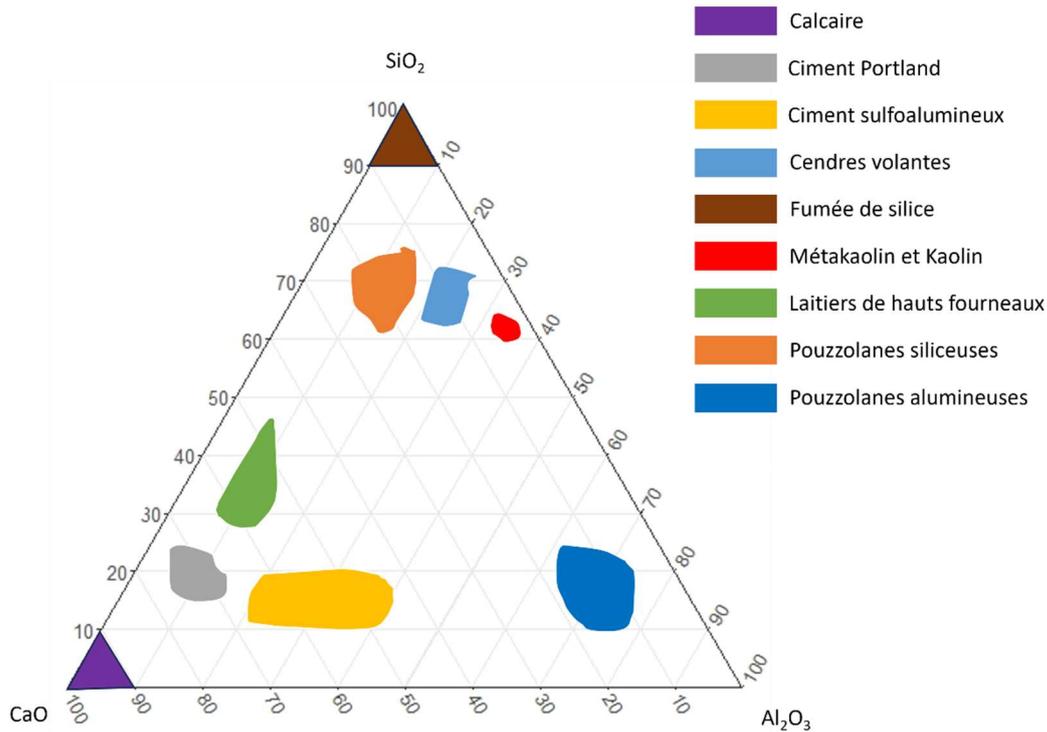


Figure I. 3 - Digramme de Keil [24].

1.3.3. Sables et granulats

Le sable est un des constituants utilisés pour fabriquer des bétons et des mortiers. Le sable est souvent inerte chimiquement et sert de charge dans le squelette granulaire afin de participer au maintien des propriétés aux états frais et durcis. Le sable siliceux ou quartzueux est usuellement choisi pour confectionner un mortier normalisé, bien que l'on puisse trouver ou utiliser d'autres types de sables (calcaire, recyclé, ...). Le plus souvent, ce sont des sources de sables locales qui sont favorisées afin de limiter les coûts de transport. Dans le domaine de l'impression 3D, on privilégie généralement les matériaux fins, facilement imprimables tels que le sable. Mais on commence à voir émerger des imprimantes capables d'utiliser des granulats de plus grosse dimension (environ 15 mm).

1.3.4. Adjuvants

Ce sont des composants chimiques, souvent organiques dosés de manière à ne pas dépasser 5 % massique du ciment. Ces adjuvants peuvent être utilisés pour faciliter la mise en forme, le temps de prise, ou la consistance de la pâte à imprimer (NF EN 934-2). En effet, le comportement rhéologique de cette dernière est essentiel pour pouvoir être mise en mouvement puis extrudée à travers une buse et finalement après dépôt conserver sa forme. Il existe différents types d'adjuvants comme les plastifiants ou réducteurs d'eau, les superplastifiants ou hauts réducteurs d'eau, les retardateurs et les accélérateurs de prise, les accélérateurs de durcissement, les hydrofuges de masse, les entraîneurs d'air, les rétenteurs d'eau ou d'autres types d'adjuvants multifonctions. Les superplastifiants permettent de rendre le mélange fluide en lui donnant la possibilité de diminuer

la quantité d'eau à utiliser lors du gâchage. Les modificateurs de viscosité ont tendance à rendre le mélange plus visqueux. Les retardateurs ou accélérateurs de prise peuvent être ajoutés en complément pour aider à réguler la cinétique de prise du mélange afin de respecter l'avancement du processus de mise en forme.

1.3.5. Eau

L'eau est l'élément qui permet la réalisation des réactions d'hydratation du liant. La quantité d'eau de gâchage est essentielle pour obtenir les phases cristallines hydratées des liants hydrauliques nécessaires à l'acquisition et au développement de la résistance mécanique visée, comme la portlandite. La quantité d'eau est déterminée suivant un ratio massique eau/ciment (E/C).

1.4. Impression par extrusion de matière pour les matériaux cimentaires

1.4.1. Montage d'imprimante par extrusion

Le procédé d'impression 3D par extrusion consiste à transporter le mélange jusqu'à une tête d'impression. Le dépôt du matériau se fait selon le fichier 3D et les couches sont déposées les unes après les autres.

Certaines imprimantes sont limitées en taille afin d'être utilisables en laboratoire. Cette taille réduite leur permet de réaliser des pièces plus petites et plus précises [25]. Elles sont utilisables pour préfabriquer plusieurs éléments modulables qui seront associés afin d'obtenir une pièce plus grande. Ce processus est utilisé par exemple pour les éléments de ponts [26,27].

Pour réaliser des constructions à grande échelle, il existe des modèles d'imprimantes de plus grand format. Certaines sont montées sur chenilles ou sur des grues pour répondre au mieux à la production sur site [5]. D'autres sont mises en mouvement lors de l'impression pour permettre une plus grande flexibilité. Ces machines permettent d'imprimer de grandes structures malgré leur taille inférieure à celle des structures fabriquées [28].

Il existe plusieurs types d'imprimantes par extrusion. Ainsi, la solution d'automatisation de l'imprimante peut être prise en charge de différentes façons en utilisant un bras robotique, un portique appelé également structure cartésienne, une structure dite « Delta robot » ou des machines alternatives comme des drones. Les trois modèles classiques de types d'imprimantes sont les suivants :

- Les imprimantes 3D disposant d'un bras robotique sont des machines dont le contrôle de la tête d'impression est effectué selon plusieurs axes de rotation grâce à un bras articulé [29]. Ces dernières sont très avantageuses, car contrairement aux autres modèles, il n'y a pas de plateau d'impression.

- Les imprimantes à portiques cartésiens se composent d'une arche qui permet de déplacer la tête d'impression selon les différentes directions de l'espace. Ce déplacement s'effectue selon 4 degrés de liberté au-dessus d'un plateau d'impression. Dans certains cas, le plateau est aussi actionnable en hauteur selon l'axe z (verticalement). Dans ce cas-là, la tête d'impression est fixée et c'est le plateau qui bouge en z et effectue les rotations [30].
- La structure Delta est utilisée par exemple sur l'imprimante BigDelta WASP [26]. La structure est composée de trois piliers. Des bras accrochés à ces piliers retiennent la tête d'impression au-dessus de la zone d'impression qui est de forme triangulaire. Cette dernière est donc limitée et difficilement transportable.

Il existe d'autres principes d'impression dérivant de la méthode par extrusion :

- Le slipforming consiste en l'extrusion du béton à la verticale. Cette méthode est souvent utilisée pour des impressions de colonnes. L'impression effectuée avec ce principe a une largeur de sortie aussi grande que la colonne finale voulue. La tête se déplace selon l'axe z, son ouverture et sa rotation donnent la forme 3D désirée [31].
- Un système a été développé avec l'utilisation d'un drone pour répondre à des besoins d'impression où la zone de travail est difficile d'accès comme c'est le cas sur un terrain accidenté. Dans cette configuration, le drone doit se ravitailler en matière première et revenir sur son modèle à l'emplacement exact où il s'est arrêté. Ceci implique un travail plus lent pour pouvoir imprimer entièrement une pièce et cela nécessite une très grande précision [32,33].

Souvent, les structures sont élaborées pour être utilisables une fois l'impression terminée. Il est aussi possible de modifier légèrement la pièce en faisant des modules, du post-traitement, elles peuvent également être utilisées comme un moule. Avec ce procédé, le moule est conçu avec un autre type de matériau et est retiré ensuite. Cependant, une approche utilisant des moules fabriqués dans le même matériau est possible. Le moule est alors conservé [34].

1.4.2. Approvisionnement

Une méthode souvent utilisée pour les machines de taille réduite consiste à faire le mélange à l'aide d'un malaxeur qui est séparé de l'imprimante. Dans ce cas, le mélange est homogénéisé avant l'impression. Il est donc nécessaire que la taille de l'objet à imprimer soit adaptée au volume de matière disponible par malaxage. En effet, le mélange varie dans le temps notamment à cause des réactions d'hydratation. Ce laps de temps de variation conditionne le temps d'utilisation du mélange. Il faut faire attention à ce que celui-ci ne se solidifie pas dans le système et donc bien déterminer le temps de prise de la formulation utilisée [29]. Ce type d'approvisionnement peut être utilisé avec plusieurs réservoirs à condition de bien maîtriser les paramètres de temps. En combinant plusieurs réservoirs, le volume utilisable est accru permettant la création de plus grandes pièces. Cependant, le modèle imprimé doit être exactement repris au moment où il a été arrêté ce qui peut poser quelques difficultés.

Une autre méthode consiste à effectuer le mélange en continu, ainsi la construction n'est pas limitée à la taille du malaxeur ou du réservoir, car la matière est toujours renouvelée. Ce genre de système est imposant, il est donc utilisé avec des machines de grandes tailles [35]. Dans le même esprit, le comportement du mélange est adapté au cours de l'impression avec l'ajout progressif d'adjuvants. Le comportement est alors modifié sur-mesure en fonction de la section de l'imprimante. Cependant, il faut faire attention, car le mélange peut être moins bien homogénéisé. On peut donc utiliser un ajout d'accélérateur de prise qui se fait au niveau de la tête d'impression ou qui est pulvérisé sur la couche juste imprimée [5,35].

1.4.3. Système de pompage

Le système de pompage est le système principal de mise en mouvement du mélange pour obtenir une bonne extrusion. Il est important de bien connaître les caractéristiques de la pompe pour pouvoir bien contrôler le débit et l'extrusion d'un mélange donné et de pouvoir si besoin l'adapter. Le système de pompage peut être par exemple une pompe à piston ou une pompe péristaltique [36].

La pompe principale est dans certains cas accompagnés d'un système additionnel pour aider à l'extrusion. Cet accompagnement se fait soit à l'aide d'une vis sans fin placée dans la tête d'impression, soit avec une vibration additionnelle [37]. Ce système additionnel permet d'adapter le débit ou de faciliter le dépôt du boudin.

1.4.4. Sortie de buse

La buse est reliée à la tête d'impression et permet la mise en forme et le dépôt. Sa forme et sa taille sont des éléments à connaître pour estimer la forme possible du boudin. Il est à noter qu'en fonction de la matière, la taille de la buse ne donne pas forcément la même taille du boudin. En effet, pour pouvoir remplir la buse et obtenir une surface de contact suffisante entre les lignes, un surplus de matière est envoyé dans celle-ci. Cependant, le boudin ne doit pas être trop déformé par un surplus ou par un écrasement de la buse [38].

Sa forme peut être rectangulaire, circulaire, elliptique ou quelconque. La dimension de la buse est de l'ordre du mm pour des machines de petite taille ou du cm pour des grandes structures. Pour réussir une impression, il est important d'avoir une buse adaptée à la taille des éléments les plus larges du mélange (Tableau I. 1) [39]. Des éléments additionnels peuvent être ajoutés sur la buse pour améliorer l'adhérence des couches ou générer un meilleur aspect final à la pièce. On peut utiliser des dispositifs de vibration, de buse à motif, de grille de renforts ou des raclettes de lissage. On peut également ajouter une couche additionnelle qui aide à l'adhérence [37,40,41].

Tableau I. 1 - Taille et forme des buses, et taille maximale des granulats.

Forme de la buse	Taille de la buse	Taille maximale des Granulats	Publication
Circulaire	9 mm	2 mm	LE [42,43]
Circulaire	40 mm	2 mm	NERELLA [44]
Circulaire	10 mm	0,2 mm	PANDA [45]
Circulaire	25 mm	4 mm	ASPRONE [26]
Circulaire	20 mm	1 mm	ZHANG [46]
Circulaire	4 mm et 10 mm	0,2 mm	NAIR [47]
Circulaire	10, 15, 20, 30, 40 mm	3 mm	ARUNOTHAYAN [48]
Rectangulaire / circulaire	10 x 20 mm et 8 mm	1 mm	PAUL [49]
Rectangulaire	50 x 9,5 mm	1 mm	WOLFS [50]
Rectangulaire	30 x 30 mm	1 mm	RAHUL [51]
Rectangulaire	30 x 17 mm	1 mm	MARCHMENT [52]
Rectangulaire	30 x 15 mm et 20 x 20 mm	1,15 mm	PANDA [53]
Rectangulaire	40 x 10 mm	1,18 mm	PANDA [54]
Rectangulaire	38,1 x 25,4 mm	2,36 mm	KAZEMIAN [55]
Rectangulaire	40 x 10 mm	1 mm	MOHAN [56,57]
Rectangulaire	30 x 15 mm	2,36 mm	WENG [58]
Rectangulaire	45 x 22 mm	0,6 mm	PREVEDELLO RUBIN [59]

I.5. Autres types d'impressions

L'impression 3D par extrusion se trouve souvent limitée en termes de design, de détail et de résistance mécanique. En effet, le mélange utilisé étant fluide afin d'être pompé et extrudé, cela induit que contrairement à l'impression de thermoplastique par FDM, la matière ne peut pas être déposée sans être soutenue. Il existe alors d'autres moyens de fabrications additives pour obtenir des formes plus complexes et optimisées. D'une autre façon, l'impression 3D par extrusion est améliorée pour surpasser ses limites avec l'utilisation de renforts et de support.

1.5.1. Autres catégories d'impression

L'impression 3D des matériaux cimentaires ne se limite pas à l'impression par extrusion. D'autres technologies sont aussi développées telles que :

- **Material Jetting** (Shotcrete 3D Printing [60]). Le procédé consiste à projeter le mélange cimentaire goutte par goutte pour former des couches. Ce type d'impression ressemble beaucoup à l'impression par extrusion, mais la buse est plus longue et/ou plus souple avec une assistance à air comprimé. Les couches formées sont moins bien définies, mais permettent d'avoir une pièce plus homogène (Figure I. 4).



Figure I. 4 - Shortcrete 3D printed structure (d'après Kristombu Baduge et al.[61]).

- **Binder Jetting** ou D-shape [62]. Avec ce procédé dans le cas de bétons, l'impression se fait sur un lit de ciment et de granulats avec une projection de gouttes d'eau. Une autre manière d'imprimer utilise la projection d'un mortier sur un lit de granulats pour constituer un béton. Ceci permet de relier les granulats pour former des structures en utilisant un liant mortier. Ce type d'impression par lit de poudre permet de constituer des structures avec des ouvertures en utilisant la matière non agglomérée du lit de matière comme support pour les couches suivantes.
- **Injection 3D Concrete Printing** [63]. Cette technique permet d'injecter du béton dans un gel porteur, ce qui permet d'avoir une plus grande liberté de forme en comparaison avec d'autres techniques. Ainsi, le gel est utilisé comme support d'impression ce qui implique que cette technique ne peut pas être utilisée in situ.

1.5.2. Ajout de renforts

Les renforts sont utilisés pour augmenter les propriétés mécaniques des structures. Les renforts utilisés dans l'impression 3D doivent s'adapter facilement au procédé. Ainsi, plusieurs solutions sont imaginées pour pouvoir les intégrer dans la structure [64].

Tableau I. 2 - Fibres utilisées dans les mélanges.

Fibres biopolymères	lin	[65–68]
	sisal	
Fibres métalliques	acier	[30,48]
Fibres minérales	basalte	[30,69]
	carbone	[30,70],
Fibres amorphes	verre	[30,49],
Fibres polymères synthétiques	polypropylènes	[25,42,43,50,51,55,60,71,72]

La première possibilité de renfort consiste en l'ajout de fibres dans la formulation, cette technique est appelée, "Fibre reinforced concrete" (Printable FRC) [30,64]. Différents types de renforts sont utilisés (Tableau I. 2). Cette technique permet de ne pas modifier les imprimantes, sauf dans le cas où les fibres seraient ajoutées juste avant l'extrusion [73]. La plus grande difficulté à surmonter ici est l'emmêlement des fibres qui passent par la buse d'extrusion. Dans ce cas, l'idéal serait l'obtention d'une distribution aléatoire qui améliorerait les propriétés mécaniques isotropes, le passage par la buse ayant tendance à donner une orientation préférentielle aux fibres [54].

- « 3DCP with reinforcement cable » est un système où l'imprimante vient dérouler un câble de renfort durant l'impression [64,74]. Le « Mesh reinforcing method for 3D Concrete Printing » est un système d'ajout d'une trame de renfort sur l'imprimante 3D en parallèle de l'impression. Ce système permet de faire le lien entre les couches grâce à la trame [52].
- « 3D printed concrete formworks » permet l'ajout de barres, de clous ou de vis de renfort en parallèle de l'impression de manière manuelle ou automatisée. Plusieurs stratégies sont utilisées pour ajouter les renforts, soit dans le même sens que l'impression, soit à la perpendiculaire des couches ou soit en biais par rapport au sens d'impression [64,75,76].
- Une autre stratégie repose sur la fabrication d'une ossature de support 3D sur laquelle on vient ensuite projeter du béton. Dans ce principe appelé « Mesh Mould Technology », c'est un robot qui fabrique l'ossature 3D en soudant des barres d'acier [64,77,78]. Sur le même principe, « Pre-installed reinforcement method » [52] est une méthode variante qui utilise une imprimante 3D afin de déposer le mélange autour d'une grille de renfort.
- Comme présenté précédemment, le Slipforming (ou « Smart Dynamic Casting ») consiste en l'impression verticale de béton autoportant. Des renforts sont utilisés avec cette technologie. La trame de support est déposée avant l'impression et le dépôt de béton s'effectue verticalement, autour des renforts [64,76,77].
- Finalement, on peut également trouver des méthodes dont l'ajout de renforts se fait après impressions sur l'extérieur des éléments imprimées, comme les méthodes appelées « External reinforcement arrangement » [64] et « Prestressed external reinforcement »

[64,76] qui consistent à la mise en place de renforts contraints à l'extérieur de plusieurs éléments imprimés.

1.5.3. Ajout support

L'ajout de support donne à l'impression 3D la possibilité d'atteindre des formes plus complexes tout en pouvant économiser de la matière en utilisant un modèle stabilisé. Pour cela, les supports sont utilisés, soit en étant ajoutés à la main en cours d'impression, soit en étant imprimés en même temps que le reste de la pièce.

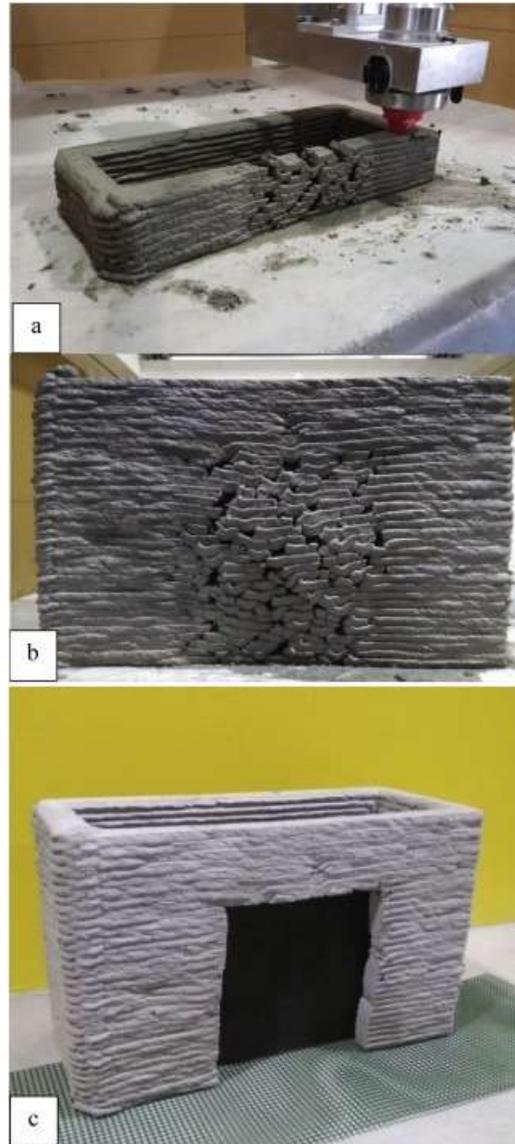


Figure I. 5 - Impression de supports avec la même formulation en jouant sur les paramètres d'impression a) impression avec support b) avant le post-processing pour enlever les supports c) résultats après le post-processing d'après Tay et al. [79].

Généralement, le matériau utilisé comme support est d'une nature différente, il peut être constitué de plastique, de sable ou de tout autre matériau qui puisse être retiré sans endommager la pièce imprimée [28,80]. La pâte d'impression est également utilisable comme support, mais dans ce cas les paramètres d'impression doivent être adaptés [79]. En effet, pour que la pâte soit utilisable à la fois pour former la pièce et pour faire offre de support, il faut que le matériau soit portant et puisse se découpler facilement du reste du travail (Figure I. 5).

I.6. Formulations et paramètres d'impression

I.6.1. Formulation

La formulation doit être adaptée au procédé de fabrication par extrusion et notamment en fonction de la taille de l'imprimante, du dimensionnement de la buse et du système d'alimentation de la matière. Aujourd'hui, il existe des imprimantes de toute dimension adaptées aux pâtes, aux mortiers et aux bétons.

Dans la composition d'un béton pour l'impression 3D, il y a une grande partie de liant. Ce dernier est souvent constitué de ciment portland, généralement en plus grande quantité que pour les bétons conventionnels [81].

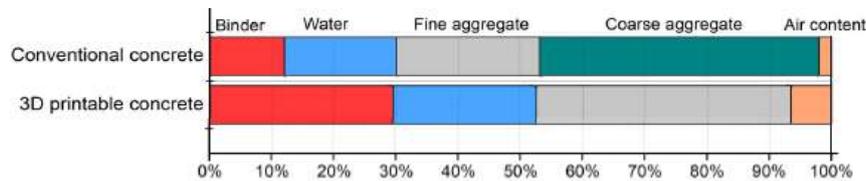


Figure I. 6 - Comparaison des pourcentages volumiques pour des bétons conventionnels et des bétons pour l'impression 3D [81].

Une partie de ce ciment est substituable par des matériaux tels que les fumées de silice, les cendres volantes, les calcaires ou les nano-silices. On réduit ainsi l'impact environnemental en réduisant la part de ciment qui est plus importante que pour un coulage classique (Figure I. 6) [81].

La quantité d'eau est déterminée par le rapport massique eau sur ciment (E/C), ou dans les cas spécifiés un rapport eau sur liant quand le ciment n'est pas le seul liant utilisé (E/L). Il faut qu'elle soit en quantité suffisante pour que l'ensemble du ciment puisse réagir et que le comportement rhéologique soit adapté à l'extrusion sans perdre la forme imposée par la buse. Afin d'obtenir un comportement rhéologique adapté à l'extrusion sans pour autant augmenter la quantité d'eau, on peut également utiliser des adjuvants.

La majorité des imprimantes de construction 3D ont été développées pour des applications à base de mortiers. Les granulats utilisés doivent être adaptés à l'extrusion, notamment aux dimensions étroites de la buse qui sont de l'ordre de quelques mm ou cm. L'utilisation de sables avec une taille maximale contrôlée est nécessaire (Tableau I. 1). La granulométrie est choisie pour correspondre au mode de fabrication, en moyenne, elle est limitée à 2 mm. De manière pratique, il faut privilégier

au minimum une taille de buse dix fois plus grande que la taille maximum des grains de sable. Dans l'étude d'El Cheikh et al., ce ratio entre le diamètre de la buse et le diamètre maximum des grains est déterminé à 4,25 minimum [39]

Il peut également avoir des fibres de renforts dans la formulation (I.5.2 - Ajout de renforts). La présence de fibre peut influencer la viscosité du mélange, il faut donc faire attention à corriger la rhéologie du mélange lorsque l'on ajoute des fibres.

1.6.2. Paramètres d'impressions

Les paramètres d'impressions correspondent à tous les éléments modifiables du procédé, qui, en dehors des matières premières utilisées, entraînent une conséquence sur l'impression finale (Tableau I. 3).

Tableau I. 3 - Paramètres d'impression.

Paramètres d'impression	Référence
Géométrie de la buse (forme et taille)	[37,39,41,47,76,82–84]
Hauteur de la buse	[37,50,53,81,83,84]
Angles de la buse	[85]
Intervalle de temps d'impressions entre deux lignes consécutives	[37,42,50,53,76,81,83,86]
Humidité de la couche	[50,83]
Débit de matière	[27,37,79,84,85,87]
Largeur de la couche	[82]
Hauteur totale des couches	[82,85]
Épaisseur de la couche	[82,87]
Largeur de la pièce	[82]
Trame de remplissage de la pièce	[36,76,85,86]
Chemin d'impression de la pièce	[27,37,76,84,86,87]
Vitesse d'impression	[27,37,53,79,81,83–87]
Différence de vitesse d'impression	[76,86]
Dimension minimum de tolérance	[76]
Longueur du contour de la pièce	[37,82,86]
Angles possibles de trajet	[86]

Maintiens de surface de contact	[29]
Utilisation de supports	[82]
Environnement	[79,82]
Géométrie de la pièce	[86]

Ces paramètres sont choisis selon la technologie et l'équipement de la machine. Par exemple, la géométrie et la taille de la buse influencent la forme et la qualité de la couche. En ce qui concerne la taille de la surface d'impression, elle contrôle la longueur totale du contour de la pièce, sa largeur, sa hauteur et le volume maximal de la pièce. La dimension minimale de tolérance est l'écart minimal atteint par la configuration de la machine.

Certains paramètres choisis pour fabriquer le fichier instruction « G-code » sont assez communs. On retrouve généralement : hauteur et épaisseur de couche, vitesse et débit de la tête d'impression, trame de remplissage de la pièce, débordement ou écart par rapport au rang adjacent.

Il y a des paramètres qui influencent l'impression, mais qui ne sont pas forcément contrôlables. Par exemple : l'intervalle de temps entre deux couches successives, les angles possibles de trajet, le maintien de surface de contact et l'utilisation de supports. C'est également le cas pour les paramètres liés à l'environnement et à l'humidité de la couche qui influencent grandement l'impression, mais qui malheureusement sont sujets à des variations temporelles.

I.7. Exemple d'application de l'impression

L'impression 3D de pâte cimentaire est utilisée dans les cas où les méthodes de constructions classiques sont limitées soit par la forme, soit par l'environnement, etc ... Cependant, le recours à cette technologie est souvent employé pour expérimenter de nouveaux projets ambitieux.

I.7.1. Maison

L'application majoritaire de l'emploi de l'impression 3D en béton consiste en la fabrication de maisons. Ce type d'impression nécessite une grande structure et un temps d'impression de plusieurs jours. Les structures sont pour le moment limitées en taille, car il est compliqué de monter en hauteur. Celles-ci sont limitées à un étage unique ou sont associées à d'autres techniques pour obtenir un étage supérieur (Figure I. 7) [62,79,88,89].

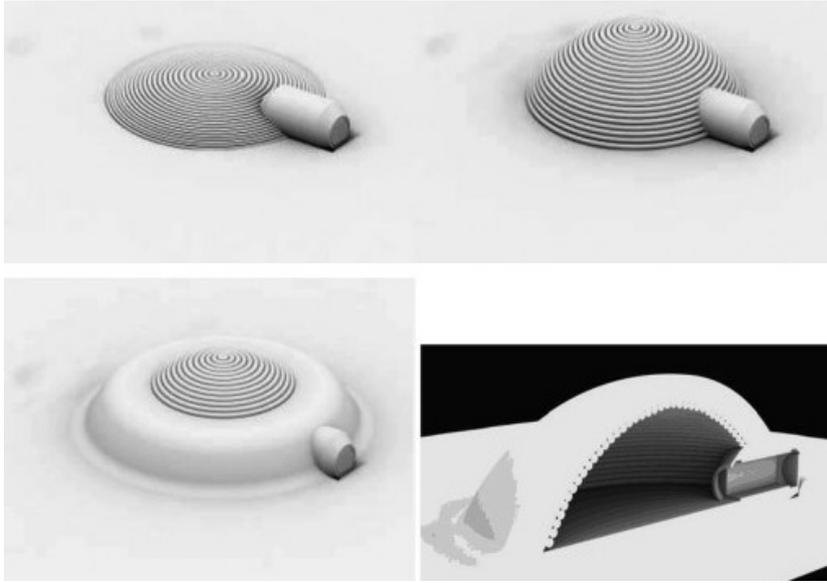


Figure I. 7 – Exemple de construction imaginée pour la création d’abri sur la Lune par Cesaretti et al [62].

1.7.2. Colonne

Des colonnes sont imprimables avec plusieurs types d’impression et permettent une variation de formes. On accorde beaucoup d’attention au rendu esthétique de ces éléments de structures, car ce sont des éléments visibles (Figure I. 8). De plus, ces éléments sont parfois imprimés en une pièce et non en plusieurs éléments [34,90,91].

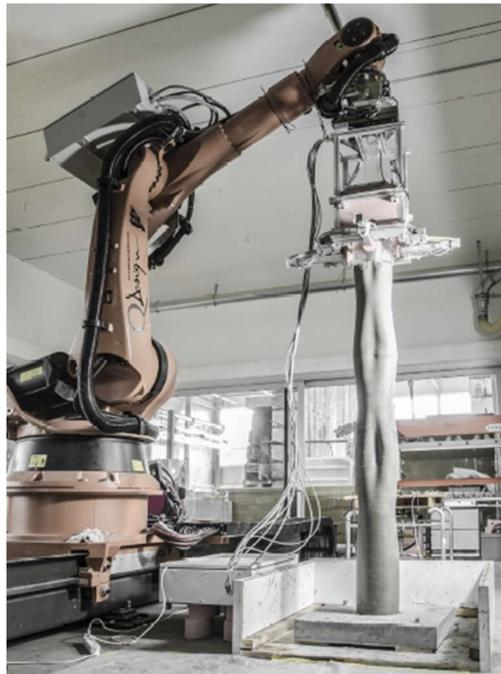


Figure I. 8 - Colonne de 1.9 m obtenu par Smart Dynamic Casting par Lloret-Frischi et al. [34].

1.7.3. Mur

A défaut de fabriquer des maisons complètes, des portions de mur sont imprimées pour créer des nouveaux espaces et pouvoir donner un design particulier (Figure I. 9). Lors de leur création, les murs sont généralement composés de deux parois laissant un espace où il est possible d'intégrer des matériaux isolants, des éléments de plomberie ou d'électricité [85,92,93].



Figure I. 9 - DFAB « Mesh mould wall », mur obtenu par « Mesh mould » par Hack et al. [93].

1.7.4. Pont



Figure I. 10 - Pont pour vélo imprimé par 3D Concrete printer de Salet et al. [27].

Dans le cas de la réalisation de ponts en impression 3D, ce sont le plus souvent des modules imbriqués qui sont utilisés (Figure I. 10), même s'il est également possible d'imprimer des ponts en une seule fois [27,94].

1.7.5. Mobilier urbain

Des mobiliers urbains comme des bancs [42,95] ou des abris bus [96–98] sont imprimés en une pièce, en utilisant moins de matériaux et en créant de nouveaux esthétismes (Figure I. 11).



Figure I. 11 - Abris bus imprimée par Zhang et al. [98].

1.7.6. Récif artificiel

Les récifs artificiels sont utilisés pour remplacer des supports naturels qui soit n'existent plus, soit répondent à des exigences spécifiques pour participer à la sauvegarde de certaines espèces. Ainsi, les objets imprimés sont désignés pour correspondre aux espèces à sauvegarder. Les formes des récifs artificiels sont aussi inspirées des formes naturelles pour se fondre de façon mimétique dans les milieux naturels (Figure I. 12) [99–104].

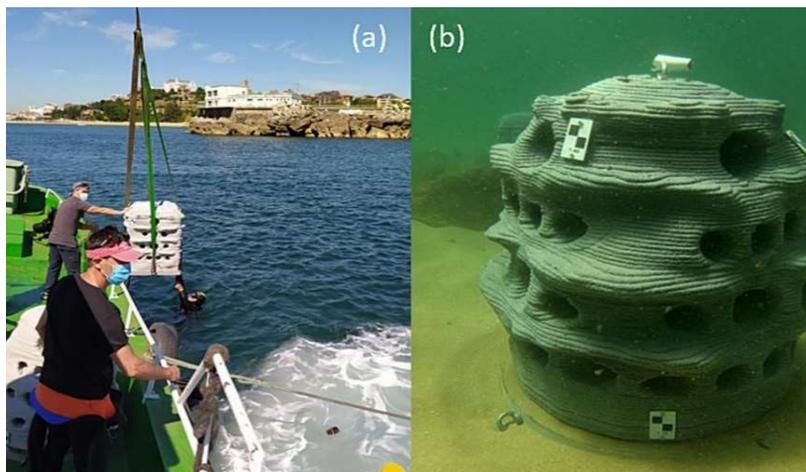


Figure I. 12 – Récif artificiel imprimé en 3D a) lors de son déploiement b) après son immersion [104].

I.8. Essais pour l'impression 3D : Essais à l'état frais

I.8.1. Rhéologie

La rhéologie est la science qui met en relation les contraintes et les déformations en prenant compte de leur passé, leurs valeurs à un point donné et leurs dérivés par rapport au temps [105].

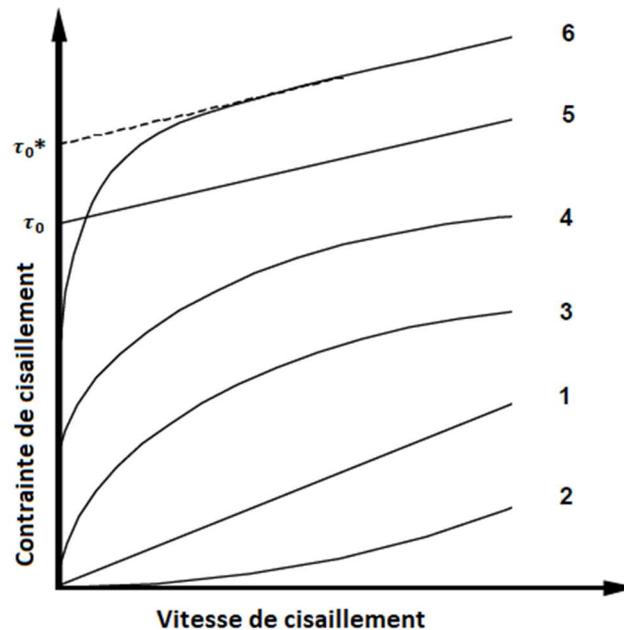


Figure I. 13 - Différents types de comportement rhéologiques (1- Newtonien, 2- visco-épaississant, 3- visco-fluidifiant (pseudoplastique), 4- visco-fluidifiant (pseudoplastique) avec seuil, 5- Bingham plastique idéal, 6- Bingham plastique non-idéal [105].

Pour pouvoir être imprimable, le matériau cimentaire est développé pour satisfaire aux exigences de l'extrusion, mais également adapté aux caractéristiques de l'imprimante utilisée. Le comportement rhéologique des pâtes est caractérisé par un des modèles viscoplastiques [82], par exemple, le modèle de Bingham (Figure I. 13) plastique idéal. Il se caractérise par une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement (τ), la vitesse de cisaillement (aussi appelé gradient de vitesse ou taux de cisaillement) ($\dot{\gamma}$), avec un seuil de cisaillement (τ_0), qui représente la contrainte minimale pour laquelle le mélange se déforme. Ici, « μ » est la viscosité plastique et « $\dot{\gamma}$ » la vitesse de cisaillement [106,107].

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (1)$$

Le modèle de Bingham est aussi utilisé de manière modifiée en utilisant une variation non-linéaire avec par exemple un second ordre :

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} + u\dot{\gamma}^2 \quad (2)$$

Le terme « u » qui représente l'écart à la linéarité, permet d'obtenir une courbe théorique plus proche de la réalité observée, sans précision quant à sa représentativité physique.

Un autre modèle possible est celui de Herschel–Buckley. Le mélange frais devient fluide lorsqu'on atteint le seuil de cisaillement. Puis, au contraire du modèle de Bingham, le mélange ne suit pas une courbe linéaire, mais une augmentation de la viscosité en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Avec τ la contrainte de cisaillement, τ_0 le seuil de cisaillement, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, k l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement. La constante n est supérieure à 1 si le mélange est rhéoépaississant et comprise entre 0 et 1 pour un mélange rhéofluidifiant [107].

Le comportement d'un mélange cimentaire ne peut pas totalement être traduit par ces modèles. En effet, en pratique, il est possible de voir un décalage de réponse entre deux mesures successives. Le comportement évolue donc avec le temps et le mélange est dit thixotrope [108]. Ce comportement est réversible. Cependant, les réactions d'hydratation du ciment modifient peu à peu la viscosité du mélange et ce comportement perd sa capacité de réversibilité.

Différents montages, mesures et protocoles sont utilisés pour évaluer les différentes grandeurs rhéologiques. L'une des évaluations la plus utilisée consiste à soumettre le mélange à une vitesse constante et de contrôler l'évolution de la contrainte en fonction du temps ou de l'évolution du seuil de cisaillement (évaluer à $\dot{\gamma} = 0$), au cours du temps. Avec cette évaluation, il est possible de déterminer le temps d'utilisation ou de comparer les formulations entre elles [25,59,82,86,109,110].

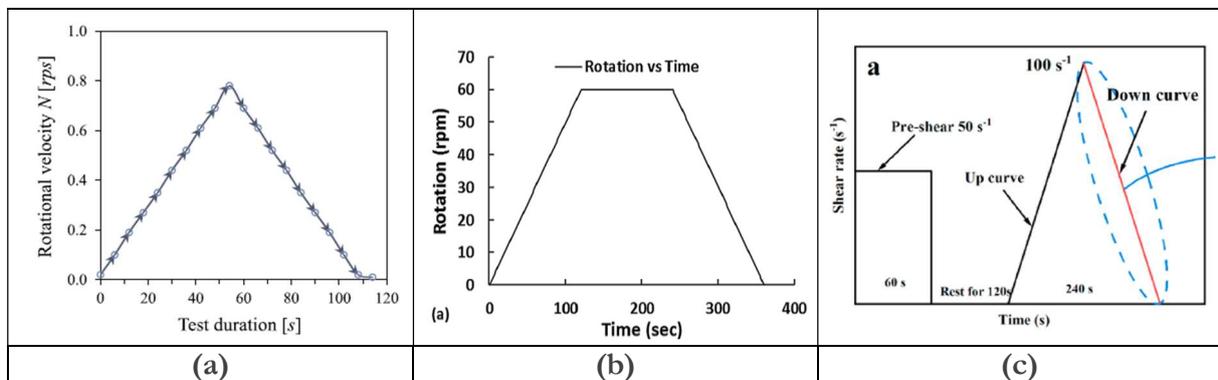


Figure I. 14 – Exemple de programmes utilisés pour déterminer la thixotropie, le seuil de cisaillement et la viscosité plastique a) protocole à monter et descente égale [44] b) protocole à palier [49] c) protocole à pré-cisaillement [111].

Pour l'évaluation du comportement thixotrope, le mélange peut être soumis soit à une augmentation de la vitesse, puis à une descente égale de la vitesse (Figure I. 14. a) [44,46,112], soit avec l'introduction d'échelons [56,57], soit avec un plateau avant l'étape de descente de la contrainte (Figure I. 14. b) [49,53,58] ou soit avec un pré-cisaillement (Figure I. 14. c) [36,111,113]. Avec ces protocoles, le seuil de cisaillement statique, dynamique et la thixotropie du mélange peuvent être évalués. La mesure du comportement rhéologique des mélanges est un bon indicateur, mais les

rhéomètres sont souvent limités au regard des grandes valeurs de contrainte de cisaillement à atteindre, qui peuvent atteindre plus de 1000 Pa [82].

Ainsi, d'autres méthodes sont utilisées pour estimer le comportement rhéologique comme les tests d'effondrement au cône d'Abrams ou mini cône. L'affaissement du mélange permet de délimiter des comportements adaptés ou non à l'imprimabilité. La méthode permet d'estimer les grandeurs rhéologiques [26,49,74,84,87,114]. Dans le même but, des tests d'effondrement au cylindre sont expérimentés, ainsi l'effondrement du mélange peut déterminer le bon comportement [46,65,68,72,110,115]. Le test d'étalement à la table à choc est aussi utilisé [25,44,46,65–68,72,74,87]. Les tests de pénétration ou test plongeur Vicat, permettent de mesurer la résistance à la pénétration du mélange en fonction du temps [65–68,72,74,116,117]. Il semble nécessaire de joindre d'autres indicateurs avec ces mesures rhéologiques.

1.8.2. Ouvrabilité

L'ouvrabilité est un indicateur très important permettant d'estimer la capacité du mélange à tenir une certaine consistance. Cet indicateur est souvent relié aux grandeurs rhéologiques de viscosité et de seuil de cisaillement. Les essais déterminants la rhéologie par équivalence sont également utilisés pour estimer l'ouvrabilité des mélanges.

L'ouvrabilité est déterminée grâce à des essais scissométriques [43], à des tests d'affaissement [49,87], des tests d'écoulements [87], au cône pénétromètre [65–68,72], ou grâce à un essai d'extrusion en fonction du temps à l'aide d'un pistolet à joint modifié [66].

1.8.3. Pompabilité

La pompabilité est la capacité du mélange à être entraîné par une pompe, pour ensuite être extrait. Elle est caractérisée en déterminant le moment où le mélange s'extrait en maintenant le débit de sortie en fonction de la vitesse imposée de la pompe. Pour Tay et al. [87], la pompabilité est définie en regardant la largeur des cordons en fonctions de la vitesse de l'impression. Pour Khalil et al. [118], la pompabilité est donnée en fonction de la longueur de la couche pour une vitesse donnée.

1.8.4. Extrudabilité

L'extrudabilité est le paramètre qui permet d'évaluer l'aptitude du mélange à être extrait à travers une buse de façon continue, tout en maintenant sa forme. Généralement pour l'évaluer, un filament est extrudé et la conformité dimensionnelle est observée.

Pour Rahul et al., ce paramètre est déterminé grâce à la fabrication d'un boudin de 30 cm de long et de la mesure pour contrôler la conformité dimensionnelle sur la longueur. Cette mesure permet d'avoir un mélange optimal extrudable [25]. Pour Le et al., l'extrudabilité d'un mélange est estimée en produisant 5 groupes de 1 à 5 rangés de filaments de 30 cm en continu [43]. Le comportement à l'extrusion est aussi étudié par le dépôt de premières couches avec un pistolet [118].

L'étude de la conservation de la forme de la largeur du filament extrudé à travers une buse d'un certain diamètre est aussi contrôlé pour déterminer l'extrudabilité [45,55,119].

Cet indicateur se fait surtout avec une évaluation visuelle. Ce paramètre permet d'éliminer ou d'améliorer les mélanges lors de l'extrusion. C'est une première étape d'évaluation, mais elle ne permet pas de déterminer complètement la faisabilité de l'impression.

1.8.5. Constructibilité

La constructibilité est la capacité d'une couche extrudée à soutenir son propre poids et le poids des couches au-dessus. La méthode la plus utilisée est de déterminer le nombre de couches superposables avant leurs effondrements [25,43,46,86,87,118,120]. Sans utiliser l'extrusion, le mélange est écrasé à l'aide d'une presse entre deux plaques parallèles [35,55,109]. Également, le mélange est simplement vérifié via la stabilité d'un cylindre frais mis en forme grâce à un moule [55,110], ou à une mesure non-destructive ultrasonore [71].

1.8.6. Fenêtre d'utilisation

La fenêtre d'utilisation est l'intervalle de temps pendant lequel le mélange est utilisable. Ceci permet de déterminer les limites temporelles d'utilisation du mélange.

Ce temps est déterminé en effectuant les tests précédents en fonction du temps. Par exemple, cette fenêtre est donnée en regardant l'évolution des grandeurs rhéologiques déterminées par des tests d'effondrement, en fonction du temps pour évaluer le potentiel de différents mélanges [43,49]. Dans la même idée, le temps d'utilisation est déterminé, par le suivi en fonction du temps des résultats obtenu par des mesures rhéologiques [25,53], par des valeurs au pénétromètre [55], au plongeur Vicat [111], par l'estimation de la résistance à la pénétration à l'eau, ou par calorimétrie semi-adiabatique [25]. Plus simplement, Paul et al. [49] déterminent ce temps au moment à partir duquel il devient difficile d'extraire le mélange. Finalement, cette fenêtre est estimée en contrôlant la constructibilité en fonction du temps. Ceci permet de déterminer le temps d'utilisation minimum et de maximum après le début du mélange [55].

1.8.7. Temps entre chaque couche

Le temps entre chaque couche est mesuré pour contrôler la création d'une interface du mélange. En effet, le mélange ayant une limite d'utilisation, il est nécessaire de déterminer le temps efficace entre chaque couche déposée. Celui-ci détermine si la structure se tient et que la stabilité des couches soit correcte avec une adhésion suffisante entre elles. Si le temps entre chaque couche est trop faible, la première couche ne pourra pas soutenir la suivante. Si le temps entre chaque couche est trop élevé l'adhésion entre les couches ne sera pas bonne [25,76]. De plus, une déformation des couches est induite à cause du dépôt de la nouvelle couche [55].

1.8.8. Retrait au jeune âge (période courte)

Le retrait juste après l'impression est la contraction sur lui-même du matériau encore dans l'état frais. Cette contraction est due à plusieurs éléments : l'eau en surplus qui s'évapore en fonction de l'humidité et de la température ambiante (qui est accentuée avec l'absence de coffrage sur les structures imprimées), l'accroche du matériau au support, etc. Ce retrait, s'il se produit induit des fissurations et la perte de la cohésion de l'objet. Pour évaluer ce retrait au jeune âge, des lignes sont imprimées en 3D et sont soumises à des conditions de température, d'humidité et de flux d'air contrôlés. Ainsi, le retrait et les fissurations sont mesurés pour un mélange et des conditions environnementales données. Le système est contrôlé par une prise d'image pour un temps n'excédant pas 1 jour. La déformation des lignes imprimées est largement supérieure à un béton classique estimé à $1,84 \mu\text{m}/\text{mm}$. La présence de renforts et de glissement entre les lignes induit des fissurations et des grandes déformations [121,122].

1.8.9. Impression de pièce entière

L'impression d'une pièce entière est le test de validation final du procédé de fabrication avec le mélange en tenant compte de toutes les étapes précédentes. La pièce est soit un objet type simple, comme un cylindre soit un objet de forme complexe. Malgré toutes les étapes précédentes de validations, des adaptations finales des paramètres de l'imprimante sont souvent envisageables [43,55,118]. S'il n'y a pas de design, la solution la plus utilisée est la fabrication d'un cylindre, qui est une solution simple : la vitesse d'impression reste constante, sans changement brusque de direction, ce qui permet de voir les défauts de débit ou de constructibilité [30,56,86].

I.9. Essais pour l'impression 3D : Test à l'état durci et durabilité

Les contrôles sont des mesures physiques, des mesures de résistances mécaniques et des mesures de durabilités des matériaux. Ceux-ci sont utilisés pour contrôler le bon fonctionnement du procédé de dépôt de matière, pour comparer les différents dessins 3D, ou les différentes formulations. Le procédé de mise en forme par impression 3D a tendance à rendre le matériau anisotrope et de ce fait, à réduire leurs performances par rapport aux bétons coulés [61]. La stratégie de mesure doit pouvoir mesurer cette différence de performance en fonction des paramètres ou des formulations.

1.9.1. Résistance mécanique des matériaux : Résistance en compression

La résistance en compression est évaluée grâce à un test destructif, un échantillon est soumis en compression à l'aide d'une presse. Les différences entre les tests sont surtout visibles dans le choix du modèle soumis à la charge et dans la réalisation des échantillons. En effet, les éprouvettes sont sous différentes formes comme des cubes, des parallélépipèdes, ou des cylindres. Ces éprouvettes peuvent être imprimées puis extraites aux bonnes dimensions, coulées ou

imprimées dans un moule. Dans le Tableau I. 4, sont répertoriés les différents paramètres d'essais choisis dans la littérature.

Tableau I. 4 - Paramètres des essais mécaniques en compression.

Référence	Choix du modèle de l'éprouvette	Types de fabrication	Echéance des essais	Nombre de directions de l'essai	But de l'étude
Le et al. [42]	Cubes 100 mm de côté mortier fibré	Imprimés extraits / Coulés	Cure dans l'eau à 20°C - 1, 7, 28, 56 jours	3	Influence du mode de fabrication et également de la direction d'impression sur la résistance
Khalil et al. [118]	Pavés 4x4x16 cm ³ mortier ciment portland et ciment sulfoalumineux bélitique	Imprimés dans un moule et coulés	Cure à 20°C enveloppé 100% humidité relative – 2, 7, 28, 60 jours	1	Même tendance mais résistance des éprouvettes imprimées inférieure à cause de la porosité
Asprone et al. [26]	Cylindre vide 29 mm d'épaisseur, diamètre et hauteur 200 mm	Imprimés			Influence de l'impression sur la résistance des matériaux
Kloft et al. [60]	Prismes	Imprimés extraits (par extrusion et spray) et coulés	Cure à 20°C dans l'eau 14 jours	2	Influence de la méthode d'impression sur la résistance – meilleures résistances des échantillons imprimés (spray >extrudé>coulé)
Wolfs et al. [50]	Cubes 40 x 40 x 40 mm ³	Imprimés extraits et coulés	7 jours	3	Influence des paramètres d'impressions (intervalle de temps entre deux lignes d'impression, hauteur de la buse, surface hydratée)

Paul et al [49]	Cubes 40 x 40 x 40 mm ³	Imprimés extraits et coulés	Cure à 21°C et 60% humidité 7, 14, 28 jours	3	Différents mélanges et différentes directions
Zareiyan et Khoshnevis [40]	Cylindriques diamètre 10 cm x 20 cm	Coulés	14, 28 jours	1	Sélection de la taille des granulats
Rahul et al [51]	Cubes 50 x 50 x 50 mm ³	Imprimés extraits et coulés		3	Influence des adjuvants et de la méthode de fabrication (pas d'influence de la direction et coulé>imprimé)
Xu et al [111]	Cubes 20 x 20 x 20 mm ³	Imprimés coupés	Cure à 20°C et 95% humidité		Influence des adjuvants
Dejaeghere et al. [115]	Cubes 50 x 50 x 50 mm ³	Coulés	Cure à 20°C dans l'eau - 1, 3, 7, 28 jours	1	Influence des adjuvants dans le temps
Marchment et Sanjayan [52]	Cubes 25 x 25 x 25 mm ³	Imprimés extraits et coulés	Cure 23°C, 50% humidité - 7 jours	2	Influence des renforts (pas d'influence de directions coulé > imprimé)
Hambach et Volkmer [30]	Cubes 28 mm de côtés	Imprimés polis	Cure 24h dessiccateur à 100% humidité ; 6 jours dans un bain d'eau ; puis 21 jours à 58% humidité - 28 jours	2	Influence des fibres de renfort et de l'orientation grâce à un schéma de remplissage
Panda et al. [54]	Cubes 40 x 40 x 40 mm ³	Imprimés	Cure à température ambiante - 28 jours	3	Quantité de fibres
Rubio et al [67]	Cubes 50 x 50 x 50 mm ³	Imprimés extraits et coulés en 2 couches	Cure 20°C - 7 jours		Influence des adjuvants et des fibres naturelles

La plupart des essais montrent que les échantillons imprimés ont une résistance moins importante que les échantillons coulés, certainement à cause des choix de matières premières et des paramètres d'impression.

1.9.2. Résistance mécanique des matériaux : Résistance en flexion

La résistance en flexion est évaluée grâce à un test destructif où un échantillon est soumis à une force en flexion à l'aide d'une presse. Souvent, les essais sont effectués selon un montage en flexion 3 points, ou 4 points [64].

Pour les mesures avec le montage en flexion 3 points, Paul et al. [49] regardent l'influence de la direction d'impression sur la résistance des parallélépipèdes extraits suivant 2 directions et selon le temps après impression. De même pour Rahul et al., ainsi que Panda et al., la résistance est comparée à celles des pavés coupés suivant 3 différentes directions [51,54].

Avec le même montage, Wolf et al. étudient à l'aide de parallélépipèdes sciés suivant les 3 directions, à savoir : l'influence de différents paramètres d'impression tels que : l'intervalle de temps entre deux couches, la hauteur de la buse et la déshydratation des couches. Les principaux paramètres qui influencent la résistance à la flexion, dans ce cas, sont la déshydratation de la couche et la hauteur de la buse. Les résultats ici restent identiques à ceux de l'échantillon coulé [50].

L'intérêt d'utiliser des renforts intégrés dans la structure 3D, est évalué grâce à des pavés sciés et taillés perpendiculairement à la direction des renforts. La résistance des pavés est comparée à des grandeurs connues sans renforts, pour des fibres [30], et pour des grilles de renforts [52]. Dans ce cas, les échantillons imprimés en 3D renforcés ont tendance à montrer de meilleurs résultats que les échantillons non renforcés. Le type de renfort et la trame d'impression jouent un rôle majeur dans la résistance à la flexion.

Des essais sont aussi réalisés en flexion 4 points sur des échantillons parallélépipédiques extraits d'une pièce plus grande pour voir l'influence du chemin d'impression sur la résistance en flexion [42].

Les résistances en flexion sont souvent meilleures lorsque le test est effectué dans les directions perpendiculaires aux lignes d'impression.

1.9.3. Résistance mécanique des matériaux : Résistance en traction

La résistance en traction est évaluée grâce à un test destructif où un échantillon est soumis en tension avec une presse. Ce test est souvent le moins utilisé, là aussi, les cubes sont testés suivant 3 directions à différents intervalles de temps entre les couches [50]. Panda et al ont constaté sur des parallélépipèdes extraits suivant 2 directions la même chose pour les essais [54]. Le test en traction se fait également par des essais de fendages sur des cylindres coulés [40].

1.9.4. Résistance mécanique des matériaux : Adhésion des couches

L'adhésion des couches permet de contrôler le bon fonctionnement du procédé d'impression 3D et la durabilité du mélange. Si l'adhésion est mauvaise, le problème peut venir du mélange ou des paramètres d'impression. Ainsi, un contrôle de l'adhésion est fait avec des microphotographies au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Si l'adhésion est peu assurée les différentes couches sont visibles ou des trous entre les couches sont apparentes [76]. L'adhésion est également contrôlée par un test de résistance grâce à une flexion sur des cylindres imprimés en deux fois avec un intervalle de temps donné [42,123], sur des cylindres extraits comparés à des échantillons coulés [51,53]. Pour finir, des échantillons sont spécifiquement fabriqués pour tester la liaison entre les deux couches. Ils sont constitués de deux couches, chaque couche est collée aux plaques de traction (Figure I. 15) [124].

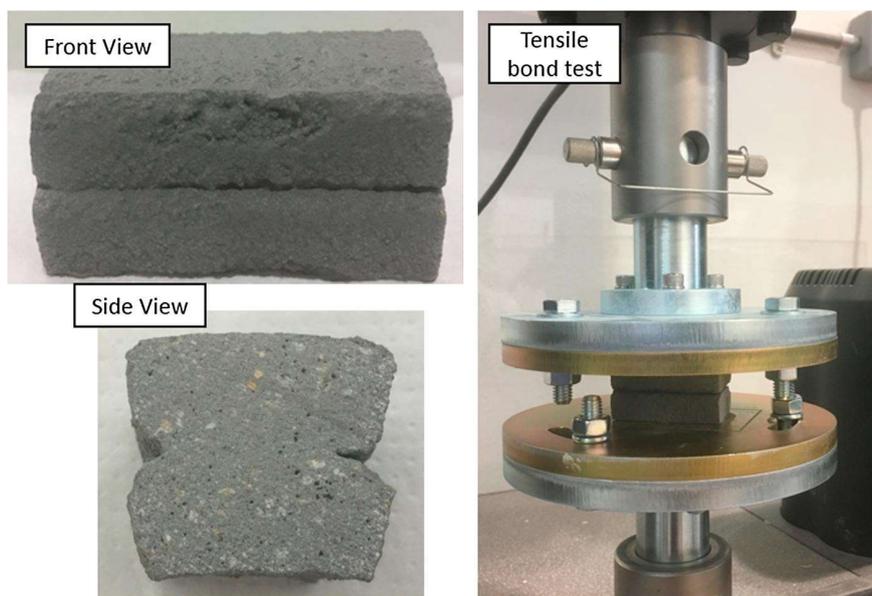


Figure I. 15 – Images des échantillons fabriqués pour les essais de traction pour évaluer l'adhésion des couches [57].

1.9.5. Résistance mécanique des matériaux : Résistance à l'arrachement des renforts

Le test d'arrachement des renforts permet d'évaluer l'adhésion des renforts à la matrice. L'échantillon est soumis à un effort mécanique et détermine si le renfort s'intègre bien dans la matrice. Ce sont les renforts qui sont soumis directement à l'arrachement. Les éprouvettes sont confectionnées de sorte à pouvoir arracher les renforts jusqu'au glissement de ces derniers. Les essais d'arrachement montrent une différence entre le béton coulé et le béton imprimé, en raison de la qualité du procédé de fabrication. Les échantillons coulés ont tendance à avoir une plus grande résistance à l'arrachement. Ces résultats dépendent également du type de renforts utilisés [125–128].

1.9.6. Mesure physique en lien avec la durabilité : Masse volumique et porosité apparente

La masse volumique est mesurée et comparée avec sa valeur théorique. L'étude de la masse volumique peut indiquer la précision du procédé ou de la présence de défauts qui fragilise la structure. Pour Buswell, la mesure est faite par saturation à l'eau. Cette mesure détermine la qualité de l'impression selon la formulation [76]. Pour Hambach et al., la masse volumique mesurée par pycnomètre à hélium permet de déterminer l'influence du motif d'impression sur cette dernière. Les motifs ayant des résultats similaires aux échantillons coulés sont alors sélectionnés [30].

La porosité apparente dans un échantillon imprimé permet également de contrôler la qualité de l'impression, par saturation sous vide de l'échantillon [51] ou avec le pycnomètre à hélium [30]. Ainsi, une impression grossière peut engendrer une porosité importante avec des pores de grosses dimensions. Cette porosité peut induire une résistance inférieure à celle d'un matériau coulé. Elle est déterminée par la présence de trous par analyses d'images. Ceci permet d'analyser la qualité de l'impression. Lorsque l'impression est de bonne qualité, les propriétés des échantillons obtenus par impression peuvent surpasser celle des échantillons coulés [42].

1.9.7. Mesure physique en lien avec la durabilité : Retrait et gonflement sur le long terme

Le retrait est une variation dimensionnelle qui commence juste après la mise en forme. Ce dernier apparaît lorsque le matériau est encore dans sa période de durcissement. Celui-ci, s'il est important, provoque alors l'apparition de défauts. Il est souvent visible lorsque la proportion de ciment est importante, ce qui est le cas dans l'impression 3D. Si les variations dimensionnelles sont positives, c'est un gonflement et si elles sont négatives, c'est un retrait. Ces variations dépendent des conditions de cure. L'impression 3D produit des effets de surfaces plus importantes par rapport à l'équivalent coulé à cause de la stratification des lignes d'impression. Les défauts induits fragilisent la structure et compromettent la durabilité de l'objet. Minimiser le retrait grâce à la formulation ou aux conditions de cure, permettent d'améliorer la résistance des matériaux dans leur milieu et dans le temps. La mesure du retrait est réalisée grâce à des moules en fer et des capteurs de déplacement qui permettent de visualiser la variation de longueur [42,61,122,129]. Une autre vaste étude menée par Moelich et al. [121] fait état des déformations et des craquelures sur les structures grâce à des analyses d'images au cours du temps en fonction des conditions de cure.

1.9.8. Durabilité : Perméabilité aux ions chlorure

La perméabilité des bétons aux ions chlorure permet de mesurer la durabilité du mortier ou du béton dans un environnement classé XS tel que l'environnement maritime. Les échantillons sont introduits dans un milieu salé tel que l'eau de mer artificielle ou naturelle. Si le milieu est artificiel, l'eau est salée à une concentration en chlorure de sodium NaCl d'au moins 33g/L, ou plus. Pour que la diffusion se fasse de manière unidirectionnelle, toutes les surfaces sont recouvertes de couches d'époxy sauf une. Le but est de surveiller l'évolution du front de diffusion des ions chlorure passant à travers le matériau en fonction du temps. Pour cela, après une période

donnée, l'échantillon est cassé perpendiculairement à la direction de diffusion et une solution de nitrate d'argent est aspergée en surface pour faire apparaître l'état d'avancement des ions chlorures. Pour les différentes études, c'est l'influence de la mise en forme qui est contrôlée. L'effet de strates produites lors de l'impression 3D est évalué en le comparant à un échantillon obtenu par coulage [122,129,130]. Pour Van der Putten, une formulation est évaluée avec des échantillons coulés et imprimés en 3D avec différents intervalles de temps entre chaque couche. Les échantillons sont immergés dans une solution de NaCl de 165 g/L à 20 °C. Dans cette étude, les échantillons imprimés en 3D présentent une plus grande pénétration de chlorure. Les échantillons avec un intervalle de temps important entre deux couches ont une pénétration plus importante [130]. Moelich et al., ont testé des échantillons coulés et des échantillons imprimés puis sciés. Ces échantillons ont été placés dans une enceinte sous vide saturée de solution de NaCl. Un courant électrique est appliqué pour accélérer l'attaque des ions. Dans cette étude, les échantillons imprimés ont une pénétration d'ions chlorure plus faible que le mortier standard [122].

1.9.9. Durabilité : Perméabilité aux gaz

La perméabilité au gaz, donne l'indication sur l'interconnectivité des pores. Ce critère donne une idée de la qualité de production de l'impression par rapport à un système de production classique. En effet, la quantité de pores connectés donne une indication de la perte de cohésion due à l'impression de l'échantillon. La perméabilité aux gaz est soit déterminée avec de l'air, du dioxygène ou du diazote. Moelich et al. ont choisi de soumettre leurs échantillons à un flux de dioxygène. Après 28 jours de maturation et 7 jours de mise à l'étuve, les échantillons imprimés sont découpés en forme de disque et analysés en perméabilité afin de voir la qualité de la mise en forme. Dans cette étude, les échantillons imprimés ont une perméabilité légèrement supérieure par rapport aux échantillons coulés [122,131].

1.9.10. Durabilité : Résistance à la carbonatation

La profondeur de carbonatation est l'évaluation de la transformation des phases hydratées des matériaux cimentaires soumis au CO₂ de l'atmosphère qui conduit à une dégradation progressive. Avec Zhang et al. [129], l'échantillon est introduit dans une enceinte saturée en CO₂ qui permet de générer une dégradation accélérée. Après différentes périodes, les différents échantillons sont fendus et une solution de phénolphtaléine est pulvérisée sur la section perpendiculairement à la direction de pénétration. Les profondeurs de carbonatation sont mesurées sur des échantillons imprimés en 3D et sur des échantillons coulés. Les échantillons imprimés en 3D (autour de 728/ mm en fonction du mélange) présentent une meilleure résistance à la diffusion du CO₂ que les échantillons coulés (autour de 12 mm à 28 jours en fonction du mélange). Tout comme Zhang et al., Sun et al. [132], mesurent la carbonatation avec un test de carbonatation accélérée sur des échantillons imprimés en 3D et coulés. Les échantillons imprimés en 3D sont découpés suivant les trois directions (x, y, z). Dans cette étude, les échantillons imprimés en 3D présentent un degré de carbonatation plus élevé que les échantillons coulés (6,15 à 9,21 mm selon les différentes directions à 28 jours contre 5,94 mm à 28 jours). Ceci est dû à une plus grande porosité induite lors de la mise en forme.

L'impression 3D ne semble pas pour le moment être ni bénéfique ni désavantageuse sur les propriétés, ces dernières dépendant surtout du bon déroulement de la mise en forme.

1.9.11. Durabilité : Attaque à l'acide

Les essais d'attaque acide permettent de suivre la détérioration d'un matériau selon son milieu d'exposition qui peut être plus ou moins agressif (milieu comportant de l'acide nitrique [133] ou de l'acide sulfurique [133,134]). Souvent, ce test est utilisé lorsque la formulation contient des liants de substitutions, souvent utilisés en l'impression 3D pour améliorer la rhéologie de la pâte. Dans le cas de Baz et al., les bains utilisés sont des solutions contenant 1 % à 3 % d'acide sulfurique. Ils comparent différents mélanges de mortier, imprimés en 3D et coulés. Les échantillons sont introduits dans les bains sur des périodes de 3, 7, 14, 21, 28, 42 et 58 jours. L'évolution de la perte de masse permet le suivi de l'attaque acide sur les échantillons au cours du temps. Les échantillons coulés et les échantillons imprimés en 3D ont des résultats pratiquement identiques. Cependant, la distribution de la taille des pores est différente. La littérature indique que les échantillons imprimés en 3D semblent avoir une micro-porosité réduite et une résistance accrue à l'attaque acide [134].

1.9.12. Durabilité : Attaque sulfatique

Les ions sulfates décalcifient les matériaux cimentaires au cours du temps. Zhang et al. plongent des échantillons imprimés dans une solution de sulfate de sodium dosée à 5 %. Les ions sulfates migrent à travers les pores et réagissent avec les ions calcium. Après 28 jours de cure, sur des cycles de 24 heures, la résistance mécanique est évaluée sur des échantillons imprimés en 3D et coulés, et ce, pour différents mélanges. Dans le cas d'une même formulation, les échantillons imprimés en 3D ont une meilleure résistance que les échantillons coulés [129].

1.9.13. Durabilité : Résistance au gel/dégel

Le cycle gel/dégel donne une indication de la détérioration du matériau face à une alternance d'exposition à des cycles de gel/dégel au cours de sa vie. L'échantillon est soumis à un grand nombre de cycles faisant varier la température ambiante avec des alternances de valeurs négatives puis positives de manière accélérée. L'évolution de la résistance mécanique ainsi que la perte de masse sont analysées pour suivre la dégradation du matériau. L'influence des composants et de la méthode de mise en forme est ainsi évaluée. Zhang et al., ont suivi l'évolution des propriétés mécaniques et de la perte de masse des échantillons en fonction du nombre de cycles. Finalement, les échantillons imprimés présentent des pertes de masse plus faibles et des pertes de résistance plus grandes que leurs équivalents coulés [135]. Weger et al. ont également montré l'évolution de la résistance d'échantillon imprimés 3D en fonction des cycles de gel/dégel avec et sans présence d'antigel. Les échantillons sans antigel peuvent résister aux cycles [129].

1.9.14. Durabilité : Résistance au feu

Les échantillons sont amenés à des températures élevées grâce à un four. L'évolution des propriétés mécaniques est évaluée en fonction des températures atteintes. Xiao et al., contrôlent les propriétés de différents mélanges après une exposition d'une heure à une température élevée. La perte de masse, les résistances à la compression et à la flexion sont mesurées après avoir chauffé les échantillons aux températures de 200 °C, 400 °C, 600 °C et 800 °C pendant 60 minutes. Quel que soit le mélange testé, la baisse des propriétés mécaniques est similaire pour tous les échantillons testés qu'ils soient coulés ou imprimés [81,136]. D'Hondt et al., mesurent également la résistance à la compression et à la flexion des échantillons après 2 heures d'exposition à différentes températures (20 °C, 120 °C, 250 °C, 400 °C et 600 °C). Les échantillons sont extraits, horizontalement et verticalement, sur des pièces imprimées en 3D. Les différentes propriétés n'ont pas été modifiées de manière significative, après avoir été exposées à la température [137,138]. Kruger et al., contrôlent la résistance au feu des matériaux, avec et sans fibres d'acier. Leur test utilise un rayonnement unidimensionnel perpendiculaire à la face avant de l'échantillon. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à ce que les faces avant et arrière atteignent 500 °C et 200 °C respectivement. La résistance à la température des matériaux, avec et sans fibres d'acier, est étudiée. Les échantillons imprimés en 3D avec un renfort orthogonal en acier ont de meilleures performances mécaniques que les échantillons non renforcés [137].

I.10. Conclusion

L'impression 3D se développe dans l'industrie pour répondre à des fabrications sur-mesures. Il existe une multitude de types d'imprimantes utilisant des méthodes différentes, mais la plus développée est l'impression par extrusion de matière.

La formulation de matériaux cimentaires pour l'impression 3D s'éloigne des normes pour correspondre aux exigences des imprimantes 3D. Le comportement rhéologique doit alors être adapté. Les formulations sont souvent plus demandereses en ciment pour être plus fluides même si la tendance est de substituer une partie de ce composant par des liants alternatifs afin de diminuer l'utilisation du ciment, constituant très émetteur de CO₂. Un autre élément qui perturbe les performances des objets imprimés en 3D est le paramétrage de l'imprimante 3D.

Les applications de l'impression 3D restent encore des solutions marginales, mais elles permettent surtout de surpasser les problématiques de design et de prouver la faisabilité de certains projets ambitieux comme la fabrication express de maisons ou la restauration de milieux naturels comme ceux des récifs artificiels.

Pour pouvoir évaluer les comportements à l'état frais, certaines solutions ont été développées à partir des essais normés d'ouvrabilités ou de rhéologie. Les formulations étant très visqueuses pour conserver la forme de la buse de sortie, il est souvent difficile de déterminer leur viscosité.

A l'état durci, de très nombreux essais ont déjà été menés sur les résistances mécaniques, mais ils n'utilisent pas les mêmes techniques de caractérisations. Les formulations et les paramètres d'impression sont le plus souvent évalués et comparés à des échantillons fabriqués par coulage. Les essais de durabilité commencent à être entrepris sur les échantillons. Il y a peu de résultats, mais une des remarques les plus communes est que la porosité est plus, avec des pores de plus petite taille pour les échantillons imprimés, ce qui améliore les comportements de certains échantillons.

Autre remarque qui s'impose, de nouvelles réflexions sur l'évaluation de l'impression en cours d'utilisation sont envisagées. Le but est de pouvoir contrôler la qualité du produit en temps réel et d'adapter automatiquement les paramètres d'impression afin de minimiser les erreurs d'impression ou de compenser un manque ou un surplus de matière à l'impression. Ces évaluations in situ sont possible grâce à par exemple des analyses couplées avec une prise d'image par camera.

II. Matériaux et procédés expérimentaux

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les matières premières utilisées dans le cadre de cette étude et de présenter les différents moyens utilisés pour caractériser les matières premières, les mélanges à l'état frais et les échantillons obtenus par coulage et impression 3D. Pour finir, ce chapitre donne les protocoles de fabrication pour les éprouvettes coulées et imprimées.

II.2. Matériaux

II.2.1. Ciment

Le ciment utilisé est un CEM I 52,5 N SR3 CE PM-CP2 NF de l'entreprise Vicat (conforme à la norme NF EN 197-1). La composition est de 99 % de clinker et 1 % de constituants secondaires. La masse volumique est de $3,22 \text{ g/cm}^3$ et sa finesse au Blaine est de $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ et au BET de $1,0541 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diamètre médian des particules (d_{50}) est de $10 \text{ }\mu\text{m}$.

II.2.2. Sables

Deux sables ont été choisis. Le premier est un sable siliceux, qui correspond au sable usuellement choisi pour confectionner un mortier normalisé. Le second est un sable calcaire, composé majoritairement de calcaire et de quartz qui a été sélectionné pour prévenir de l'usure de la machine d'impression qui pourrait se produire avec l'utilisation répétée d'un sable siliceux classique, majoritairement composé de quartz.

II.2.3. Grès

Le grès utilisé est un grès céramique à ne pas confondre avec un grès minéral qui est une roche sédimentaire à majorité siliceuse. Le grès céramique est composé d'argile, de feldspath et de silice. Celui utilisé dans cette étude est le GC304b de CERADEL®, composé d'argile kaolinite et de silice (Figure II. 1). Il est utilisé pour permettre d'adapter le comportement du mélange à la machine d'impression. Généralement, c'est une poudre destinée à la fabrication de barbotine, pour le coulage d'objets céramiques. Une barbotine est une solution d'eau et d'argile permettant le coulage. La poudre est atomisée, c'est-à-dire qu'elle a été préalablement mise sous forme de petite boule agglomérée du mélange. Ceci permet de manipuler et de stocker plus facilement le mélange tout en facilitant le coulage. Cette poudre a un d_{50} de $7 \text{ }\mu\text{m}$ (Figure II. 2), une finesse au Blaine de $13,5466 \text{ m}^2/\text{g}$ et peut absorber de l'eau jusqu'à 0,1 %.



Figure II. 1 - Photographie du grès.

II.2.4. Adjuvants

Pour adapter le comportement des pâtes un superplastifiant réducteur d'eau CHRYSO[®] Fluid Optima 100 (densité 1,061) et de dosage idéal de 1 % et un agent de viscosité CHRYSO[®] Plast V90 (densité 1,02) sont utilisés.

II.2.5. Eau

L'eau est l'élément qui permet les réactions d'hydratation. La quantité d'eau de gâchage est essentielle pour obtenir les phases essentielles nécessaires à l'acquisition des propriétés du matériau et de notamment développer la résistance mécanique visée. La quantité d'eau est déterminée selon un ratio massique *eau/ciment* ou selon un ratio massique *eau/poudre* entre 0,30 et 0,45. Dans le cas de cette étude, on utilise l'eau du robinet.

II.3. Études expérimentales

II.3.1. Etude des matières premières

II.3.1.1. Granulométrie

Le granulomètre laser à solvant aqueux permet de mesurer la taille des particules en dessous de 2 mm, grâce au principe de diffraction laser. Il est essentiel que les particules ne réagissent pas avec l'eau, ainsi, elles sont dispersées dans une solution d'eau à l'aide d'une sonotrode. Un faisceau laser est dévié par la présence des particules et permet de déterminer la taille de ces dernières. Chaque analyse est répétée trois fois, puis le résultat final est une moyenne des trois essais réalisés.

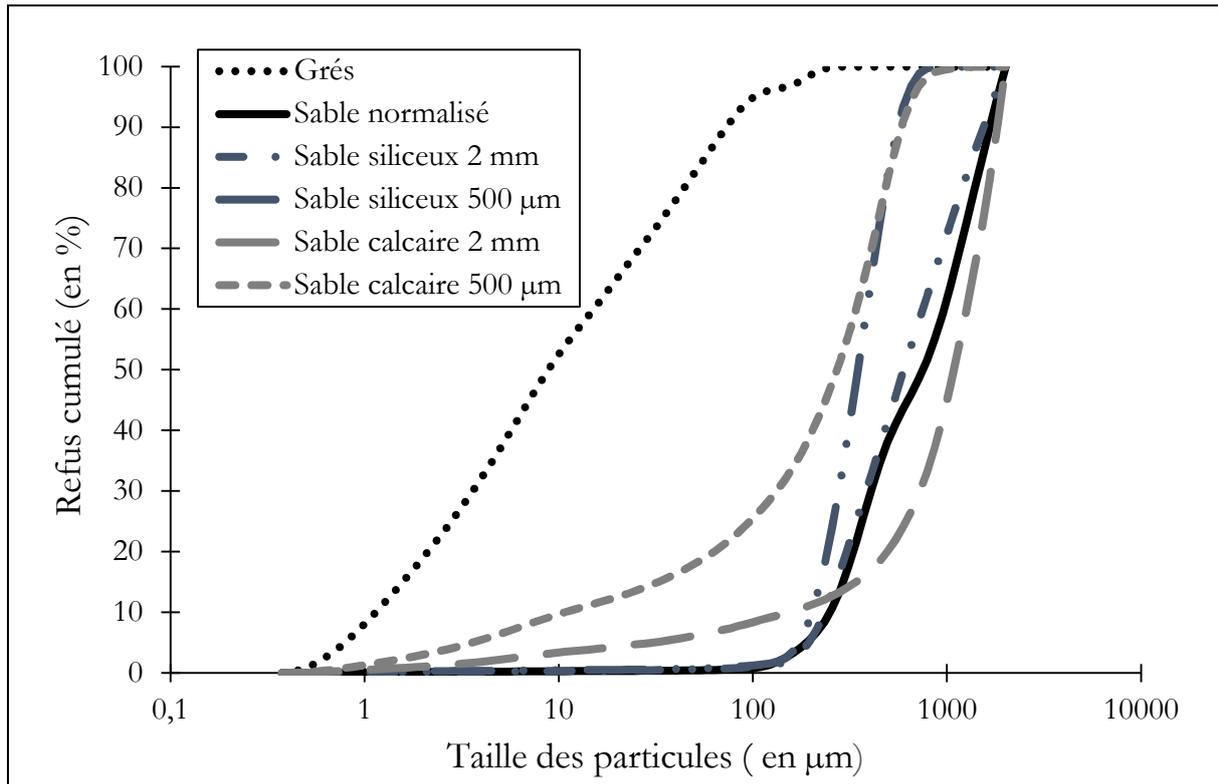


Figure II. 2 - Granulométrie des différentes matières premières au granulomètre laser.

II.3.1.2. Masse volumique

La mesure de la masse volumique d'une poudre se fait en utilisant un pycnomètre à hélium (AccuPyc II 1340). On utilise des poudres séchées à l'étuve à 100 °C jusqu'à ce que la masse ne varie plus. La cellule utilisée possède un volume de 10 cm³. La mesure est répétée trois fois, la valeur finale donnée est la moyenne de ces dernières.

II.3.1.3. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures ont été effectuées au laboratoire CRISMAT. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour identifier les phases cristallographiques des matières premières. Les mesures sont réalisées sur des poudres tamisées. L'instrument utilisé est un diffractomètre 2-cercle (Panalytical X'Pert) en mode θ - 2θ en utilisant un rayonnement $K\alpha$ de cuivre, filtré au nickel. Les diagrammes sont acquis sur la gamme 5° - 140° en 2θ , pour 3 h d'acquisition. En fonction, des pics du diffractogramme et de leur intensité relative, il est possible de déterminer les phases présentes dans l'échantillon.

Le diffractogramme est analysé à l'aide du logiciel MAUD. L'identification des phases est déterminée grâce à la base de données : Crystallographie Open Database (COD).

II.3.1.4. Analyse des surfaces spécifiques des poudres par BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Les mesures de surfaces spécifiques des matières premières ont été effectuées à l'école des Mines de Douai. L'analyse de la surface spécifique, basée sur la méthode BET (Brunauer Emmett Teller), consiste à faire adsorber un gaz sur un échantillon de poudre. Ce gaz est soit de l'argon soit de l'azote liquide.

Le calcul de la surface spécifique se fait grâce au traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement.

La surface spécifique S est déterminée en calculant la surface du monocouche adsorbée par la poudre. Dans un premier temps l'équation de l'adsorption physique du gaz sur un solide est la suivante :

$$\frac{x}{V_a \times (1-x)} = \frac{(C-1)}{V_m \times C} \times x + \frac{1}{V_m \times C} \quad (4)$$

Avec $x = \frac{P}{P_{sat}}$ et V_a est le volume de molécules absorbées à la pression P ; P_{sat} est la pression saturante de gaz à la température d'adsorption ; V_m est la quantité adsorbée de gaz correspondant à la formation de la monocouche ; C est une constante relative à l'énergie d'adsorption.

Ainsi, le volume adsorbé V_m est déterminé et la surface spécifique S est alors calculée :

$$S = \frac{V_m \times N_a \times \sigma}{V_o} \quad (5)$$

Avec N_a le nombre d'Avogadro ; V_o est le volume molaire du gaz dans les Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP) (273,2°K et 760 mmHg) ; σ est la surface d'encombrement d'une molécule d'adsorbat ; V_m et V_a (CNTP).

II.3.2. Test sur les pâtes cimentaires

II.3.2.1. Viscosimètre : rhéologie

Le viscosimètre utilisé pour déterminer la rhéologie des pâtes (HAAKE Viscotester iQ Figure II. 3) est programmé pour utiliser un pré-cisaillement de 50 s^{-1} pendant 60 secondes qui permet d'avoir le même état initial pour chaque mélange testé. Une pause de 120 secondes est appliquée ensuite, ce qui permet de restabiliser le mélange avant de reprendre le cisaillement. Le cisaillement est alors imposé avec une pente montante de 0 à 100 s^{-1} pendant 120 secondes et une pente descendante de 0 à 100 s^{-1} (Figure II. 4). Ce cycle est inspiré de Zhang et al. [46].



Figure II. 3 – Modèle du Viscosimètre HAAKE Viscotester iQ

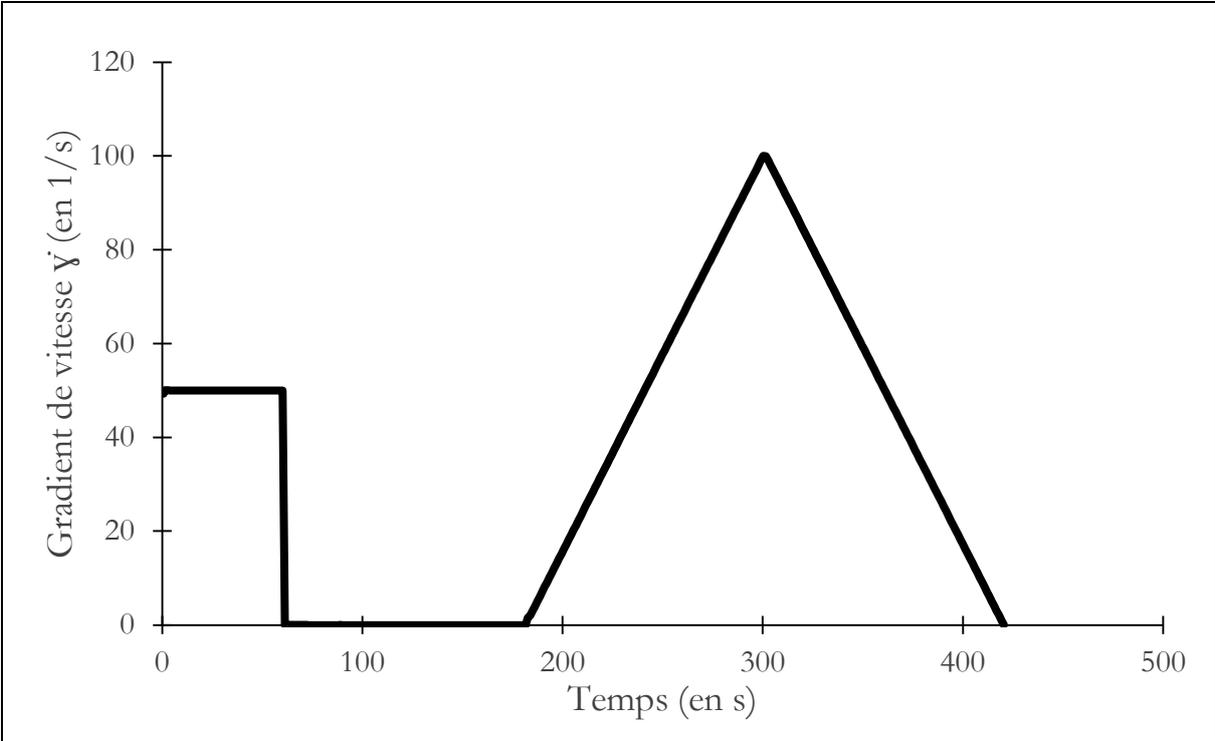


Figure II. 4 - Cycle de mesure rhéologique.

Cette mesure permet de connaître l'évolution de la viscosité (Pa.s) par le tracé de la contrainte de cisaillement (Pa) en fonction de la vitesse de cisaillement (s^{-1}) (Figure II. 5).

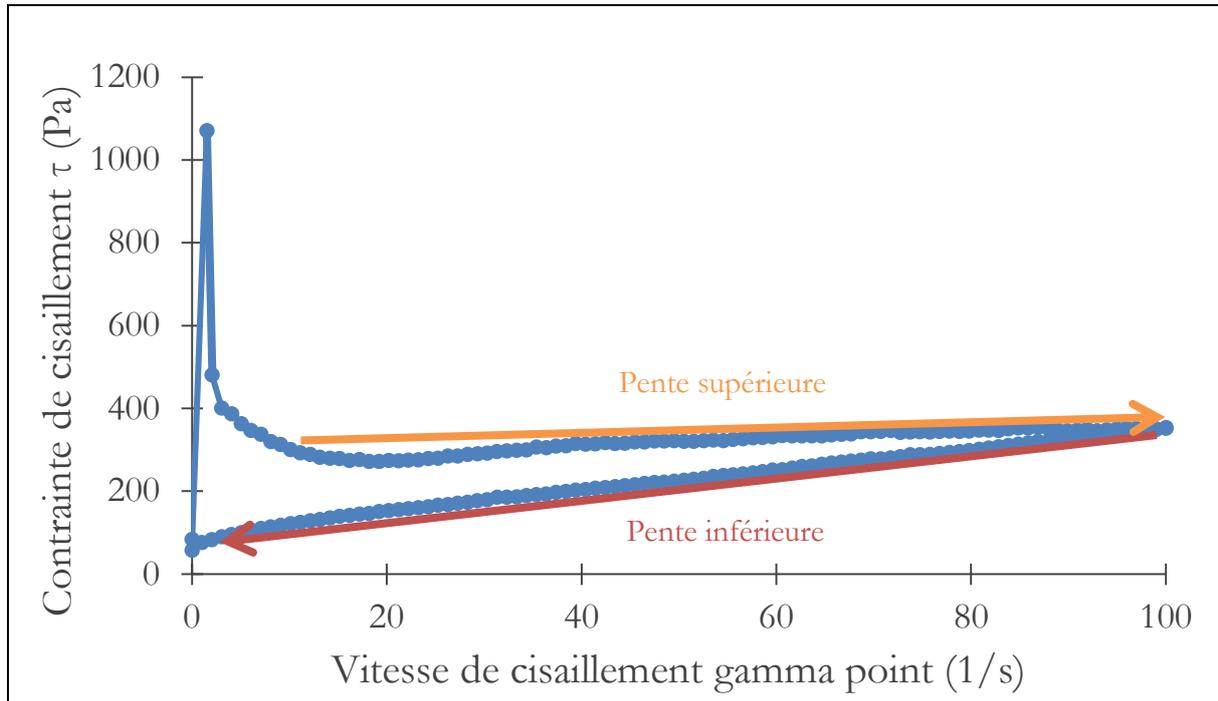


Figure II. 5 - Rhéogramme réponse du programme de la Figure II. 4.

II.3.2.2. Pénétromètre

Le pénétromètre ou compactomètre (Figure II. 6) est un montage qui permet de déduire la teneur en eau correspondant à la limite de liquidité d'un sol par pénétration d'un cône de 30° d'angle d'après la norme NF EN ISO 17892-6.

Le principe a été repris pour estimer le seuil de cisaillement. Le cône est lâché sous son propre poids à la surface de l'éprouvette moulé et s'enfonce dans l'échantillon. Après 5 secondes, le cône est bloqué par un système d'aimants. La distance parcourue dans l'échantillon est relevée. Plus la distance est grande plus l'échantillon est fluide et inversement moins il s'enfonce plus il est compact.

L'évaluation de la profondeur est réalisée au minimum 5 fois sur la même formulation et répétée sur un deuxième lot de la même formulation.

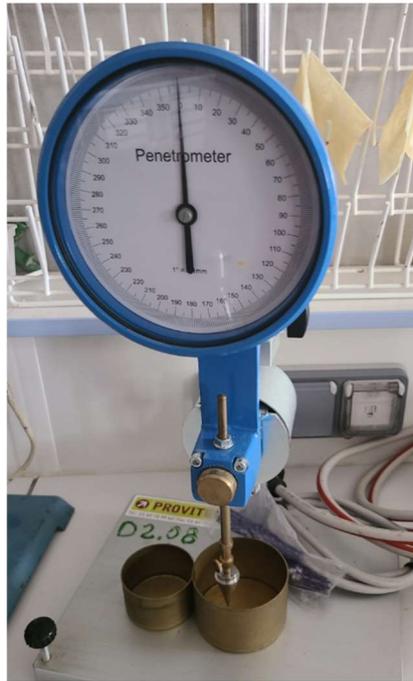


Figure II. 6 - Pénétrömètre Proviteq.

II.3.2.3. Test de temps de prise Vicat (début de prise)

Le test d'évaluation du temps de prise du matériau cimentaire est réalisé grâce à l'appareil Vicat. Ce dispositif est constitué d'une aiguille qui est relâchée à temps fixe à partir d'une hauteur fixe au-dessus d'un moule rempli du matériau cimentaire à tester. Le moule est d'une hauteur de 40 mm. Le début de prise est déterminé lorsque l'aiguille ne s'enfonce plus entièrement et que l'écart mesuré dépasse les 4 mm.

Dans notre cas spécifique, le test est fait avec une machine automatique qui permet de contrôler le temps de chute et la répétition.

Le test est dans la majorité des cas un test unique, répété sur plusieurs échantillons afin de vérifier la pertinence et la bonne répétabilité de la mesure. Le but n'étant pas d'évaluer exactement le temps de prise, mais de catégoriser les différents mélanges dans une fenêtre de temps pendant laquelle l'ouvrabilité du matériau permet son emploi.

II.3.2.4. Mini cône d'Abrams / Cylindre droit

L'essai au mini cône permet d'étudier le mortier à l'état frais. Il est utilisé traditionnellement pour rapidement évaluer le comportement à l'état frais d'un mortier avant de le mettre en forme. Le cône est rempli en deux fois avec le mortier frais directement à la fin du malaxage. Après chaque remplissage, le mélange est piqué 25 fois à l'aide d'une aiguille de piquage adaptée. Le cône est ensuite retiré d'un coup et l'affaissement est mesuré. Il correspond à la différence entre la hauteur du mortier affaissé et le haut du mini-cône. Pour les pâtes d'impression, le cône est souvent abandonné au profit d'un cylindre droit (Figure II. 7).



Figure II. 7 - Cylindre droit pour essai à l'état frais.

II.3.2.5. Boule et remplissage

Pour vérifier de manière rapide la maniabilité de la pâte après confection et avant introduction dans la machine d'impression 3D, la pâte est mise en forme de boule. L'aspect de la boule est ensuite contrôlé : s'il manque de l'eau, la boule s'est craquelée, s'il y a trop d'eau la mise en forme est impossible et s'effondre sur son propre poids (Tableau II. 1). Le remplissage se fait dans un pot de porte échantillon. Ce test permet de voir si le remplissage se fait facilement ou si la pâte emprisonne de l'air et colle aux parois.

Tableau II. 1- Exemples des boules obtenues.

Mélange trop sec	Mélange idéal	Mélange trop fluide	Mélange trop collant
Fissuration visible – garde la forme du pouce – ne s'affaisse pas sous son propre poids	Aspect lisse – garde la forme du pouce – s'affaisse légèrement sous son propre poids – ne colle pas	Aspect lisse brillant – ne garde pas la trace du pouce – s'affaisse fortement sous son propre poids – la plupart du mélange reste sur les parois et les surfaces	Aspect rugueux – reste collé sur les surfaces et dur à mettre en forme
			

II.3.2.6. Extrusion au pistolet

Pour tester l'extrusion en dehors de l'imprimante 3D, il est possible d'utiliser un pistolet à joint ou une seringue (Figure II. 8). Le mélange est testé en extrusion à piston manuelle. Ceci permet de se faire une première idée sur le comportement du mélange lors de l'extrusion. Les critères étudiés sont la capacité à sortir, puis à savoir si le boudin est constant et conserve la mise en forme. Cependant, ce type de test est un peu aléatoire, car il dépend beaucoup de l'opérateur.



Figure II. 8 - Illustration de l'extrusion à la seringue.

II.3.3. Test d'imprimabilité

Les tests d'imprimabilité servent à connaître le comportement des mélanges vis-à-vis de l'impression par extrusion.

II.3.3.1. Extrudabilité

L'extrudabilité sur imprimante 3D est déterminée par la capacité d'un mélange à s'extruder par la buse en étant continu et en gardant la mise en forme. L'extrudabilité est déterminée en utilisant le programme de remplissage de la buse (Figure II. 9).

Ici, le test est un succès si la pâte s'extrude. L'évaluation est donc 1 en cas de succès et 0 s'il échoue et qu'il n'y a pas d'extrusion.



Figure II. 9- Exemple de test d'extrudabilité.

II.3.3.2. Constructibilité

La constructibilité sur imprimante 3D est la capacité d'une pâte à soutenir plusieurs couches. C'est l'étape qui est contrôlée juste après l'extrudabilité, cette dernière ne laissant que contrôler l'état d'une couche extrudée. Ici, c'est l'accumulation de couches les unes sur les autres sans défauts majeurs (Figure II. 10) qui est analysée.



Figure II. 10- Illustration des principaux défauts possibles a) déformation b) excès de matière (sur-extrusion) c) ligne non continue/manque de matière (sous-extrusion ou pas d'extrusion) d) écroulement sous son propre poids e) bulle d'air.

Cette qualité de construction est notée de 0 lorsque qu'il n'y a pas la possibilité de l'évaluer et jusqu'à 3 lorsque l'impression n'a pas de défauts et de très bonne qualité (1 est attribué si la constructibilité est possible, mais un des défauts est visible et 2 est attribué s'il n'y a pas de défauts, mais qu'esthétiquement ce n'est pas parfait).

Le principal modèle utilisé est le cylindre de 7 cm ou 10 cm de diamètres. Le cube de 4 cm de côté a également été utilisé pour la réalisation du Chapitre IV dans le but de définir les paramètres d'impressions en ayant un volume fini et dont la difficulté supplémentaire réside dans le passage d'angles à 90° issu d'un changement de direction brusque (Figure II. 11).

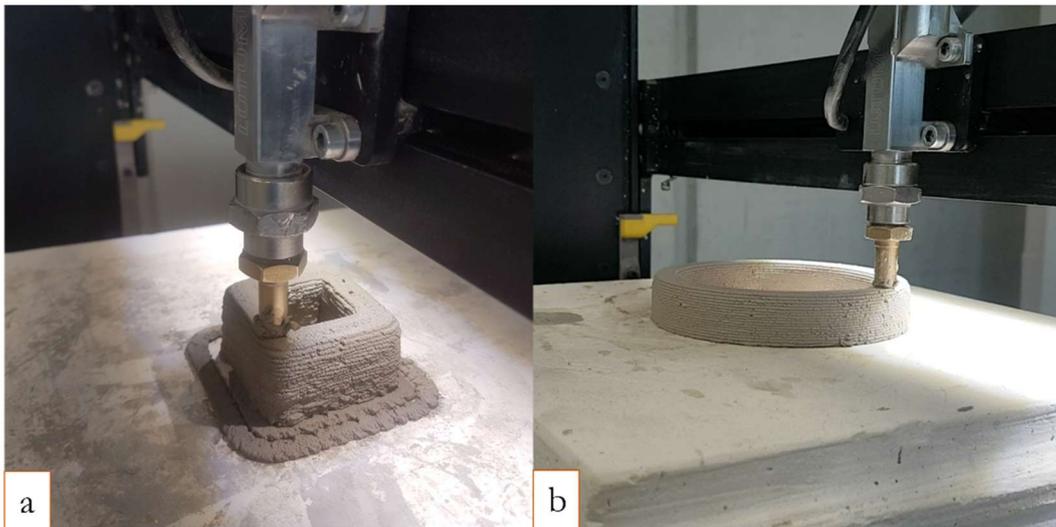


Figure II. 11 - Modèle d'impression pour essai de constructibilité.

II.3.3.3. Débit / vitesse

Le contrôle de débit permet de déterminer la quantité de matière déposée pour une vitesse et un débit donné.



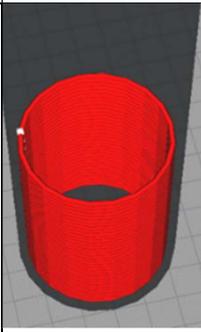
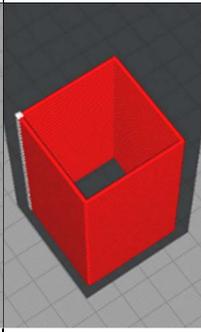
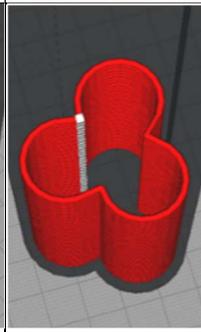
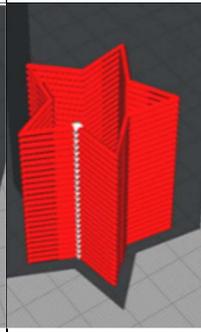
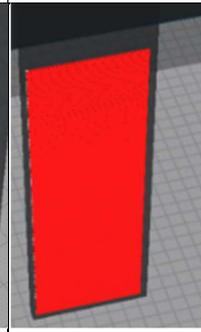
Figure II. 12 - Exemple de cercle de débit/vitesse en sous-extrusion (a) et en sur-extrusion (b).

On mesure les sur-extrusions et les sous-extrusions par rapport à un débit donné. En effet, selon le mélange et le modèle, le débit doit être contrôlé et modifié si besoin. L'impression est donc faite à partir d'un cercle de 10 cm de diamètre sur une couche en faisant varier la vitesse et/ou le débit. On contrôle le poids d'une couche et la justesse du trait, sans sous-extrusion (manque de matière) ou sur-extrusion (débordement de matière) par rapport à la consigne du G-code (Figure II. 12).

II.3.3.4. Stabilité de la structure et temps d'utilisation

La stabilité est contrôlée avec 5 différents modèles (Tableau II. 2) pour identifier la hauteur maximum atteignable. Le temps d'utilisation est déterminé par le temps utile pendant lequel un mélange en moyenne peut être imprimé sans défaut majeur. Les défauts majeurs observables sont : le manque de stabilité du mélange, l'apparition de bulles d'air.

Tableau II. 2 - Modèles utilisés pour évaluer la stabilité.

Modèle	Cylindre	Cube	Trèfle	Etoile	Ligne
Visualisation G-code					

II.3.3.5. Impression d'une pièce entière

L'impression d'une pièce en entier (Figure II. 13) permet de valider le modèle et la formulation utilisée.

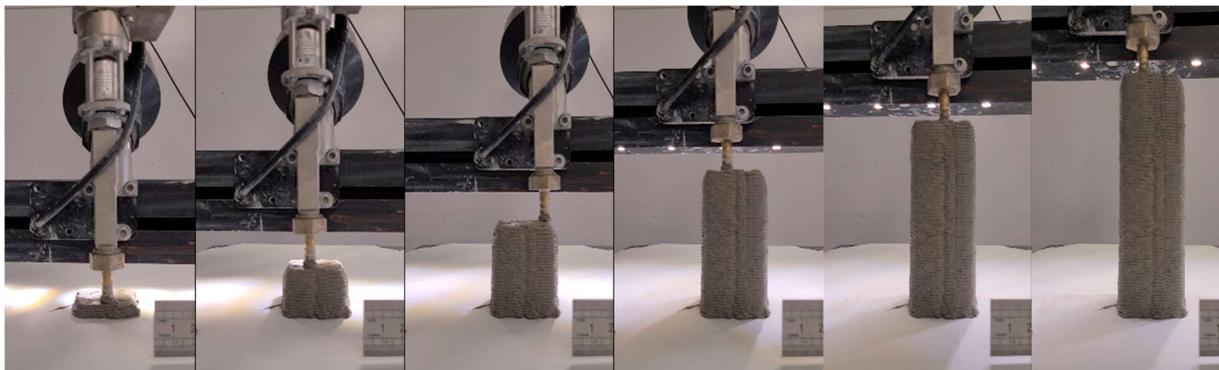


Figure II. 13 - Déroulement d'une impression d'un modèle au complet.

II.3.3.6. Retrait au jeune âge

Inspiré par les recommandations de RILEM et de Moelich et al. [139], le test de retrait au jeune âge consiste à imprimer une couche sur un support dans le but de contrôler sa variation dimensionnelle, sa perte de poids et l'apparition de défauts liés au séchage au jeune âge.

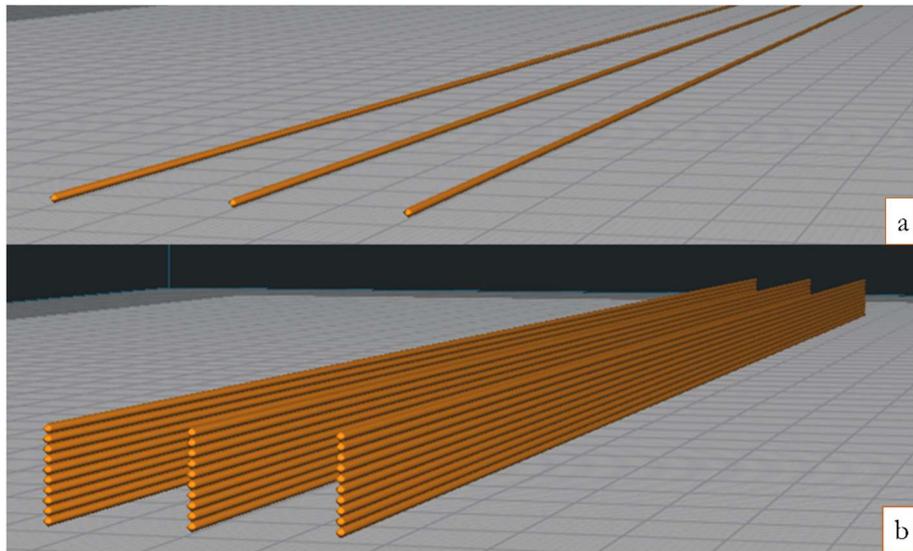


Figure II. 14 - Visualisation du G-code de l'essai de retrait au jeune âge pour a) 1 couche de 1 mm et b) 10 couches de 1 mm.

Le montage (Figure II. 14) consiste à filmer trois lignes imprimées sur différents supports pour deux hauteurs différentes (Figure II. 15), tout en contrôlant la perte de masse à température et humidité contrôlées (20 °C et 60 %hum). Ainsi, sur la même image, la répétabilité de l'essai est évaluée.



Figure II. 15 - Montage pour le suivi du retrait au jeune âge.

II.3.4. Test mécanique

Les résistances mécaniques sont déterminées selon la norme NF EN 196-1 (Septembre 2016).

II.3.4.1. Résistance en flexion 3 points

La mesure est effectuée à l'aide d'une presse IGM. Les échantillons standards sont des éprouvettes de 4 x 4 x 16 cm. Un montage de flexion 3 points est constitué de deux supports

inférieurs espacés de 10 cm et d'un rouleau de mise en charge qui s'applique à mi-distance des deux plots inférieurs sur la partie supérieure (voir Figure II. 16- Bati de flexion 3 points.).



Figure II. 16- Bati de flexion 3 points.

La machine soumet une vitesse de mise en charge constante de 0,5kN/s jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La charge maximale $F_{flexion}$ atteinte est enregistrée.

La résistance en flexion $R_{flexion}$ se calcule par l'Eq. (6) suivante :

$$R_{flexion} = \frac{3 \times F_{flexion} \times L}{2 \times b^3} \quad (6)$$

Avec : $R_{flexion}$ est la résistance en flexion (N/mm² ou MPa) ; $F_{flexion}$ est la charge maximale (N) ; L est la distance entre les appuis du bâti (100 mm) ; b est la côte (40 mm).

II.3.4.2. Résistance en compression

La mesure de compression se fait également à l'aide de la presse IGM. L'éprouvette testée correspond à une demi-éprouvette de dimension 4 x 4 x 16 cm³, ou à une éprouvette de dimension 4 x 4 x 4 cm³. Le montage de compression est constitué de deux plaques parallèles de 4 cm x 4 cm (Figure II. 17- Bati de compression).



Figure II. 17- Bati de compression.

La vitesse de charge appliquée est constante, elle est de 1 kN/s avec une consigne maximale de 250 kN. La charge maximale $F_{\text{compression}}$ atteinte est enregistrée.

$$R_{\text{compression}} = \frac{F_{\text{compression}}}{S} \quad (7)$$

Avec : $R_{\text{compression}}$ est la résistance en compression (N/mm² ou MPa) ; $F_{\text{compression}}$ est la charge maximale (N) ; S est la section de l'éprouvette de 40 mm x 40 mm.

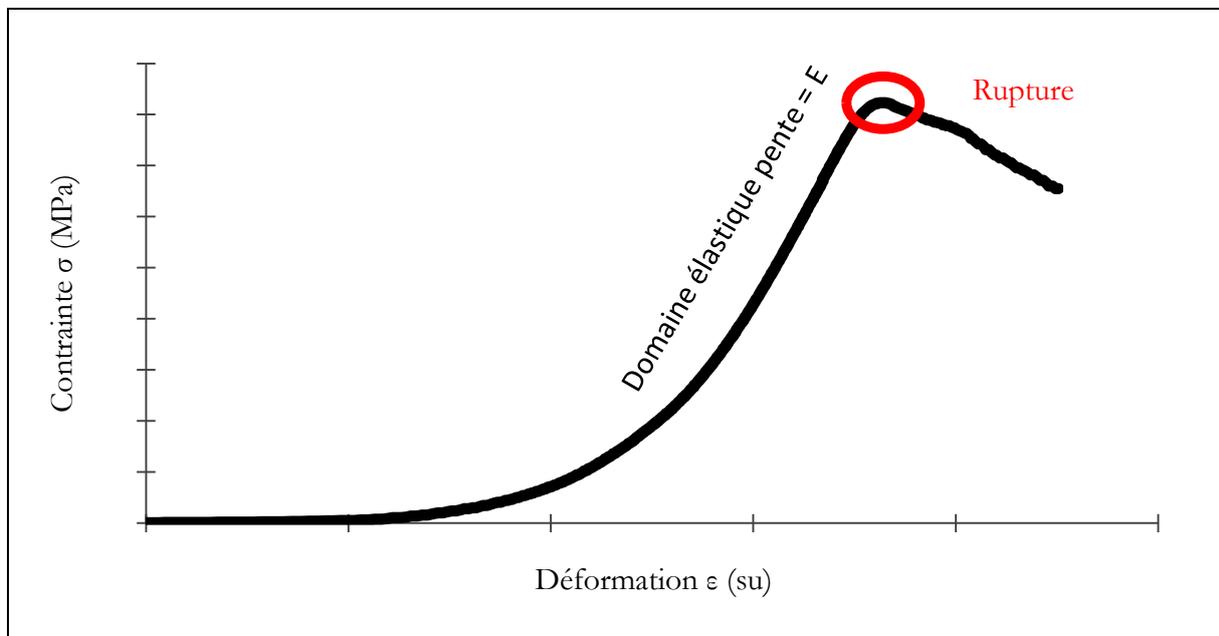


Figure II. 18 - Exemple de courbe contrainte-déformation représentatif d'un comportement fragile

Le module d'Young est calculé en traçant la courbe de contrainte (σ) – déformation (ϵ) (Figure II. 18). Le module étant défini selon l'équation sur la pente du domaine plastique :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (8)$$

II.3.5. Test de durabilité :

II.3.5.1. Attaque acide

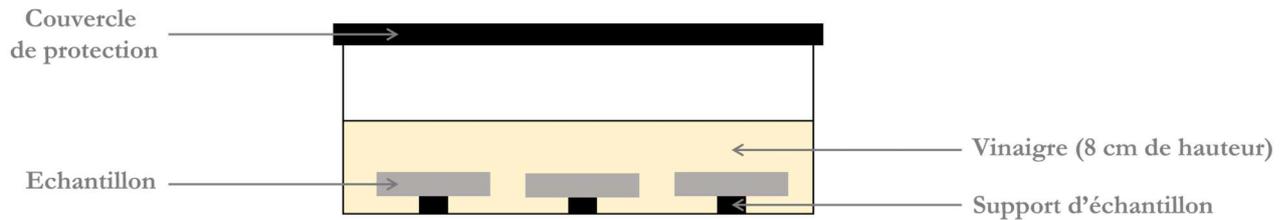


Figure II. 19 - Schéma du montage pour l'attaque acide.

Les éprouvettes sont soumises à une attaque acide après 28 jours de cure à 20 °C et 60 % d'humidité puis séchées à l'étuve à 40°C jusqu'à l'équilibre. Ainsi, les réactions d'hydratation sont arrêtées. Ensuite, elles sont introduites dans un bain constitué d'une solution d'acide acétique à un pH d'environ 2 (Figure II. 19). Le bain est renouvelé dès que le pH est modifié d'une unité (pH 3). Les échantillons sont pesés sur une période de 3 mois pour contrôler la perte de masse liée à la détérioration du matériau dans le milieu. Pour chaque modèle d'échantillons, deux éprouvettes sont immergées. A la fin de l'essai, les aspects extérieurs et intérieurs sont contrôlés pour évaluer visuellement l'effet de l'attaque acide après 3 mois d'immersion dans le milieu.

II.3.5.2. Diffusion naturelle des ions chlorure à l'eau salé (assimilé eau de mer)

La diffusion naturelle est utilisée pour engendrer la propagation des ions chlorure à travers la matrice cimentaire. Pour réaliser cet essai, les différents éléments imprimés sont curés pendant 28 jours à 20 °C et 60 % d'humidité, séchés à l'étuve à 40 °C jusqu'à l'équilibre, puis imperméabilisés à l'aide de deux couches d'une résine époxy appliquée sur 5 des 6 faces de l'échantillon. La face non imperméabilisée est l'interface en contact direct avec le milieu chargé en chlorures (NaCl) ayant une concentration de 33 g/litre. La diffusion des ions est donc unidirectionnelle (Figure II. 20).



Figure II. 20 - Schéma du montage pour la diffusion naturelle des ions chlorures.

Après différentes échéances de temps, à 1 mois d'intervalle, les échantillons sont retirés du milieu puis soumis à deux tests. L'échantillon est fendu en suivant la direction de pénétration des ions chlorures et une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) est pulvérisée sur les deux faces de rupture des éprouvettes. Cette solution réagit à la présence du Cl pour former du AgCl.

II.3.6. Test physique :

II.3.6.1. Retrait total sur le long terme

Ces essais consistent à suivre les dimensions de l'échantillon dans le temps. Les matériaux cimentaires peuvent en effet montrer un gonflement ou un retrait à cause de leur composition à long terme. Ces variations dimensionnelles peuvent détériorer les matériaux et réduire leurs propriétés et performances finales.

Au cours du temps, la variation de dimension de l'éprouvette est contrôlée grâce à un déformomètre selon la norme NF P15-433. À l'aide d'un étalon de 16 cm de haut, on compare les échantillons coulés ou imprimés. En faisant ce contrôle au cours du temps, on peut mettre en évidence le retrait à l'air libre 20 °C 60 %humidité relative et le gonflement avec une curation à l'eau à 20 °C.

II.3.6.2. Masse volumique /porosité par poussée d'Archimède

La mesure de la masse volumique d'un matériau dense se fait grâce à une pesée hydrostatique liée à la poussée d'Archimède. Cette mesure permet également de mesurer la porosité accessible à l'eau. Les échantillons sont introduits dans une chambre reliée à une pompe qui permet d'obtenir un vide constant de 25 mbar. Ce vide doit être maintenu au moins 4 heures, avant d'introduire progressivement l'eau dans la chambre jusqu'à ce que les échantillons soient recouverts de 2 cm d'eau. La dépression est maintenue pendant au moins 20 h à température contrôlée de 20 °C. Après cette période, la pompe à vide est arrêtée et la chambre ouverte. Les échantillons imbibés d'eau sont ensuite pesés dans l'eau grâce au système de pesée hydrostatique. Cette masse est notée m_{eau} . Les échantillons sont essuyés afin d'obtenir un état dit « saturé surface sèche », puis pesés à l'air (la masse notée m_{air}). Enfin, les échantillons sont séchés en étuve à 105 °C jusqu'à l'équilibre. La masse des échantillons est alors notée m_{sec} .

La masse volumique apparente peut alors être calculée :

$$\rho_{app} = \frac{m_{sec}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (9)$$

La porosité accessible à l'eau en pourcentage volumique %v est ainsi obtenue :

$$\varepsilon = \frac{m_{air} - m_{sec}}{m_{air} - m_{eau}} \times 100 \quad (10)$$

II.3.6.3. Microscopie optique Keyence

Le microscope optique numérique Keyence VHX-6000 est utilisé pour visualiser un échantillon à l'aide de lentilles grossissantes. On obtient des clichés agrandis des échantillons pour visualiser les détails non-visibles à l'œil nu. Ce type d'acquisition est couplé à une analyse d'images et permet de mesurer plusieurs autres paramètres tels que les pores, les tailles de couches, les tailles de particules, etc...

II.4. Imprimante 3D

II.4.1. Présentation de l'imprimante 3D

L'imprimante 3D utilisée dans ce travail (LUTUM V4 de VORMVRI) utilise un modèle cartésien (Figure II. 21). Ainsi, les trois axes (x, y, z) guident la tête d'impression. La taille de la machine est de 75 x 75 x 105 cm³. La zone de travail est de dimension 430 x 450 x 500 mm.

Cette imprimante est utilisée normalement pour des matériaux céramiques traditionnels, c'est-à-dire des mélanges principalement à base d'argiles, avec des feldspaths et des sables. Le montage est limité en taille maximum de mise en forme par sa volonté de faire généralement des objets d'art. La buse la plus grande utilisable est une buse de 0,7 cm. Une buse de 1 cm a été fabriquée spécialement pour venir s'adapter au montage, mais les essais avec cette dernière n'ont pas été concluants. En effet, le mélange ne parvenait pas à remplir la buse ni à prendre sa forme. Cette adaptation n'a donc pas été retenue.

L'arrivée de la matière sur la vis sans fin est réalisée par un système de type piston. Un disque est poussé grâce à de l'air comprimé mis sous pression entre 1 et 4 bars. La vis sans fin, positionnée, permet de correctement remplir cette dernière avec une vitesse d'écoulement régulière. Les vitesses de vis sans fin et d'impression sont contrôlables pendant l'impression grâce au boîtier de commandes.

Le mélange est réalisé dans un malaxeur à mortier avant l'impression, il est introduit dans le réservoir en une fois. Ce système présente le défaut principal de ne pas permettre d'ajuster les paramètres de dépôts, dont la rhéologie et la quantité de pâte qui évoluent durant l'impression. Il faut donc anticiper le temps de prise et surtout le comportement thixotrope du mélange. Les réservoirs ont des volumes de 700 et 1400 cm³.

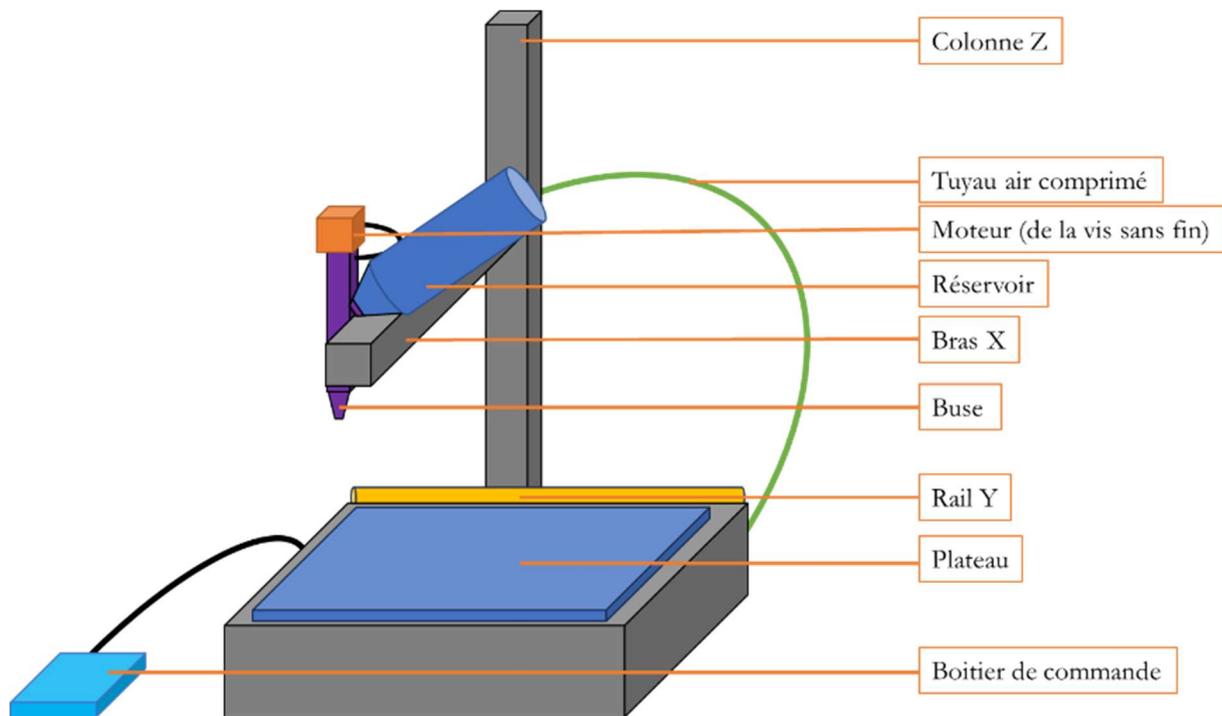


Figure II. 21 - Schéma de l'imprimante 3D.

II.4.2. Mise en forme du fichier à l'objet

Il faut dans un premier temps définir l'objet à réaliser. Il doit être conçu en 3D sur un logiciel DAO. Cela permet de visualiser les différentes couches, la surface de l'objet ainsi que la quantité de matière nécessaire.

Avant de pouvoir imprimer cet objet, les formulations doivent être adaptées à la machine d'impression. Pour cela, le mélange est calibré grâce au test d'imprimabilité (première branche Figure II. 22).

L'étape suivante pour fabriquer un objet par impression 3D est de s'assurer que le système est adapté à l'objet en question. Il faut ainsi vérifier que le design puisse être assumé par le système couche après couche donc la résolution des couches, la grandeur de l'objet et les surfaces non remplies (seconde branche Figure II. 22).

Les paramètres contrôlés lors de la création du fichier G-code sont : la hauteur et la largeur de couche, la vitesse d'impression, le débit de matière, le pourcentage et le motif de remplissage.

Les paramètres contrôlés lors de l'impression sont le débit de pâte et la vitesse de la tête d'impression. Ces derniers sont à modifier lorsqu'on change de mélange, de modèles d'impression et ils peuvent aussi varier lors d'une longue séance d'impression ainsi qu'avec l'environnement à cause des variations de température et d'humidité.

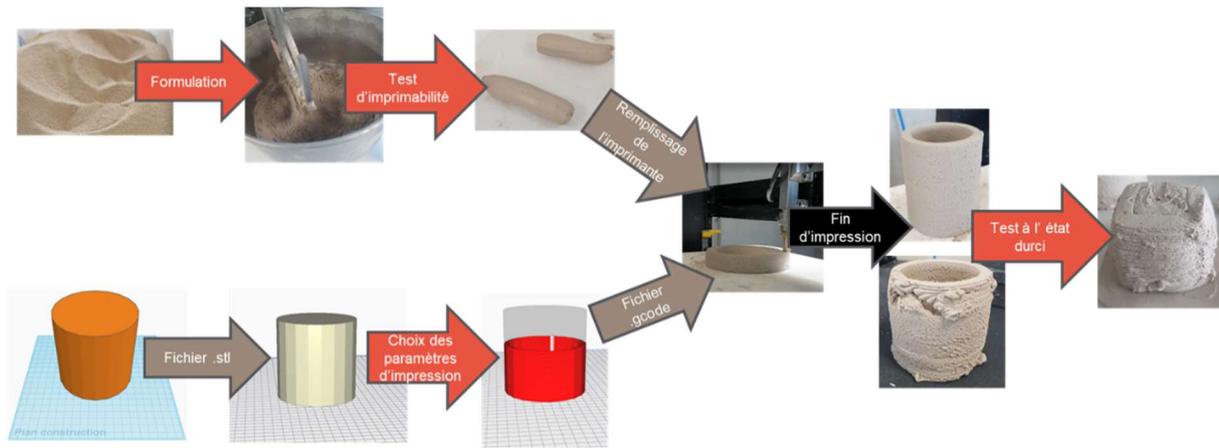


Figure II. 22 - Organigramme du principe d'impression 3D.

II.4.3. Confection des échantillons par coulage

Les différentes matières premières sont pesées séparément grâce à une balance résolue au centième de gramme près, et qui permet de peser au maximum une masse de 1000 g.

Le ciment puis l'eau sont introduits dans le malaxeur (contenance 5 litres). Dès le contact entre le ciment et l'eau, le malaxage est fait à faible vitesse (140 min^{-1}) pendant 30 secondes. Si du sable est à ajouter, pour obtenir un mortier, il est introduit régulièrement pendant les 30 secondes suivantes. Le mélange est ensuite malaxé à grande vitesse (285 min^{-1}) pendant 30 secondes supplémentaires. Le malaxeur est arrêté pour racler les bords du bol et du batteur, afin de s'assurer que le mélange est homogène. Après cette étape, le malaxage est repris à grande vitesse pendant 60 secondes.

Dans le cas de confection d'éprouvettes, le mélange est ensuite introduit en deux fois dans des moules en polystyrène ou en métal (huilé) placés sur une table à choc. Après chaque demi-remplissage (mi-hauteur et hauteur complète), la couche est compactée grâce à 60 chocs de la table.

Les moules sont alors placés dans une chambre de conservation humide pendant 24 h à 48 h puis démoulés. Les éprouvettes démoulées sont ensuite conservées dans le milieu choisi à humidité et à température contrôlées.

II.4.4. Confection des échantillons par impression

Les différentes matières premières sont d'abord pesées au centième de gramme près.

En premier lieu, le ciment et si besoin le grès sont introduits dans le bol de malaxeur. Les matériaux sont pré-mélangés pendant au moins une minute. L'eau est ensuite introduite, dans l'idéal en deux fois, le mélange est malaxé à faible vitesse pendant 30 secondes. Le sable est ensuite introduit progressivement pendant 30 secondes supplémentaires. La pâte est ensuite raclée des bords du malaxeur et de la pâte, et remalaxée pendant 1 minute.

Une fois la pâte confectionnée, elle est insérée dans la cartouche de l'imprimante. En fonction de la facilité du travail de la pâte, elle est introduite en une boule de pâte, ou à l'aide d'une spatule. La cartouche est choquée pour faciliter le remplissage et faire remonter les bulles d'air. Le surplus du mélange est retiré avant d'introduire le piston en s'assurant que ce dernier soit bien positionné à l'horizontale.

Le réservoir est vissé à la tête d'extrusion et branché à l'air comprimé. On s'assure qu'il n'y a pas de fuite à chaque connexion. On fait une première sortie de matière pour remplir la buse d'extrusion.

La hauteur du zéro est contrôlée au-dessus de la plaque d'impression, avant de remplir la tête d'extrusion. Cette pré-extrusion permet de contrôler le bon déroulement de l'impression.

Sur le moniteur de contrôle, le fichier d'impression est sélectionné selon le design choisi, le remplissage désiré et l'impression démarre.

Après impression, l'échantillon est maintenu sur la plaque au minimum pendant 1 heure pour obtenir suffisamment de cohésion entre les couches, mais en évitant une trop forte adhésion sur la plaque de support qui pourrait induire des pertes de matière ou des fissurations lors de sa désolidarisation. Il est transféré ensuite dans l'un des milieux contrôlés pour effectuer sa période de cure.

II.5. Conclusion

Pour conclure, ce chapitre a permis de présenter les caractéristiques des matières premières qui seront utilisées pour développer les formulations pour l'impression 3D par extrusion. Ensuite, les différents moyens mis en œuvre pour pouvoir caractériser les formulations et déterminer leur imprimabilité ont été exposés. Les moyens adoptés pour tester les éléments imprimés 3D ont permis d'évaluer leurs performances mécaniques et de durabilité. Pour finir, les protocoles de fabrications des éprouvettes coulées et imprimées ont été présentés.

III. Optimisation de la composition de la pâte cimentaire adaptée à l'impression 3D

III.1. Introduction

Ce chapitre a un double objectif à savoir : mettre en évidence une formulation imprimable, et ensuite étudier les performances des matériaux obtenus via différents indicateurs d'imprimabilité afin d'en sélectionner un ou plusieurs pour valider l'imprimabilité des mélanges.

La littérature montre bien que les formulations développées pour l'impression 3D s'éloignent des normes imposées. Il est donc indispensable de mettre au point une ou des formulations adaptées, mais aussi de trouver des méthodes de caractérisation qui permettront à l'avenir de mettre en place de nouvelles formulations imprimables.

En partant de formulations classiques, des variations d'essais qui s'éloignent plus ou moins des normes vont être évaluées que ce soit couramment utilisés pour les pâtes cimentaires, mais également avec d'autres tests qui vont être développés pour cette évaluation.

III.2. Essai à l'état frais : caractérisation des pâtes d'impression

Les premiers essais préliminaires d'extrudabilité ont été effectués sur des mortiers en faisant varier le type de sables, la granulométrie, les ratios *sable/ciment* et *eau/ciment* (Tableau III. 1).

Tableau III. 1 – Tableau des formulations de mortier dans l'étude préliminaire d'extrusion au pistolet.

Type de sable	E/C	G/C	Photographie	Remarque
Mortier avec sable calcaire 2 mm	0,50	3,00		S'extrude mais l'eau se dissocie du reste du mélange
Mortier avec sable calcaire 500 µm	0,50	3,00		Ne s'extrude pas
Mortier avec sable calcaire 500 µm	0,40	1,50		S'extrude facilement mais manque de cohésion (déchirure du boudin)
Mortier avec sable calcaire 500 µm	0,45	1,50		S'écoule sans avoir besoin de pomper
Mortier avec sable calcaire 500 µm	0,45	2,00		Difficulté à extruder et essorage

Mortier avec sable siliceux 2mm	0,50	3,00		Ne s'extrude pas
Mortier avec sable siliceux 500 µm	0,50	3,00		Ne s'extrude pas
Mortier avec sable siliceux 500 µm	0,40	1,50		S'extrude mais difficilement
Mortier avec sable siliceux 500 µm	0,40	1,00		Facile à extruder
Mortier avec sable siliceux 500 µm	0,40	1,25		Facile à extruder perte d'eau lors du pressage

Même en réduisant la granulométrie jusqu'à une taille maximale de 500 µm et une taille moyenne de 250 µm, tous ces essais se sont révélés inapte à l'impression, les mortiers ne passent pas la buse. Ils ont donc été abandonnés au profit des pâtes cimentaires. Des deux sables testés, la formulation la plus prometteuse est celle ayant un ratio *sable siliceux/ciment* égal à 1 et un ratio *eau/ciment* de 0,40. Cette formulation a été gardée pour les différents tests d'imprimabilité et de caractérisation à l'état frais.

Tableau III. 2 – Formulation de pâte de grès dans l'étude préliminaire.

Formulation	Masse de poudre	Masse d'eau	E/P	Photographie	Remarque
Grès 92%	600	50	0,08		Pas de cohésion
Grès 85%	600	100	0,17		Cohésion mais l'aspect n'est pas lisse
Grès 84%	600	110	0,18		Pâte lisse mais encore peu plastique
Grès 83%	600	120	0,2		Pâte lisse et extrudable difficilement

Grès 82%	600	130	0,22		Pâte extrudable
Grès 80%	600	150	0,25		Pâte extrudable
Grès 77%	600	180	0,3		Pâte trop collante – difficile à manipuler

De même, les pâtes à base de grès ont été testées pour correspondre au mieux à l'imprimante utilisée (Tableau III. 2). Pour cela, le mélange est adapté en eau pour être constructible, comme le montre la Figure III. 1. Ainsi, le mélange retenu a un ratio *eau/poudre* de 0,25.

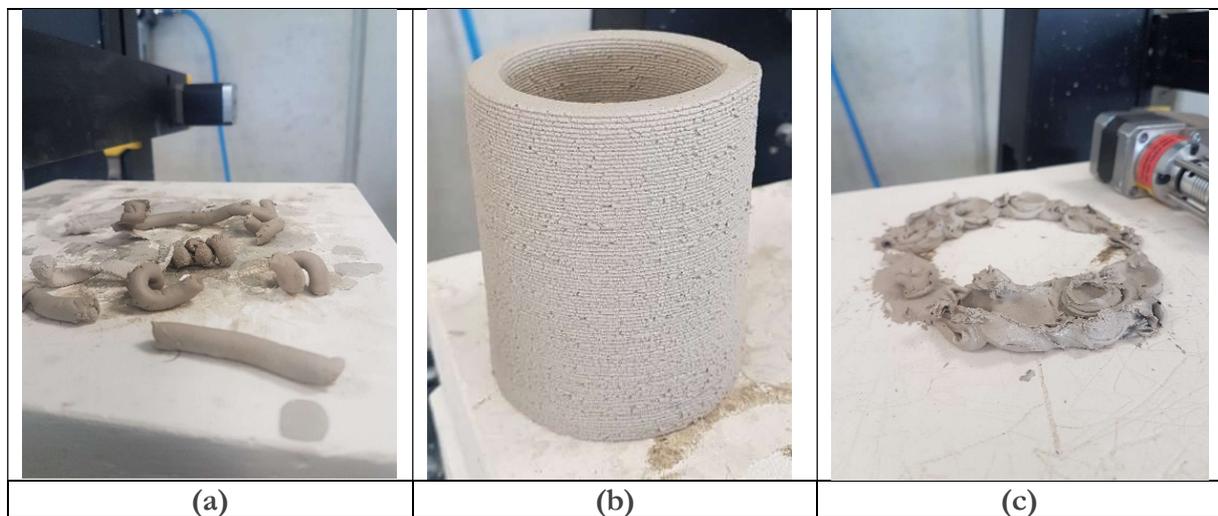


Figure III. 1– a) Formulation grès trop visqueuse $E/P : 0,20$ b) Formulation grès adapté $E/P : 0,25$ c) Formulation trop liquide $E/P : 0,3$.

Le Tableau III. 3 présente l'ensemble des formulations testées dans ce chapitre, les valeurs sont données en pourcentage massiques. Les formulations ont été nommées comme suit : C pour ciment suivi du pourcentage de ciment dans la matière sèche de la formulation ; G pour grès suivi du pourcentage de grès dans la matière sèche de la formulation ; S pour sable suivi de la taille maximale des grains et du pourcentage de sable dans la matière sèche de la formulation ; E pour le ratio *eau sur poudre* (E/P) totale multiplié par 100, si nécessaire les adjuvants sont notés : SP pour superplastifiant suivi du pourcentage massique rapporté à la quantité de ciment et AV pour agent viscosant suivi du pourcentage massique rapporté à la quantité de ciment.

Les formulations principalement étudiées appartiennent aux groupes suivants :

- a) Groupe des pâtes de grès (C0G100) avec variation du rapport (E/P), par exemple C0G100E25 est une pâte ayant 100% de grès en matière sèche et un E/P de 0,25 ;
- b) Groupe des pâtes cimentaires (C100G0) avec variation du rapport (E/P) ;
- c) Groupe avec une formulation mortier de ratio *granulat/ciment* = 1 et de ratio *eau sur ciment* = 0,40 noté C50S500 μ m50E40 ;

- d) Groupe des pâtes cimentaires avec grès avec variation des portions de ciment et grès avec un rapport $E/P = 0,4$;
- e) Groupe des pâtes ciment-grès avec 50 % de ciment et 50 % de grès (C50G50) et variation du rapport (E/P) ;
- f) Groupe des pâtes C50G50 avec E/P variables et SP variables ;
- g) Groupe des pâtes C50G50E40 avec AV variable.

Tableau III. 3 - Compositions des différentes formulations.

	Ciment (Kg/m ³)	Grès (Kg/m ³)	Sable quartzeu x (Kg/m ³)	Eau (Kg/m ³)	Superpla stifiant (Kg/m ³)	Agent Viscosit é (Kg/m ³)
C0G100E25	0,00	1619,05	0,00	404,76	0,00	0,00
C0G100E21	0,00	1724,83	0,00	365,87	0,00	0,00
C100G0E30	1594,42	0,00	0,00	478,95	0,00	0,00
C100G0E35	1478,58	0,00	0,00	516,80	0,00	0,00
C100G0E40	1374,84	0,00	0,00	550,71	0,00	0,00
C50S500µm50E40	898,88	0,00	898,88	362,78	0,00	0,00
C98G2E40	1361,14	27,07	0,00	545,23	0,00	0,00
C88G12E40	1202,68	164,00	0,00	546,67	0,00	0,00
C76G24E40	1031,77	325,82	0,00	543,03	0,00	0,00
C50G50E30	774,09	774,09	0,00	462,44	0,00	0,00
C50G50E35	718,10	718,10	0,00	501,32	0,00	0,00
C50G50E40	669,90	669,90	0,00	534,79	0,00	0,00
C50G50E45	627,75	627,75	0,00	564,06	0,00	0,00
C50G50E30SP1	771,05	771,05	0,00	457,28	7,71	0,00
C50G50E35SP1	715,85	715,85	0,00	496,14	7,16	0,00
C50G50E35SP2	714,54	714,54	0,00	490,33	14,29	0,00
C50G50E40SP0,5	668,57	668,57	0,00	532,56	3,34	0,00
C50G50E40SP1	668,03	668,03	0,00	529,79	6,68	0,00
C50G50E40SP1,5	667,46	667,46	0,00	527,05	10,01	0,00
C50G50E40SP2	666,89	666,89	0,00	524,31	13,34	0,00
C50G50E40AV0,25	669,10	669,10	0,00	533,71	0,00	1,67
C50G50E40AV0,5	669,06	669,06	0,00	532,09	0,00	3,35
C50G50E40AV0,75	669,02	669,02	0,00	530,48	0,00	5,02
C50G50E40AV1	669,01	669,01	0,00	528,85	0,00	6,69

III.2.1. Rhéologie

La rhéologie des différents mélanges a été étudiée pour estimer leur viscosité après malaxage et avant la mise en forme afin d'appréhender le comportement des pâtes à l'impression. Comme le montre la Figure III. 2, l'utilisation du viscosimètre est très rapidement limitée. Pour le groupe des formulations C50G50 pour un rapport E/P trop faible (Figure III. 2 a), la pâte est trop visqueuse et les pales du viscosimètre ne peuvent cisailer la pâte, le rotor et elle restent bloqués. Aucun enregistrement de rhéogramme n'est possible pour cet échantillon (C50G50E30).

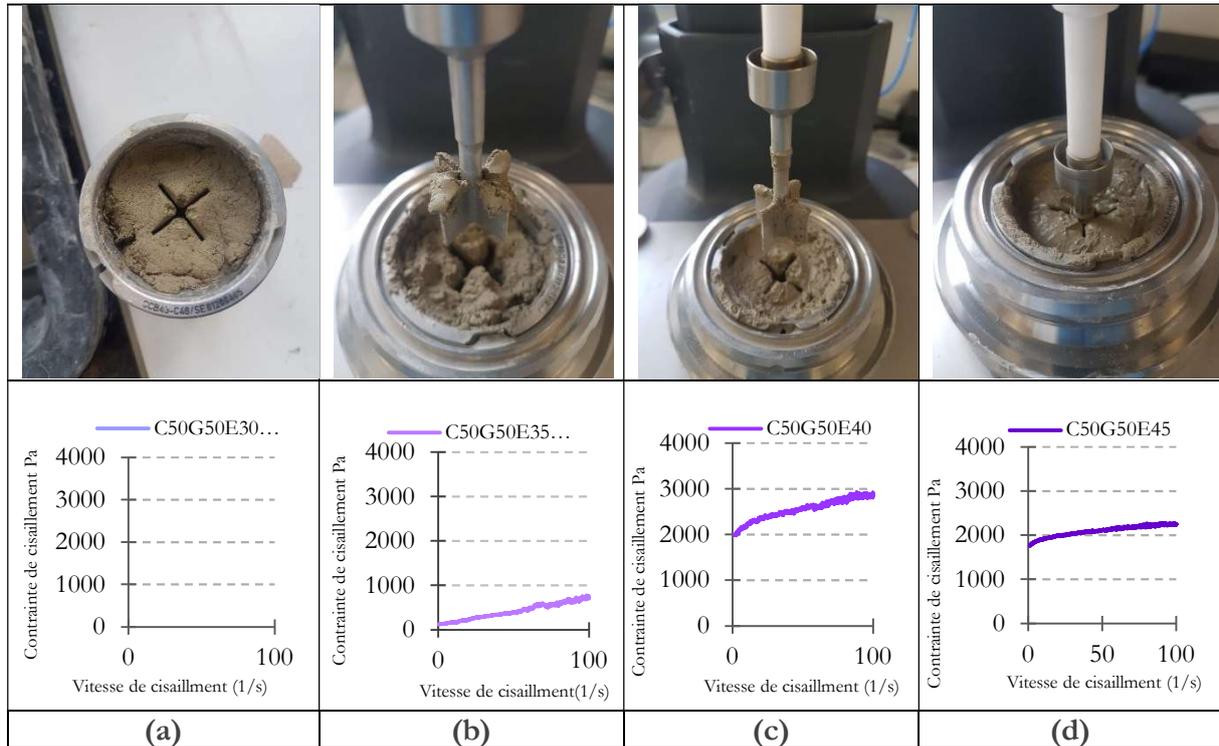


Figure III. 2 Illustration et rhéogramme associé pour les formulations a) C50S50E30, b) C50S50E35, c) C50S50E40 d) C50S50E45.

Lorsque le rapport E/P est augmenté, le mélange devient de plus en plus fluide, mais pour un rapport trop faible comme pour C50G50E35 le mélange n'est pas totalement cisailé par les pales et cela crée une cavité dans la pâte. Ainsi, la pale peut mesurer une contrainte, mais celle-ci ne correspond pas à la contrainte réelle de cisaillement, car la pâte n'est pas cisailée (la pale est ressortie propre). Dans ce cas, la courbe est faussée et est supprimée. De ce fait, les formulations à base de grès C0G100E21, C0G100E25, ainsi que le mortier C50S500 μ m50E40 ou les mélanges ciment/grès C50G50E30 sont non mesurables.

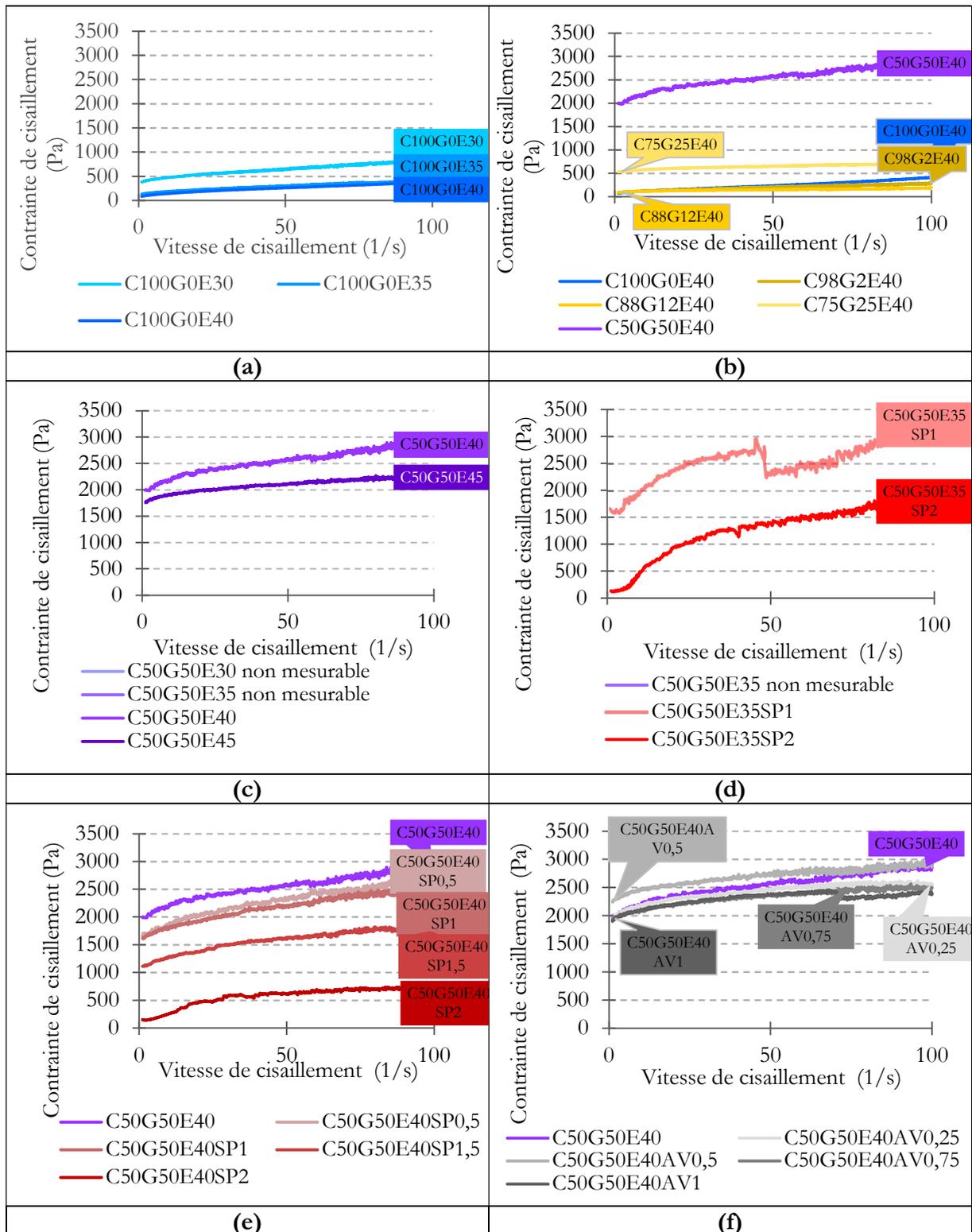


Figure III. 3 – Rhéogrammes : Contraite de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement pour a) Groupe des pâtes cimentaires pour plusieurs rapport E/P ; b) Groupe des pâtes cimentaires avec variation du rapport C/G ; c) Groupe des pâtes C50G50 avec variation du rapport E/P ; d) Groupe des pâtes C50G50 à E/P = 0,35 et variation de SP ; e) Groupe des pâtes C50G50E40 avec variation de SP ; d) Groupe des pâtes C50G50E40 avec variation de AV.

La Figure III. 3 montre l'ensemble des courbes pour les formulations qui présentent une réponse avec le viscosimètre. Le Tableau III. 4 rassemble les différents contraintes seuil et facteurs de viscosité plastique des courbes de Figure III. 3 en prenant comme modèle la représentation de Bingham (au second degré).

Le Figure III. 3. a. pour les pâtes cimentaires (groupe b) montre que, lorsque le rapport E/P augmente, la viscosité plastique et le seuil de cisaillement diminuent. Ce résultat est logique, car le mélange avec un E/P à 0,4 est très fluide. Ainsi, au départ la viscosité plastique (μ) et le seuil de cisaillement (τ_0) de C100G0E30 sont de 3,3 Pa.s et 477 Pa respectivement, puis diminuent pour C100G0E35 (3,1 Pa.s et 163 Pa respectivement) et C100G0E40 les valeurs se retrouvent à (μ : 2,0 Pa.s et τ_0 : 130 Pa).

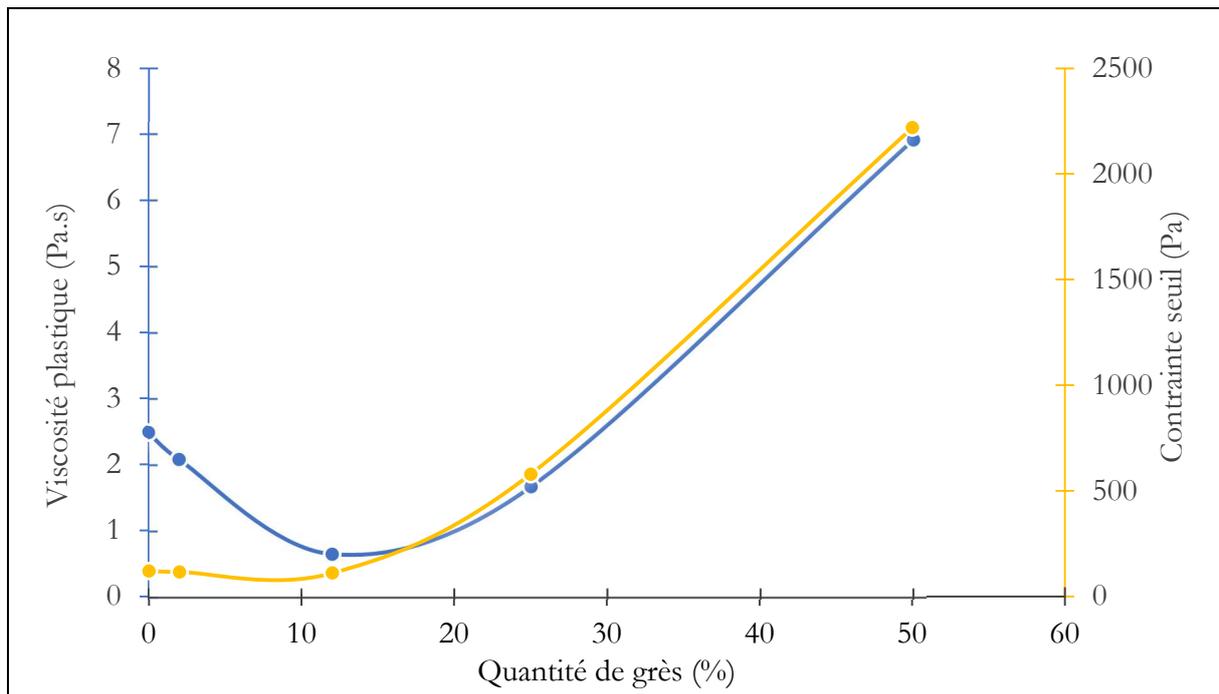


Figure III. 4 - Viscosité plastique et contrainte seuil en fonction de la quantité de grès ajoutée groupe d).

Le comportement rhéologique du groupe d (Figure III. 3 b et Figure III. 4) montre l'influence de la quantité de grès sur la rhéologie des pâtes, avec un rapport E/P de 0,4. On remarque que l'ajout de 2% de grès (C98G2E40) donne une réponse similaire au mélange C100G0E40 : viscosité plastique (μ) 2,0 Pa.s pour C100G0E40 et 1,9 Pa.s pour C98G2E40 et pour la contrainte seuil τ_0 , on obtient respectivement 130 Pa et 114 Pa. L'ajout progressif de grès dans le mélange le rend plus fluide dans un premier temps jusqu'à un minimum pour la viscosité plastique à C88G12E40 et ensuite, la viscosité est de plus en plus importante avec la quantité de grès. En parallèle, le seuil de cisaillement augmente avec la quantité de grès. En effet avec C88G12E40 la viscosité plastique μ atteint 0,4 Pa.s et la contrainte seuil τ_0 : 128 Pa, alors que pour C75G25E40 μ est à 2,4 Pa.s, τ_0 étant à 561 Pa et pour finir C50G50E40 donne μ : 7,6 Pa.s, τ_0 étant à 2202 Pa. Le comportement de la viscosité ressemble dans un premier temps, à un ajout de dispersant, lié à la forme sphérique des particules, ce qui permet de fluidifier pour atteindre un minimum. Ensuite, la viscosité remonte

peu à peu jusqu'à ce que le grès soit suffisamment dominant pour imposer son comportement visqueux.

Pour la Figure III. 3. c. montrant l'influence du ratio E/P sur les mélanges à rapport ciment et grès constant (C50G50), on observe à nouveau que les échantillons avec les E/P les plus faibles (0,30 et 0,35) ne sont pas assez fluides et ne permettent pas une mesure avec ce viscosimètre. Sur les deux mélanges restants, on en vient à la même conclusion que précédemment pour les pâtes cimentaires C100G0, un E/P plus élevé donne un mélange plus fluide donc les valeurs de viscosité plastique et de seuil de cisaillement diminuent. Ainsi, C50G50E30 et C50G50E35 sont trop visqueux pour être mesurés et à partir de C50G50E40, on obtient les valeurs $\mu = 7,6$ Pa.s et $\tau_0 = 2202$ Pa et pour C50G50E45 $\mu = 5,6$ Pa.s et $\tau_0 = 1181$ Pa.

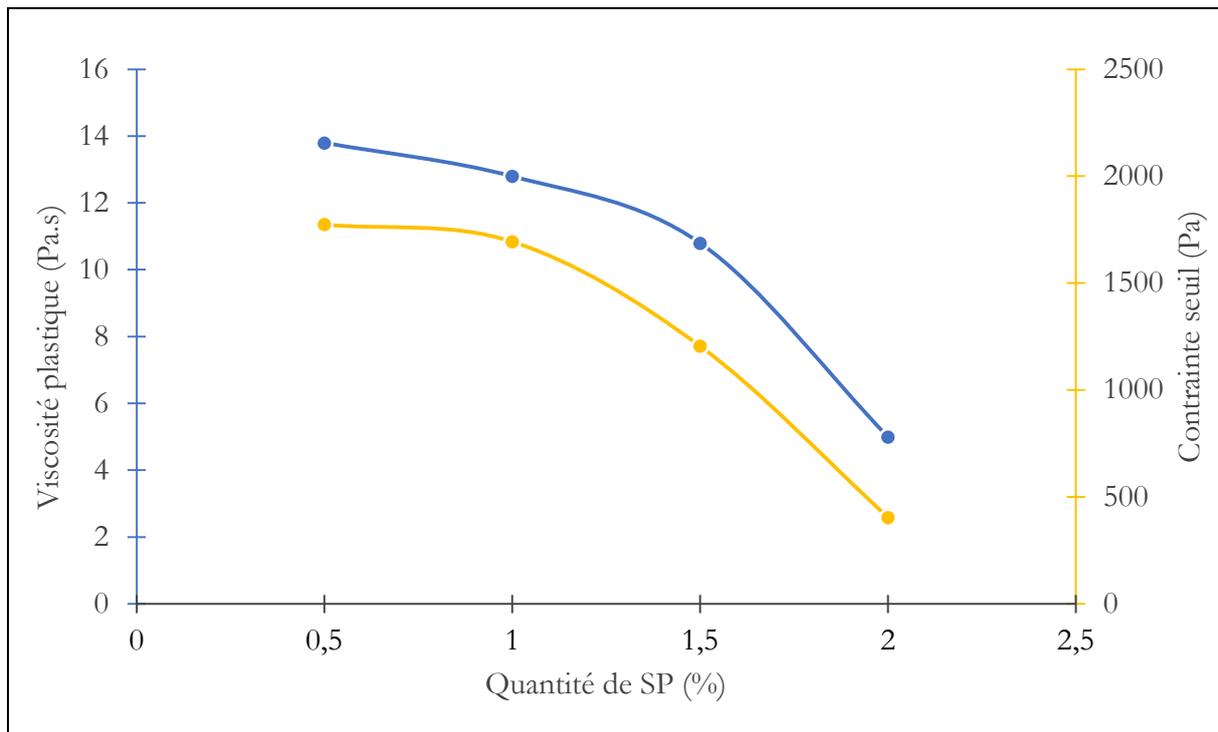


Figure III. 5 - Viscosité plastique et Contrainte seuil en fonction de la quantité de SP pour le mélange C50G50E40.

En ce qui concerne la Figure III. 3 d., on ajoute du superplastifiant sur une base d'un mélange C50G50E35, qui est trop visqueux pour obtenir un essai de viscosimétrie concluant, bien que le mélange soit également difficile à être cisailé. Ainsi, on observe un décrochage de la courbe pour une vitesse autour de 40 s^{-1} ce qui montre la limitation d'utilisation de la machine pour ce genre de mélange. En doublant l'ajout de superplastifiant C50G50E35SP2, une courbe de l'allure de Bingham est obtenue, avec les valeurs de $\mu = 18,5$ Pa.s. Cette courbe reste inférieure à celle de C50G80E35SP1 sur tout le domaine observé, le mélange restant moins difficile à cisailier avec un seuil de cisaillement plus bas que pour C50G50E35SP1 ($\tau_0 = 2909$ Pa et 641 Pa pour 1% et 2% de superplastifiant respectivement).

De même sur les Figure III. 3 e et Figure III. 5, du superplastifiant est ajouté à partir du mélange C50G50E40. Pour cette base de mélange l'ajout de superplastifiant de 0,5 % et 1 % donne des résultats très proches ($\mu = 13,8$ Pa.s et $12,8$ Pa.s, et $\tau_0 = 1775$ Pa et 1694 Pa respectivement). Dès un ajout important (1,5 %), on remarque un vrai écart ($\mu 10,8$ Pa.s et $\tau_0 1206$ Pa) qui s'accroît encore pour 2 %, avec 5 Pa.s de viscosité et 405 Pa de seuil de cisaillement.

L'ajout d'agent viscosant à partir du mélange C50G50E40 ($\mu = 7,6$ Pa.s et $\tau_0 = 2202$ Pa), montre des réponses similaires Figure III. 3 f. Les quatre différents dosages envisagés ne permettent pas d'observer d'évolutions régulières. Pour 0,25 %, on atteint une viscosité de 9,7 Pa.s avec un seuil de cisaillement de 2119 Pa ; à 0,5 % : 7,2 Pa.s et 2424 Pa ; à 0,75 %, 7,5 Pa.s et 2064 Pa, enfin à 1%, 8,6 Pa.s et 2077 Pa. Ces résultats sont inattendus, les valeurs de viscosité et de seuil devraient logiquement augmenter avec la quantité d'agent viscosant. On remarque également un décrochage pour le mélange avec 1% d'agent viscosant qui peut indiquer un problème de mesure comme pour les formulations C50G50E35SP1 et C50G50E35SP2. On peut donc se demander si ce groupe de formulations n'est pas situé dans un domaine difficilement mesurable avec cet instrument d'autant plus que la formulation C50G50E40 était déjà à la limite acceptable par l'instrument (les formulations C50G50E30 et C50G50E35 n'ont pas pu être mesurées).

Tableau III. 4 - Grandeurs rhéologiques μ et τ_0 pour les formulations mesurables.

Formulation	μ (Pa.s)	τ_0 (Pa)
C100G0E30	3,3	477
C100G0E35	3,1	163
C100G0E40	2,0	130
C98G2E40	1,9	114
C88G12E40	0,4	128
C75G25E40	2,4	561
C50G50E40	7,6	2202
C50G50E45	5,6	1885
C50G50E35SP1	18	2909
C50G50E35SP2	18,5	641
C50G50E40SP0,5	13,8	1775
C50G50E40SP1	12,8	1694
C50G50E40SP1,5	10,8	1206
C50G50E40SP2	5,0	405
C50G50E40AV0,25	9,7	2119
C50G50E40AV0,5	7,2	2424
C50G50E40AV0,75	7,5	2064
C50G50E40AV1	8,6	2077

L'essai n'est pas concluant pour la majorité des formulations les plus visqueuses et un doute persiste quant à la pertinence de certains résultats. Il reste toutefois assez révélateur pour les formulations les plus fluides. Pour évaluer la viscosité de l'ensemble du corpus, il faudrait essayer d'autres types de montages comme le rhéomètre capillaire, les montages plan/plan et cône/plan. Une autre solution pour évaluer la cohésion des pâtes pourrait être l'utilisation d'un scissomètre.

III.2.2. *Mini cône modifié - cylindre*

Le test modifié du mini cône avec un cylindre droit est utilisé pour estimer la viscosité de manière plutôt rapide, sans trop d'outils, après l'étape du malaxage. Sur l'ensemble des formulations, seules les formulations majoritairement cimentaires avec peu de grès sont « mesurables ». En effet, lorsque la part de grès est importante, le mélange a tendance à coller sur les surfaces. Dans le cas du cylindre, les pâtes restent donc dans le cylindre. Dans le Tableau III. 5 sont montrés les groupes du mortier, des pâtes cimentaires et des pâtes à variation de ciment/grès. Ainsi, on peut voir que d'une part, plus la quantité d'eau est importante dans les pâtes cimentaires, plus l'effondrement de la pâte du cylindre est important, ce qui est cohérent avec un état plus fluide. D'autre part, la quantité de grès pour un *E/P* constant influence également l'effondrement. Dans ce cas, la substitution de ciment par le grès le fait diminuer et fini par l'empêcher.

Tableau III. 5 - Essai d'effondrement au mini cône cylindrique pour les formulations des groupes mortier, pâtes cimentaires C100, et pâtes à variation de proportion de grès.

Formulation	C50S500 μ m50E40	C100G0E30	C100G0E35	C100G0E40
Photographie				
Effondrement (en cm)	9,5	0	8,5	11
Formulation	C98G2E40	C88G12E40	C76G24E40	C50G50E40
Photographie				
Effondrement (en cm)	11,5	10,3	0	0

Finalement, ce test revient à évaluer dans notre cas, la limite de liquidité. Il n'est pas efficace pour déterminer des comportements très différents de toutes les formulations.

Ce test pourrait donc être remplacé par un essai de liquidité qui nécessite moins de matières premières par exemple un test de limite liquide.

III.2.3. Boule et remplissage

Le test de la boule et celui du remplissage sont faits de manière complémentaire. Le test de la boule consiste à façonner le mélange sous forme de boule à la main. Ensuite, si la boule est bien formée, elle est écrasée avec le pouce.

En effectuant les essais, quatre catégories de pâtes se distinguent :

- La boule à un aspect fissuré : le mélange est trop sec,
- La boule est bien formée et la trace du pouce est visible, la pâte est bonne candidate pour être mis en forme
- La boule est trop liquide. Elle s'effondre sur son propre poids ou est trop liquide pour former une boule,
- La boule est trop liquide et colle aux doigts : la boule n'a pas une forme ronde, et présente un aspect rugueux avec la présence de pics.

Les formulations sont alors classées dans les 4 catégories dans le Tableau III. 6.

Tableau III. 6 - Evaluation des mélanges par l'essai de la boule sur les différentes formulations.

Formulation	Photographie	Boule fissurée	Boule bien formée	Boule trop liquide pour former une boule	Boule collante
C0G100E21		X			
C0G100E25			X		
C100G0E30				X	
C100G0E35				X	
C100G0E40				X	

C50S500 μ m50E40			X		
C98G2E40				X	
C88G12E40				X	
C75G25E40					X
C50G50E30		X			
C50G50E35		X			
C50G50E40			X		
C50G50E45					X
C50G50E30P1		X			
C50G50E35P1		X			
C50G50E35P2			X		X

C50G50E40P0,5			X		
C50G50E40P1			X		
C50G50E40P1,5			X		X
C50G50E40P2				X	X
C50G50E40V0,25			X		
C50G50E40V0,5			X		
C50G50E40V0,75			X		
C50G50E40V1		X			

Les résultats de cet essai montrent que les formulations avec une majorité de grès et une quantité faible d'eau donnent des boules fissurées ce qui est le cas pour les formulations C0G100E21, C50G50E30, C50G50E35 ainsi que celles contenant du superplastifiant C50G50E30SP1 et C50G50E35SP1. On retrouve aussi dans ce groupe le mélange C50G50E40AV1 qui comporte le plus d'agent viscosant. Malheureusement pour ces formulations, cette caractérisation montre qu'elles ne pourront pas ou difficilement être mises en forme.

Si on prend les formulations de l'autre côté du domaine, elles sont trop liquides pour former une boule. Ce sont celles avec le plus de ciment qui ont le plus tendance à ne pas être mises en forme comme C100G0E30, C100G0E35, C50G50E40, C98G2E40, C88G12E40. La seule autre formulation dans cette catégorie est celle qui allie à la fois la plus grande quantité d'eau et le plus haut taux de superplastifiant C50G50E40SP2.

Les formulations collantes sont les cas des pâtes C100, les pâtes à E/P les plus bas, C100G0E30 et C100G0E35. Pour les pâtes hybrides, il semble y avoir un extrême pour C75G25E40. Les dernières formulations collantes sont les formulations avec le plus d'eau ou de superplastifiant, C50G50E45 et C50G50E40SP1,5, C50G50E40SP2.

Pour finir, les formulations qui semblent avoir le plus de potentiel pour être mise en forme sont celles qui semblent avoir un dosage correct pour les pâtes céramiques, c'est-à-dire la C0G100E25. Le mortier est aussi dans cette catégorie grâce au sable qui permet une bonne maniabilité. Les pâtes hybrides ciment/grès qui permettent la formation d'une boule sont les formulations C50G50 avec le bon rapport E/P ou les bons dosages en additif. Ainsi, on retrouve la formulation de base C50G50E40, et les variantes avec un dosage faible de superplastifiant C50G50E40SP0,5, C50G50E40SP1 et C50G50E40SP1,5 ou d'agent viscosant C50G50E40AV0,25, C50G50E40AV0,5 et C50G50E40AV0,75. De même, c'est la formulation avec un E/P un peu moins haut mais avec plus de superplastifiant C50G50E35SP2 qui donne un bon résultat.

Les formulations avec de l'agent viscosant semblent plus fermes que les autres formulations, il y aurait donc certainement un autre critère à ajouter.

III.2.4. Pénétromètre

L'essai au pénétromètre permet d'estimer la consistance du mélange à l'aide d'un cône lâché dans celui-ci. Cette technique est utilisée pour estimer la teneur en humidité des sols argileux. Plus le mélange est ferme et visqueux, moins le cône s'y enfonce et au contraire, plus il est fluide et liquide, plus le cône s'enfonce.

Les valeurs montrées dans la Figure III. 8 s'étendent de 7,94 mm de profondeur pour C50G50E30 à 33,86 mm atteint pour C100G0E40.

Pour cet essai, la quantité d'eau et la quantité de grès (Figure III. 6) sont les principales causes des différences de résultats. En effet pour les pâtes cimentaires (C100), l'augmentation du E/P fait progresser la valeur de pénétration de 28,9 mm pour E30, à 32,1 mm pour E35 et 33,8 mm pour E40. En ce qui concerne les pâtes C50G50, l'augmentation est beaucoup plus visible. Pour E30, le cône ne s'enfonce que jusqu'à 7,9 mm, une valeur qui augmente progressivement dans le cas de E35 (12,6 mm soit +4,7 mm, E40 20,9 mm soit +8,3 mm et E45 24,8 mm soit +3,9 mm. Enfin, l'ajout d'eau dans la pâte de grès donne une légère variation de la pénétration (12 mm pour E21 et 13,7 mm pour E25).

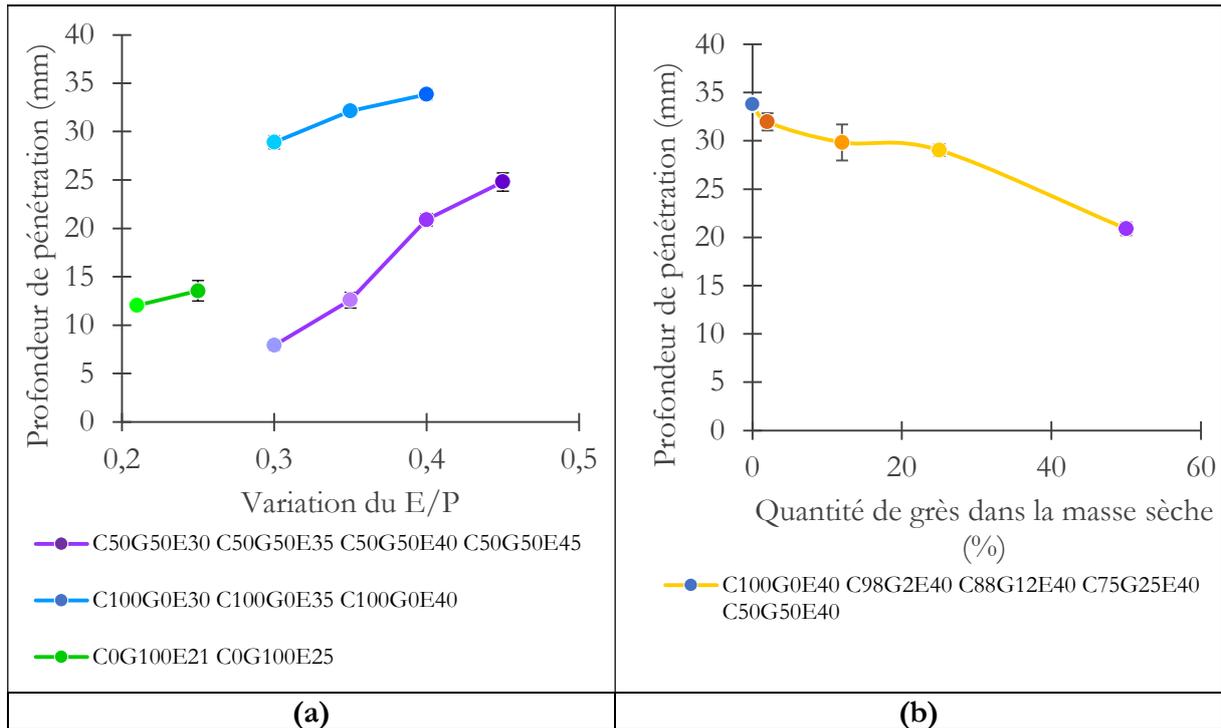


Figure III. 6 - Profondeur de pénétration en fonction a) E/P b) quantité de grès.

L'ajout de grès entraîne une diminution graduelle de la profondeur de pénétration (Figure III. 6). Pour un mélange sans grès C100G0E40, la profondeur est de 33,9 mm, pour C98G2E40, on a 32 mm (-1,9 mm), puis la formulation C88G12E40 donne 29,8 mm (-2,2 mm), celle de C75G25E40 29,05 mm (-0,75 mm) et pour finir celle de C50G50E40, 20,9 mm (-8,15 mm).

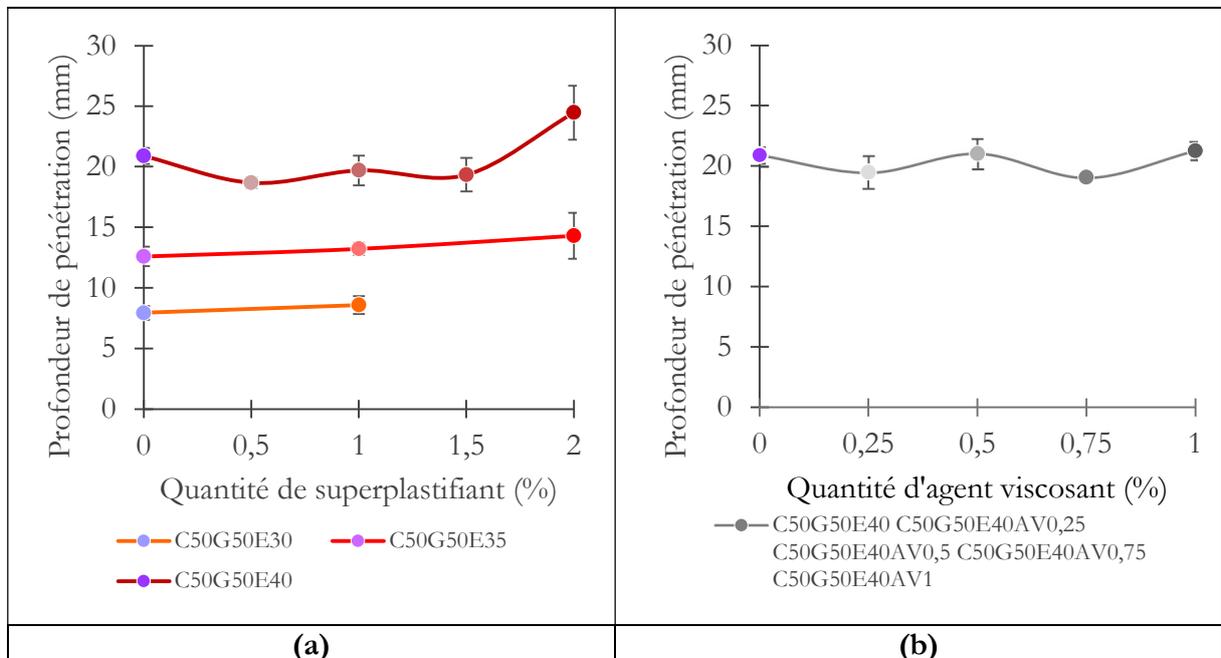


Figure III. 7 - Profondeur de pénétration en fonction de la quantité d'adjuvant a) superplastifiant pour différents E/P b) agent viscosant pour E/P = 0,4.

On remarque que l'ajout d'adjuvants que ce soit le superplastifiant ou l'agent viscosant n'a que très peu d'influence sur la profondeur de pénétration du cône, surtout lorsqu'il est très peu dosé (Figure III. 7). Pour C50G50E30, on plonge à 7,9 mm puis à 8,6 mm avec C50G50E30SP1 (+0,7 mm). Avec C50G50E35, la profondeur atteinte est de 12,6 mm sans adjuvant et passe à 13,2 mm pour C50G50E35SP1 (+0,6 mm) et 14,3 mm pour C50G50E35SP2 (+1,1 mm). Si on compare les résultats de C50G50E40 qui sont à 20,9 mm, l'ajout de superplastifiant ne donne pas beaucoup de variation dans un premier temps, avec 18,7 mm pour 0,5 (-2,2 mm), puis reste stable à 19,7 mm avec 1% de superplastifiant (+1 mm) et 19,4 mm pour 1,5% (-0,3 mm). Ce n'est qu'à 2 % que le mélange est plus fluide et qu'il permet d'atteindre 24,4 mm (+5 mm). Quant à l'agent viscosant, on ne remarque quasiment aucune variation, de 19,5 mm à 0,25 %(-1,4 mm comparé au mélange sans adjuvant), 21,0 mm à 0,5 % (+1,5 mm), 19,1 mm à 0,75 % (-1,9 mm), et 21,3 mm à 1 % (+2,2 mm).

Le mortier C50S500 μ m50E40 a un résultat proche de C100G0E30, ce qui confirme le même comportement visqueux des deux formulations.

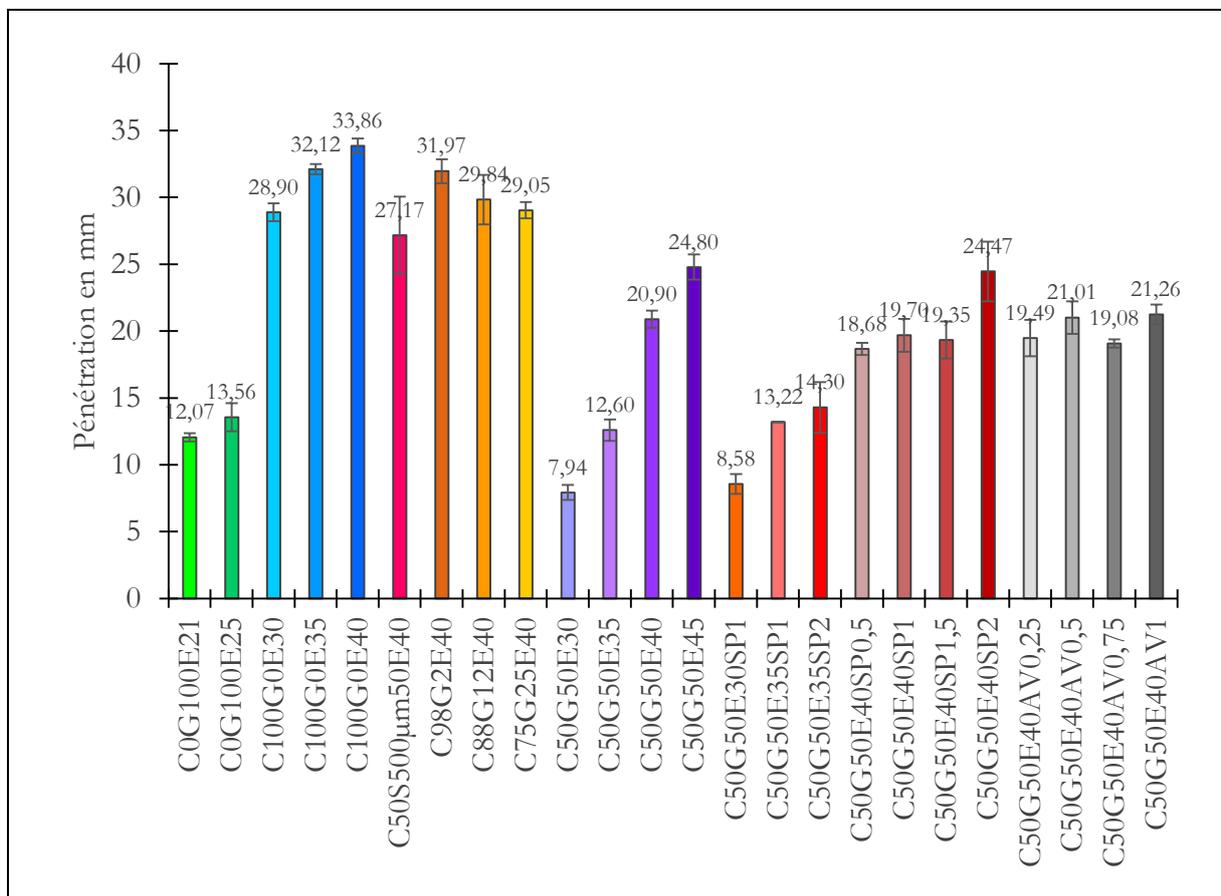


Figure III. 8 - Profondeur de pénétration pour les différentes formulations à l'état frais.

Cet essai permet de classer et de comparer les différents mélanges suivant l'enfoncement du cône. Cependant, il faut faire attention à ce que ce classement déterminé par cet essai soit le même pour les formulations imprimables.

III.2.5. Estimation du temps de prise - montage aiguille Vicat

Le temps de prise permet de pouvoir estimer le début de la prise de la pâte. Ce début de prise est précédé d'une modification de la viscosité du mélange. Il est donc important de pouvoir estimer le temps où ce changement s'opère, à la fois pour éviter que la pâte ne commence à durcir dans l'imprimante 3D et pour avoir une prise efficace après l'impression. Le but est d'obtenir une pièce auto-supportante rapidement et qu'ainsi elle permette éventuellement une cadence de fabrication efficace en ne bloquant ni l'imprimante, ni la zone d'impression.

La Figure III. 9 présente les résultats, excepté pour les pâtes de grès C0G100, car celles-ci ne présentent pas de réaction d'hydratation et ne font que sécher au cours du temps. Ainsi, le mélange atteint de manière équivalente leur état durci en plus de deux jours. Pour les autres pâtes, les résultats sont compris entre 1 h 20 en ce qui concerne la formulation C50G50E30, et 8 h 40 pour C50G50E35SP2. Les écart-types des mesures données par la machine étant entre 15 et 20 minutes pour l'ensemble des formulations sont représenter majorés à 20 minutes sur la Figure.

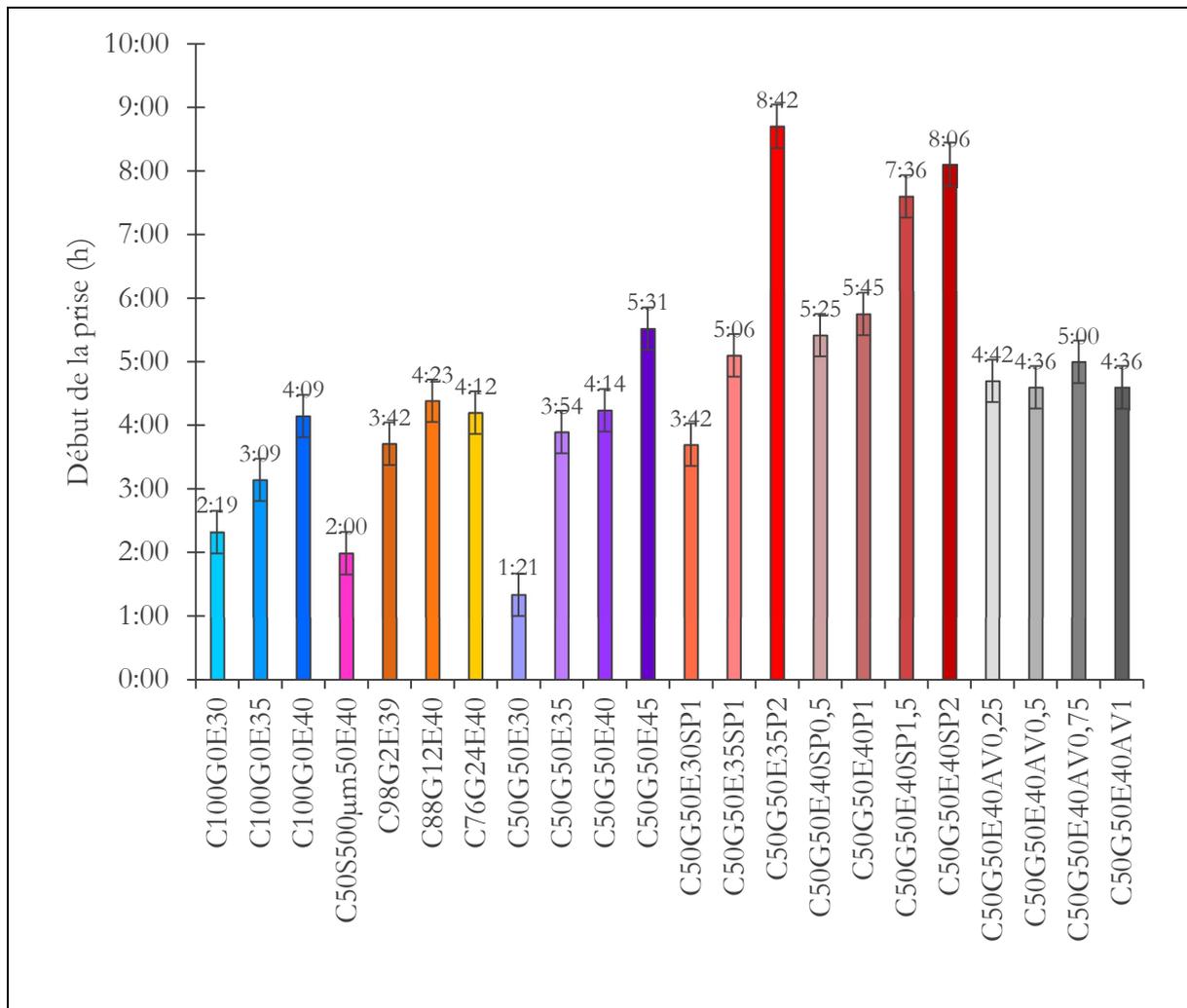


Figure III. 9 - Estimation du temps de début de prise par la méthode de l'aiguille Vicat pour les différentes formulations.

Sur l'ensemble des résultats, on remarque l'influence de la quantité d'eau sur le temps de prise. Par exemple, pour les pâtes cimentaires le temps de prise est plus rapide lorsque E/P est bas. Ainsi avec un E/P de 0,30 le temps de prise des pâtes cimentaires est autour des 2 h 20, en ajoutant de l'eau à $E/P = 0,35$, il augmente jusqu'à 3 h 10 environ, et pour $E/P = 0,40$, il est de 4 h 10 (Figure III. 10). On gagne environ une heure en augmentant de 0,05 le E/P .

Dans le groupe C50G50, on remarque également que le ratio E/P augmente le temps de prise, typiquement de 1 h 20 pour E30, 5h30 pour E45 de façon non-linéaire (Figure III. 10). Cette évolution montre à nouveau l'augmentation du temps de prise dès la saturation de l'argile en eau après une incorporation typique de $E/P = 0,4$.

L'ajout de grès semble perturber la prise surtout lorsque E/P est faible. En effet, le mélange C50G50E30 a un temps de prise mesuré très faible à 1 h 20 environ soit une heure de moins que le mélange C100G0E30 (2 h 20). Pour ce type de pâte avec peu d'eau, on peut se demander si cette dernière n'a pas été trop piégée par les feuillets d'argile et il est très probable que l'ensemble des réactions d'hydratation du ciment ne soit pas complet. De plus, pour E35, le temps de prise à C100 est de 3h10 et à C50 il atteint 3 h 55.

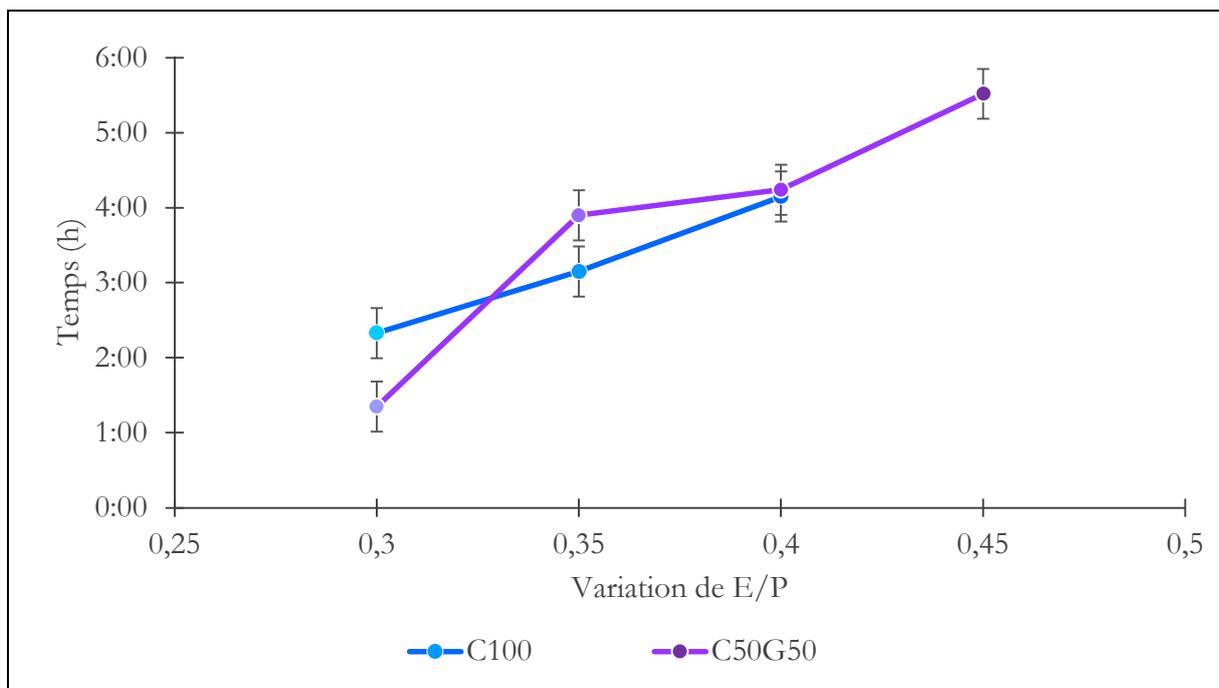


Figure III. 10 – Début du temps de prise en fonction du E/P .

Le mortier C50S500 μ m50E40 atteint son début de prise à 2 h. Ce temps de prise correspond plus ou moins au temps de prise de la formulation C100G0E30.

En ce qui concerne les échantillons à $E/P = 40$ le milieu semble moins sensible à la quantité de grès en restant proche de 4 h \pm 20 minutes : C100 à 4 h 10, C98 à 3 h 40, C88 à 4 h 20, C75 à 4 h 10 et finalement C50 à 4 h 15 (Figure III. 11).

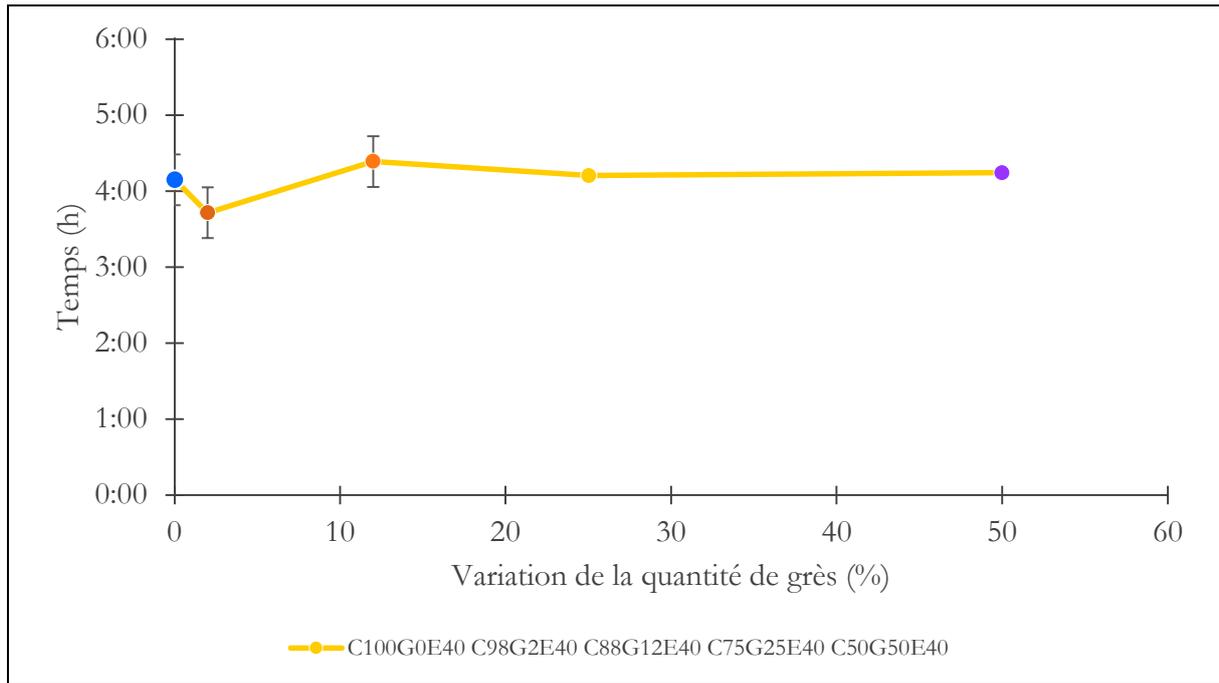


Figure III. 11 – Début du temps de prise en fonction de la quantité de grès.

La présence d'agent viscosant ne perturbe pas significativement le temps de prise du mélange. La quantité de cet adjuvant n'entraîne pas l'évolution marquée du temps de prise (Figure III. 12). Par exemple, le mélange C50G50E40 montrant un temps de prise de 4 h 15, alors que les additions de viscosant envisagées occasionnent des temps de prise de 35 minutes supérieurs (4 h 40 pour 0,25 %, 4 h 35 pour 0,5 %, 5 h pour 0,75 %, et 4 h 35 pour 1 %) sans tendance particulière en fonction du pourcentage.

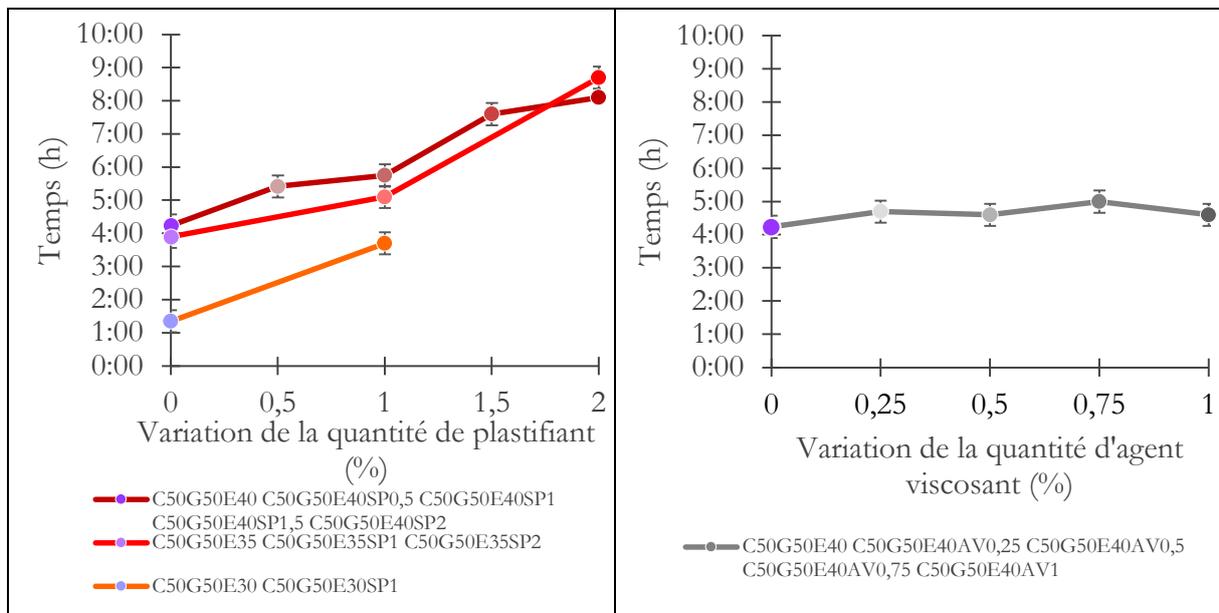


Figure III. 12 – Début du temps de prise en fonction de la quantité a) superplastifiant b) agent viscosant.

Une autre influence remarquable est l'effet retardateur de prise du superplastifiant. Par exemple, pour C50G50E30, le temps de prise a largement augmenté de plus de 2 h en passant de moins de 1 h 30 à 3 h 40 pour SP = 1 %. Ce dosage permet de se rapprocher de l'effet dû à un ajout d'eau (C50G50E35) lorsque l'on incorpore beaucoup de grès. On remarque également une nette augmentation du temps de prise pour C50G50E35 de 4 h à 5 h pour 1 % d'adjuvant et jusqu'à plus de 8h pour 2%. Pour les différents dosages de C50G50E40, le temps de prise est retardé de manière assez progressive de 4 h 15, à 5 h 25 pour 0,5 % (+1 h 10), jusqu'à 8 h pour 2 % (Figure III. 12).

III.2.6. Extrudabilité à la seringue

L'extrudabilité à la seringue permet de voir avant l'impression si le comportement du mélange est extrudable. Dans notre cas, le mélange doit être suffisamment fluide pour s'écouler, mais pas trop liquide pour garder la mise en forme lors de l'extrusion (Tableau III. 7).

Tableau III. 7 - Image illustrant les différents scores.

Score	Illustration	Observation
-4		La formulation ne sort pas de la seringue.
-3		La formulation sort difficilement de la seringue.
-2		Le mélange sort avec une pression modérée et garde la forme.
-1		Le mélange sort facilement, garde la forme imposée (aspect plutôt solide).
1		Le mélange sort facilement, garde la forme imposée (aspect plutôt liquide).
2		Le mélange s'écoule facilement et le flux est peu contrôlable.
3		Le mélange sort sans force et ne garde pas la forme.

Lorsque le score d'extrudabilité est négatif, le mélange est trop visqueux et il est difficile de le faire sortir de la seringue. Au contraire, lorsque le mélange est trop fluide, le mélange est noté de manière positive. Dans ce classement, la formulation C50G50E30 n'est pas extrudable du tout et a un score de -4. A l'opposé la formulation C100G0E40 est trop fluide et est notée 3 : il est très difficile de stopper le flux de matière et aucune mise en forme n'est possible (Figure III. 13).

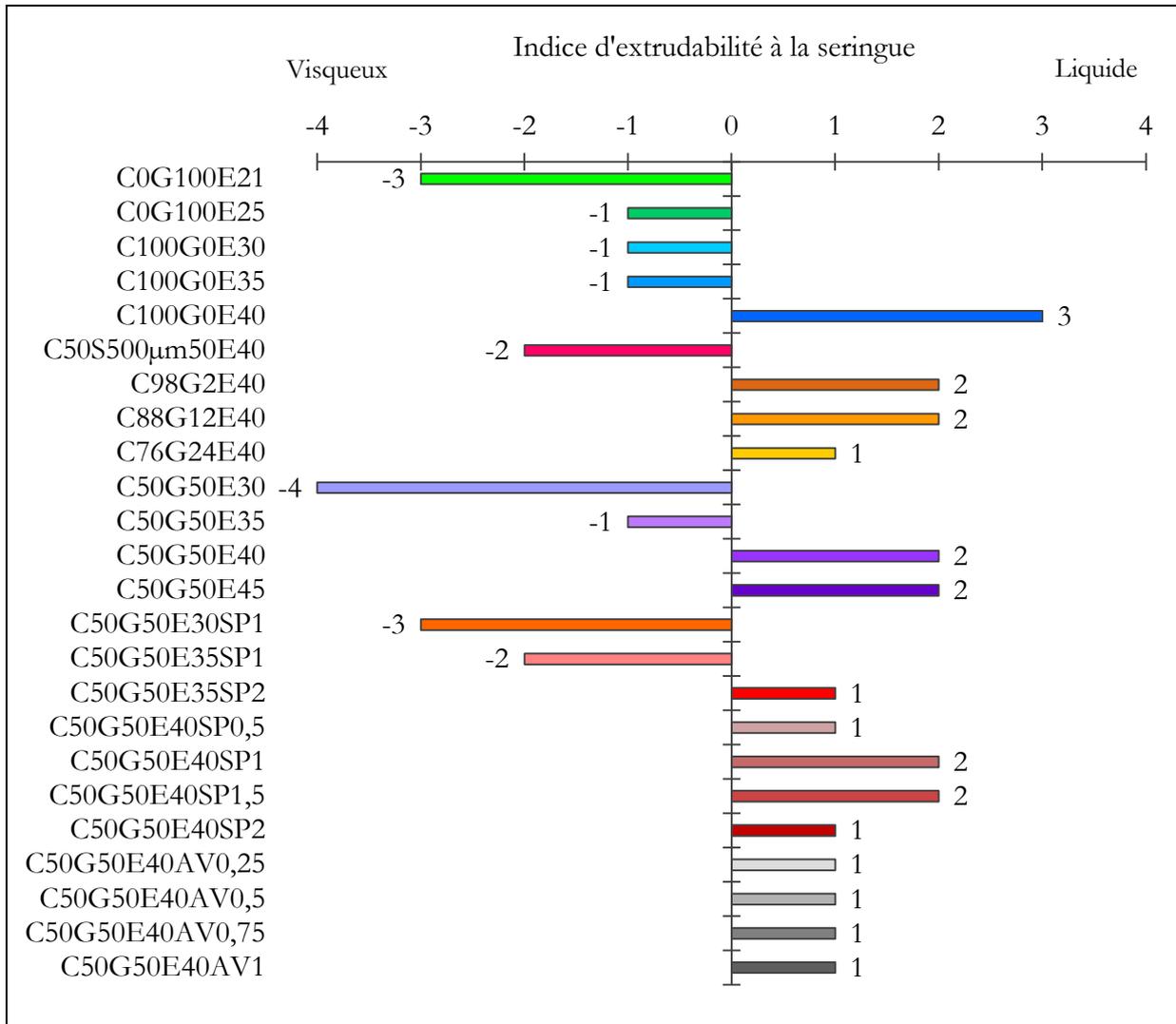


Figure III. 13 - Indice de l'extrudabilité des différents mélanges à la seringue.

Les mélanges notés entre -1 et 1 semblent être les formulations les plus convenables. (C0G100E25, C100G0E30, C100G0E35 et C50G50E35 obtiennent un score de -1, C75G25E40, C50G50E35SP2, C50G50E40SP0,5, C50G50E40SP2, C50G50E40AV0,25, C50G50E40AV0,5, C50G50E40AV0,75 et C50G50E40AV1 ont un score de 1).

Les formulations un peu trop liquides pour être formées ont une note de 2, ce sont les mélanges C98G2E40, C88G12E40, C50G50E40, C50G50E45, C50G50E40SP1 et C50G50E40SP1,5. Ce groupe est composé en majorité des formulations ayant le plus d'eau et une quantité de superplastifiant modéré.

Les formulations trop visqueuses et notées -2 sont C50S500 μ m50E40 et C50G50E35SP1, à -3, ce sont C0G100E21, C50G50E30SP1.

Cet essai ne semble pas suffisamment concluant pour sélectionner une formulation parfaitement extrudable, c'est-à-dire avec le potentiel de sortir à travers la seringue sans se déformer et en étant guidé. Il faut noter que l'ouverture de la seringue dans l'idéal doit être de l'ordre de grandeur de la buse.

III.3. Essai à l'état frais : test d'imprimabilité des pâtes d'impression

III.2.1. Extrudabilité à l'imprimante 3D

L'extrudabilité à la machine est la première étape éliminatoire pour les formulations dans l'imprimante 3D. Pour notre panel de formulation, seulement sept formulations sur vingt-quatre ne répondent pas favorablement à cet essai (Tableau III. 8).

Tableau III. 8- Extrudabilité pour les différentes formulations.

	Extrusion possible (score 1)	Ne s'extrude pas (score 0)
C0G100E21	X	
C0G100E25	X	
C100G0E30	X	
C100G0E35	X	
C100G0E40	X	
C50S500 μ m50E40		X
C98G2E40	X	
C88G12E40	X	
C75G25E40	X	
C50G50E30		X
C50G50E35		X
C50G50E40	X	
C50G50E45	X	
C50G50E30SP1		X
C50G50E35SP1		X
C50G50E35SP2	X	
C50G50E40SP0,5	X	
C50G50E40SP1	X	

C50G50E40SP1,5	X	
C50G50E40SP2	X	
C50G50E40AV0,25	X	
C50G50E40AV0,5	X	
C50G50E40AV0,75		X
C50G50E40AV1		X

La première formulation à ne pas fonctionner est le mortier C50S500 μ m50E40. Ce résultat est dû au blocage du sable dans la tête d'impression, ce qui signifie que la taille des grains de sable est trop importante ou que leur quantité dans le mélange est trop importante.

Les formulations grès/ciment qui ne s'extrudent pas sont C50G50E30, C50G50E35, C50G50E30SP1 et C50G50E35SP1. Ce sont donc les formulations C50G50 avec le moins d'eau qui ne permet pas une extrusion même lorsqu'elles contiennent du superplastifiant à hauteur de 1 %. On remarque qu'à partir de C50G50E35, c'est soit l'augmentation du ratio E/P (C50G50E40) soit la quantité de superplastifiant qui permet au mélange d'être extrudable (C50G50E35SP2)

Les formulations avec le plus d'agent viscosant C50G50E40AV0,75 et C50G50E40AV1 ne fonctionnent également pas. Donc une trop grande quantité d'agent viscosant va desservir le mélange, contrairement au superplastifiant.

III.2.1. Constructibilité à la machine

La constructibilité est finalement le principal indicateur avec l'extrudabilité pour valider les formulations sur la machine. Ce paramètre correspond à la capacité du mélange à soutenir les couches suivantes. Ici, la taille maximum atteignable a été limitée à 4 cm. Malgré cette limitation, le succès de cet essai est déterminé par la hauteur atteinte et la qualité de l'impression. Les formulations ayant échoué à l'essai de l'extrusion à l'imprimante ont été enlevées de la Figure III. 18 (C50S500 μ m50E40, C50G50E30, C50G50E35, C50G50E30SP1, C50G50E35SP1, C50G50E40AV0,75 et C50G50E40AV1).

Les formulations avec un indice à 0 s'extrudent bien de la buse, mais ne permettent pas de former un boudin qui permet un bon maintien des différentes couches. Par exemple, c'est le cas pour les formulations C0G100E21 et C50G50E40AV0,25 (Figure III. 14). Ces formulations sont certainement trop visqueuses et il devient alors difficile de déposer le mélange.



Figure III. 14- Indice de constructibilité 0 pour la formulation C50G50V0,25.

Les formulations avec un score à 1 sont les formulations qui arrivent à obtenir une construction de plusieurs couches superposables, mais celles-ci perdent leurs formes et la pièce imprimée s'effondre sur elle-même pendant l'impression. Dans notre cas, on obtient ce résultat avec les formulations trop liquides, comme C100G0E40 (Figure III. 15) et sa variante C98G2E40. Pour adapter des formulations comme celles-ci à ce mode d'impression, il faut pouvoir rendre le mélange plus visqueux donc il faut soit baisser le E/P , soit augmenter la quantité d'agent viscosant ou de grès.



Figure III. 15- Indice de constructibilité 1 pour la formulation C100G0E40.

Les formulations avec un indice à 2 sont proches de la constructibilité idéale. Les couches sont souvent bien identifiables, mais peuvent être variables en fonction du moment de l'impression. On retrouve une grande partie des formulations extrudables mises au point avec cet indice. Ainsi, les formulations C100G0E30, C100G0E35, C88G12E40, C75G25E40 présentent de meilleurs résultats que les formulations à indice 1 en baissant le ratio E/P pour les premières et en augmentant la part de grès pour les dernières. C50G50E40, C50G50E40P0,5, C50G50E45 (Figure III. 16) ont aussi permis une extrusion grâce à l'augmentation du ratio E/P . La formulation

C50G50E35SP2 avec du superplastifiant a permis d'obtenir des meilleurs résultats que sans superplastifiant. On peut remarquer également que la formulation C50G50E40SP2 a un indice de 2. En effet, celle-ci a un bon comportement lors de l'impression et est vraiment proche de la valeur 3, mais lors de son séchage la construction s'est fissurée, ce qui dégrade sa note.

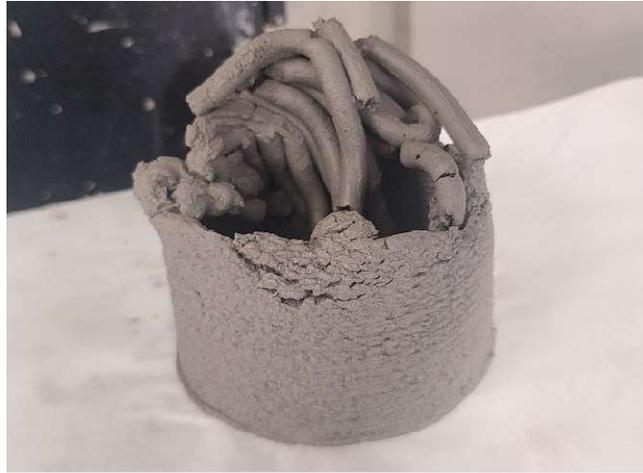


Figure III. 16 - Indice de constructibilité 2 pour la formulation C50G50E45.

Les mélanges avec agent viscosant ont tendance à ne pas être constructibles, mais la formulation contenant la portion 0,5 % d'agent viscosant (C50G50AV0,5) a tout de même donné une constructibilité proche de 2. Ces formulations sont donc dans une certaine mesure imprimable, mais il faut encore corriger légèrement la formulation.



Figure III. 17- Indice de constructibilité 3 pour la formulation C50G50E40SP1,5.

Les formulations avec un indice à 3 sont les plus conformes à l'impression. Il n'y a pas de défaut important lors de l'impression. La formulation est plutôt stable dans le temps et les couches ne présentent pas de variabilité de qualité. Ces formulations sont C0G100E25, C50G50E40SP1 et C50G50E40SP1,5 (Figure III. 17).

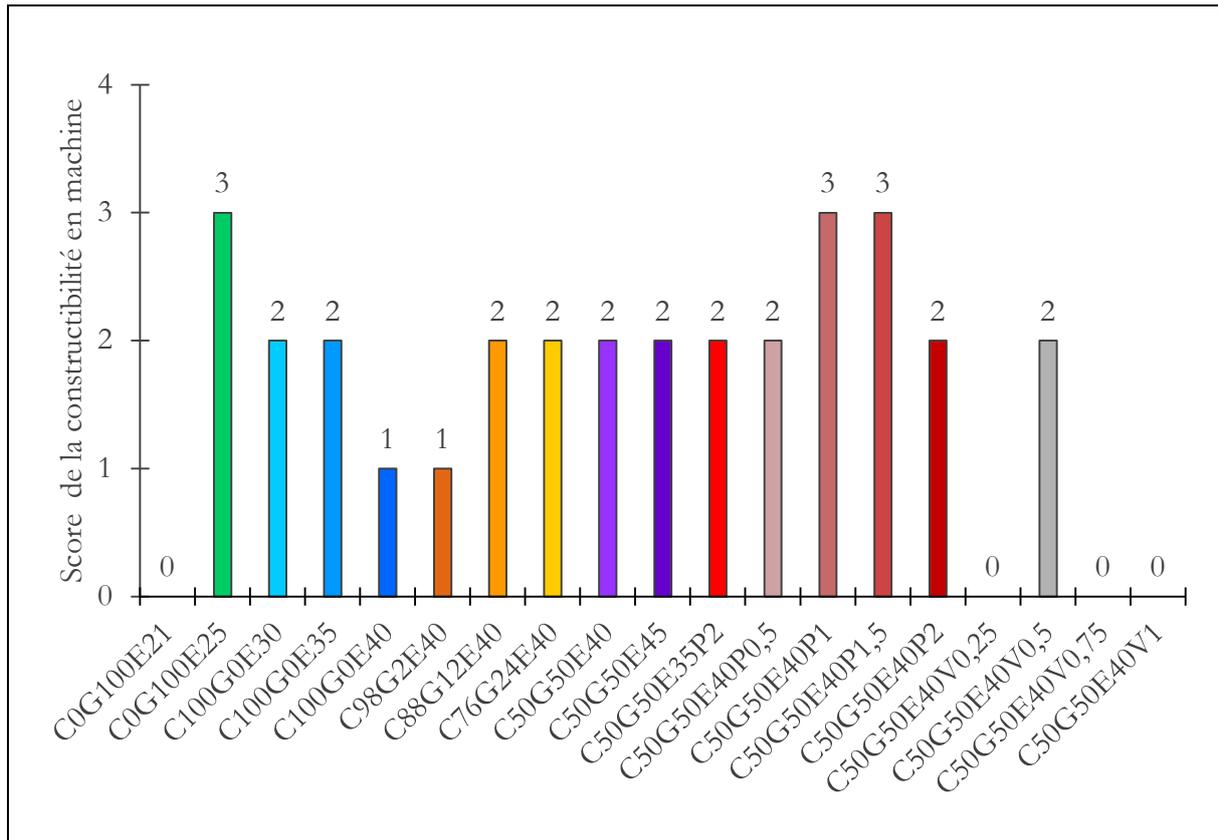


Figure III. 18 - Indice de constructibilité des différents mélanges.

III.3. Conclusion

La formulation choisie pour être utilisée dans l'imprimante est donc celle ayant la meilleure constructibilité, c'est-à-dire C50G50E40SP1. Elle est préférée à C50G50E40SP1,5, car elle comporte moins d'adjuvant. Pour perfectionner la mise en forme, on a ajouté 0,5 % d'agent viscosant, car c'est le taux le plus adapté à l'impression et qui ne modifie pas fondamentalement les propriétés de la formulation. Cependant, pour améliorer la fabrication et le lavage de la machine la quantité d'agent viscosant a été légèrement modifiée à la hausse. La formulation qui sera donc utilisée est la formulation C50G50E40SP1AV0,75.

En prenant en compte les essais sur l'imprimante et en regardant les résultats des différents tests avant impression sur les différentes formulations, on peut essayer de déterminer les essais qui permettent de prévoir l'imprimabilité. On remarque qu'une majorité des essais sont concordants au niveau de la caractérisation des formulations liquides, de l'influence du rapport E/P et de la quantité de grès.

Le viscosimètre se trouve limité dans la caractérisation des formulations imprimables, ces dernières se trouvant dans le spectre des formulations très visqueuses ou non-mesurables par la machine. On peut difficilement faire un parallèle entre les résultats de viscosité et les résultats d'impression, car

certaines mélanges non-mesurables sont parfaitement imprimables comme C0G100E25 et d'autres non comme C50S500 μ m50E40. En revanche, le seuil de cisaillement est plutôt représentatif quand il est mesurable et on peut avancer qu'il faut que la formulation ait un seuil de cisaillement entre 1000 Pa et 2000 Pa. Ce résultat est valable pour la plupart des formulations et dans les conditions d'utilisation qui ont été posées pour notre étude. En effet, il se peut que les formulations ayant un seuil de cisaillement élevé soient utilisables sur l'imprimante, si on adapte la pression d'entrée.

Pour l'essai d'effondrement au cylindre droit, on a déjà conclu que cet essai montre très rapidement ses limites dans notre cas, car ce ne sont qu'une partie des mélanges avec une forte teneur en ciment qui sont mesurables.

L'essai de la boule semble une approche assez simple et est propre à aider l'opérateur à exclure efficacement les mélanges trop liquides ou trop secs. Ainsi, toutes les formulations qui montrent de la fissuration ne sont pas constructibles. Les formulations collantes ont une constructibilité correcte et ont une note de 2. Les deux autres catégories de boules ne sont pas forcément adaptées à une bonne constructibilité, mais une boule correcte a tendance à avoir une constructibilité de 2 ou 3 même si certaines ont finalement été notées 0 pour la formulation mortier C50S500 μ m50E40 et les formulations avec agent viscosant. Les boules trop liquides ont quant à elles une constructibilité entre 1 et 2.

Les essais au pénétromètre sont plutôt simples d'utilisation. Il semble que la plupart des formulations avec une constructibilité correcte aient une profondeur de pénétration comprise entre 15 mm et 25 mm.

Le temps de prise n'a pas spécifiquement vocation à déterminer l'imprimabilité, mais permet plutôt de connaître le comportement du mélange par rapport à la prise. On remarque que les formulations imprimables ont un temps de prise autour de 6 h, mais ce résultat est surtout dû à la présence de superplastifiant. Il serait intéressant en pratique d'avoir un temps de prise moins long pour obtenir des pièces solides plus rapidement et enchaîner les impressions.

L'extrudabilité à la seringue, comme pour le test de la boule, est encore un essai simple, mais sujet à l'interprétation de l'opérateur. Pour cet essai, les valeurs extrêmes sont plutôt fiables pour indiquer une formulation non-imprimable. Les formulations notées -4, -3, -2 et 3 ont plutôt une mauvaise imprimabilité ou ne s'impriment pas. Les autres notes ne sont pas suffisamment fiables même si les bonnes extrusions sont plutôt notées -1 et 1. Il semble y avoir une bonne concordance des essais.

On voit globalement que l'ensemble des essais avant impression donne des critères plus ou moins subjectifs, mais cependant indicatifs dans le choix des formulations imprimables. Bien sûr nous n'avons testé ici qu'un espace de variables limité, mais ces résultats permettent d'assurer que des tests simples peuvent orienter les choix avant l'étape de fabrication proprement dite. Ces tests sont aussi réalisables aisément sur site.

IV. Optimisation du procédé d'impression 3D à la pâte imprimable

IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de mettre en évidence les différentes étapes d'adaptation du procédé d'impression 3D pour obtenir une pâte optimisée imprimable. En effet, même si la formulation, mise en évidence dans le chapitre précédent, fonctionne avec l'imprimante cartésienne à pression d'air comprimé et vis sans fin, les paramètres utilisés sont à adapter en fonction du modèle souhaité. Il faut donc estimer pour la formulation une gamme pour les paramètres de base qui seront ensuite affinés suivant le modèle sélectionné. De plus, certains paramètres sont à contrôler comme le support d'impression, la hauteur maximum ou le retrait, tout cela est nécessaire afin d'obtenir des pièces correctement imprimées.

IV.2. Choix des logiciels

Pour pouvoir fabriquer un objet via l'utilisation d'une machine à commande numérique, le modèle 3D doit d'abord être créé grâce à un logiciel de modélisation 3D. Les logiciels possibles à l'utilisation sont : SolidWorks, Catia, AutoCAD, Autodesk Inventor, Fusion 360, TinkerCAD, etc....

Les logiciels de tranchage ou également appelés « slicer » sont : Slic3r (Figure IV. 1) ; Ultimaker Cura (Figure IV. 2) ; Simplify3D (Figure IV. 3). Ces 3 logiciels sont flexibles et adaptés à une large gamme d'imprimantes 3D. Ils sont programmables pour correspondre aux caractéristiques de n'importe quelles imprimantes FDM (I.2.1). L'imprimante qui est utilisée dans le cadre de cette étude étant proche du type d'impression par FDM, elle est en adéquation avec l'utilisation de ce type de logiciel. Certains paramètres comme les températures du plateau, de la tête d'impression ou la force de ventilation ne sont pas à prendre en compte dans le paramétrage du logiciel dans le cas de l'imprimante utilisée ici car ils ne sont pas modifiables et ne correspondent pas à des paramètres utiles pour les matériaux cimentaires comme la température de la buse, température du support, vitesse de ventilation etc, ...

Dans le cas de l'utilisation du premier logiciel Slic3r, on peut rencontrer un problème de dimensionnement. Il faut savoir que la largeur et la hauteur du boudin imprimé ne peuvent pas être dissociées. Ainsi, on constate (Figure IV. 1) que le type de remplissage proposé, à seulement 10 %, de remplissage pour un lignage est encore trop important. Ce logiciel ne demande pas trop de se pencher sur les sous-paramètres, il est donc plus adapté pour un type d'impression sans remplissage. L'utilisation de ce dernier permet d'avoir le contrôle de l'imprimante via le boîtier de contrôle de l'imprimante (flux et vitesse).

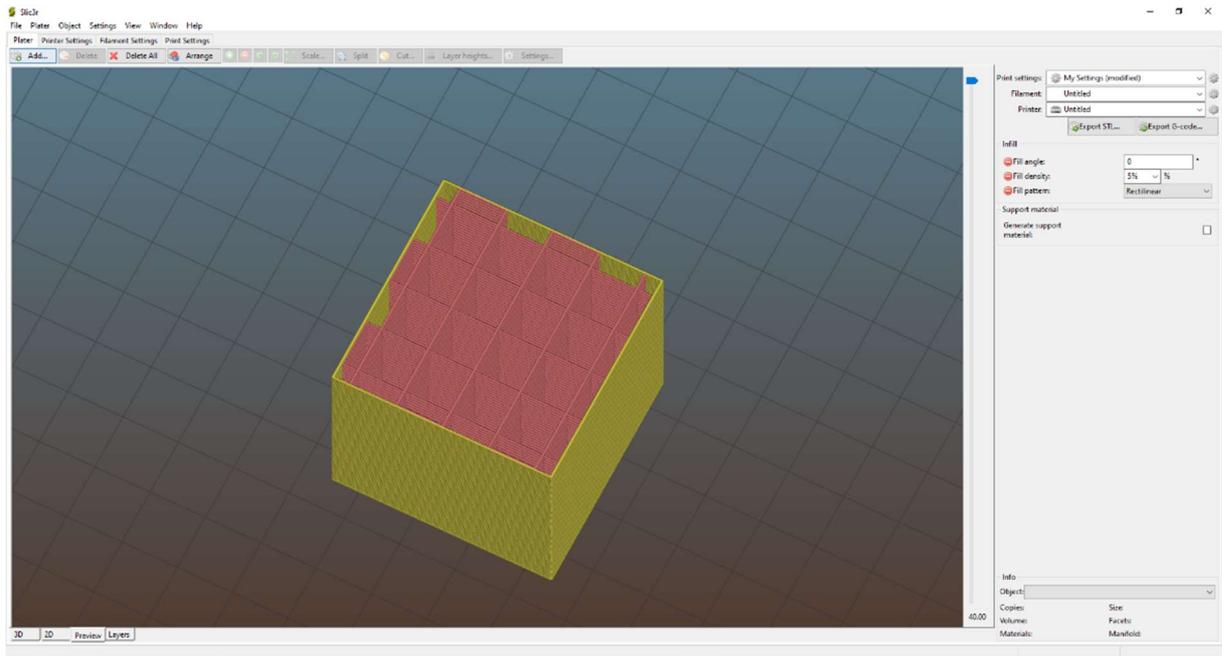


Figure IV. 1 - Exemple de visualisation d'un objet avec Slic3r.

Le second logiciel Ultimaker Cura (Figure IV. 2) est plus flexible et permet de contrôler plus finement les paramètres d'impression. Il fonctionne bien avec l'imprimante utilisée. Cependant, les paramètres ne sont plus modifiables directement sur le boîtier de l'imprimante 3D.

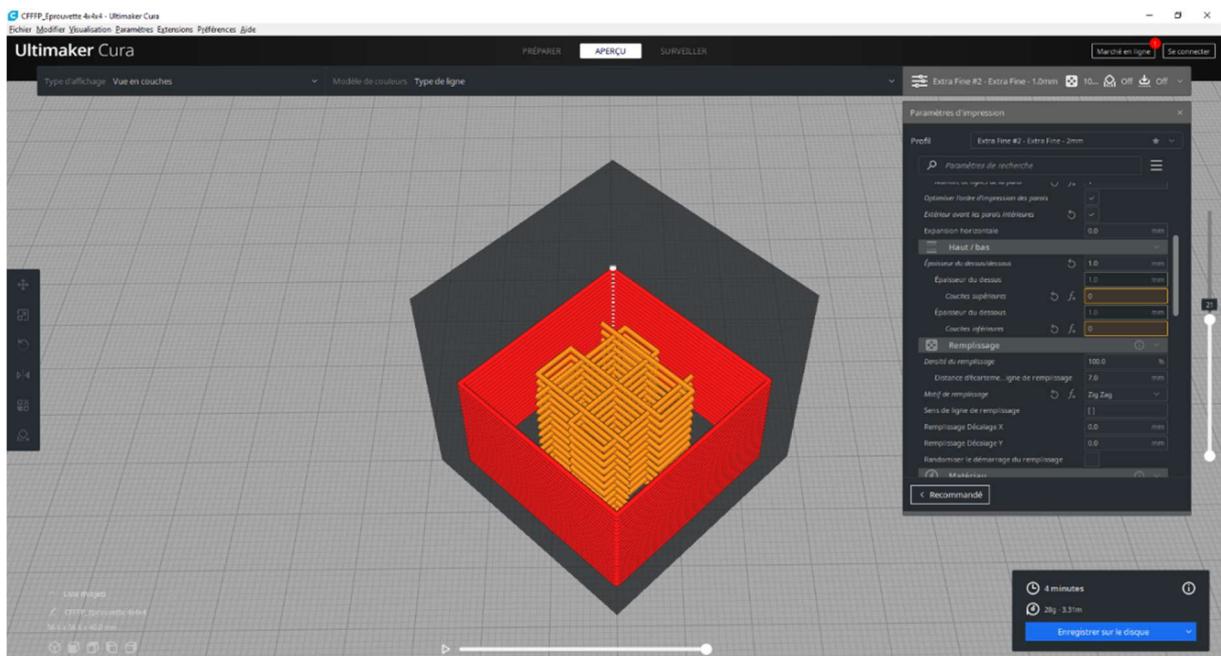


Figure IV. 2- Exemple de visualisation d'un objet avec Ultimaker Cura.

Le dernier logiciel, Simplify 3D (Figure IV. 3), est également plus détaillé que le premier présenté. Il permet de visualiser en temps réel les futurs modèles imprimés lors de la création et après la création du G-code. Cependant, ce logiciel ne semble pas adapté à l'imprimante 3D utilisée dans cette étude. Il est seulement utilisé pour vérifier les G-codes.

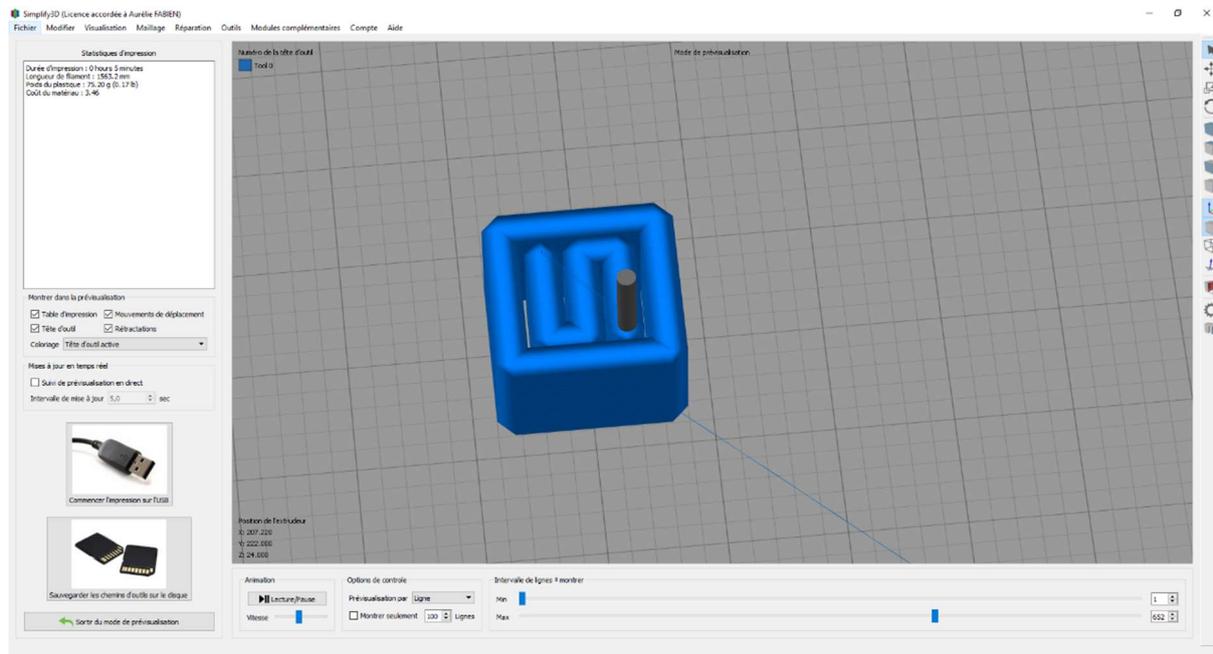


Figure IV. 3 - Exemple de visualisation d'un objet avec Simplify3D.

IV.3. Détermination des paramètres d'impressions

IV.3.1. Détermination du couple débit/vitesse

Les tests de débit et de vitesse permettent d'estimer le couple débit-vitesse idéal pour imprimer avec la pâte sélectionnée (C50G50E40P1V0,75) afin de donner un couple de base qui sera utilisé pour les tests ultérieurs, car ces paramètres peuvent être légèrement modifiés pour correspondre au modèle sélectionné. Les vitesses sont évaluées par impression sur des feuilles de papier afin de suivre le poids déposé pour une seule couche imprimée à un couple débit-vitesse choisi. Les vitesses sont respectivement de 10 mm/s, 20 mm/s, 30 mm/s et 40 mm/s. Les débits sont quant à eux de 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 50 % et 100 % (unité de Ultimaker Cura). Cet essai va aussi permettre d'estimer une unité plus adaptée en g/cm ou g/s au lieu de % qui n'est pas une unité. La variation de vitesse permet d'obtenir plus rapidement le modèle demandé, car la pâte imprimable a une durée d'utilisation limitée ce qui fait que l'impression perd en précision au cours du temps. Par exemple, Figure IV. 4, pour obtenir un cercle, l'impression va découper le cercle en une succession d'arcs. C'est donc un polygone qui est tracé pour obtenir un cercle. En conséquence,

plus la vitesse demandée augmente, plus le nombre de sections diminue et moins le cercle résultant sera résolu de façon précise.

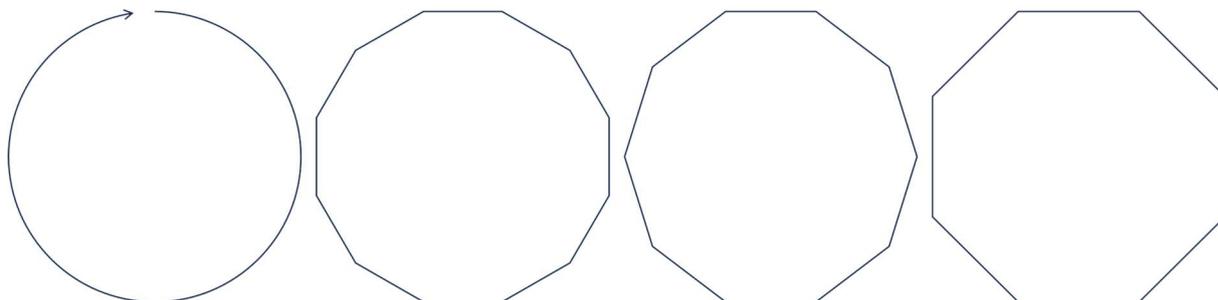


Figure IV. 4- Illustration du chemin pris pour imprimer un cercle en fonction de la vitesse.

Dans la Figure IV. 5, nous allons analyser l'évolution de la masse déposée en gramme par centimètre en fonction de différents couples de débit/vitesse. Quelle que soit la vitesse choisie, la quantité de masse déposée continue d'augmenter en fonction du débit, mais le changement de vitesse pour un débit donné n'influe que très peu sur la masse de matière déposée excepté pour des débits supérieurs à 50 %. Au-delà de cette valeur, il n'y a plus d'évolution contrôlable entre débit et masse déposée, suggérant une répartition de masse déposée inhomogène.

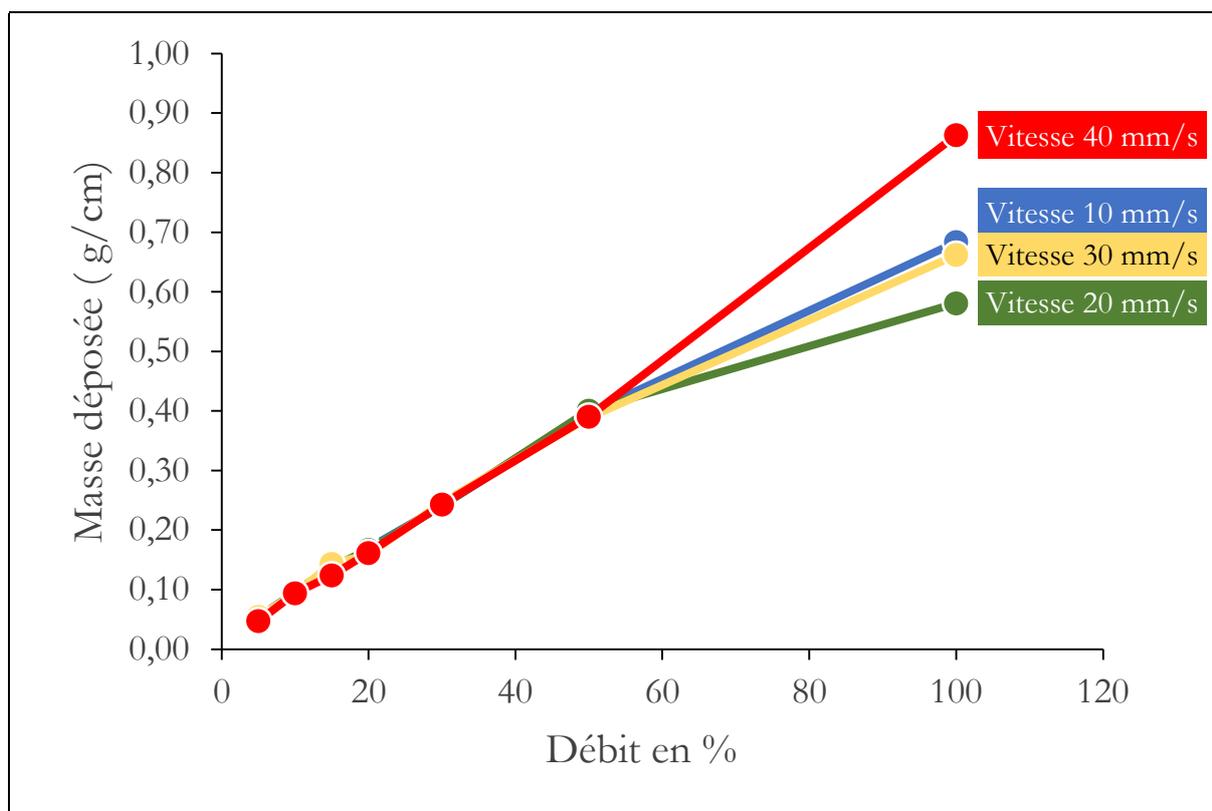


Figure IV. 5- Evolution de la masse déposée par cm en fonction du débit pour chaque vitesse utilisée pour la formulation C50G50E40P1V0,75.

Ce domaine de débits sera à éviter pour de tels modèles. Pour vérifier ceci un tracé de la masse déposée par seconde (Figure IV. 6) montre que la vitesse de dépôt se traduit bien par une augmentation proportionnelle de la vitesse déposée (en g/s), alors que la vitesse linéique déposée (en g/cm) sort de la proportionnalité (Figure IV. 5) au-dessus de 50 %. On déduit ainsi que la matière déposée le long d'un cercle n'est pas déposée de façon homogène.

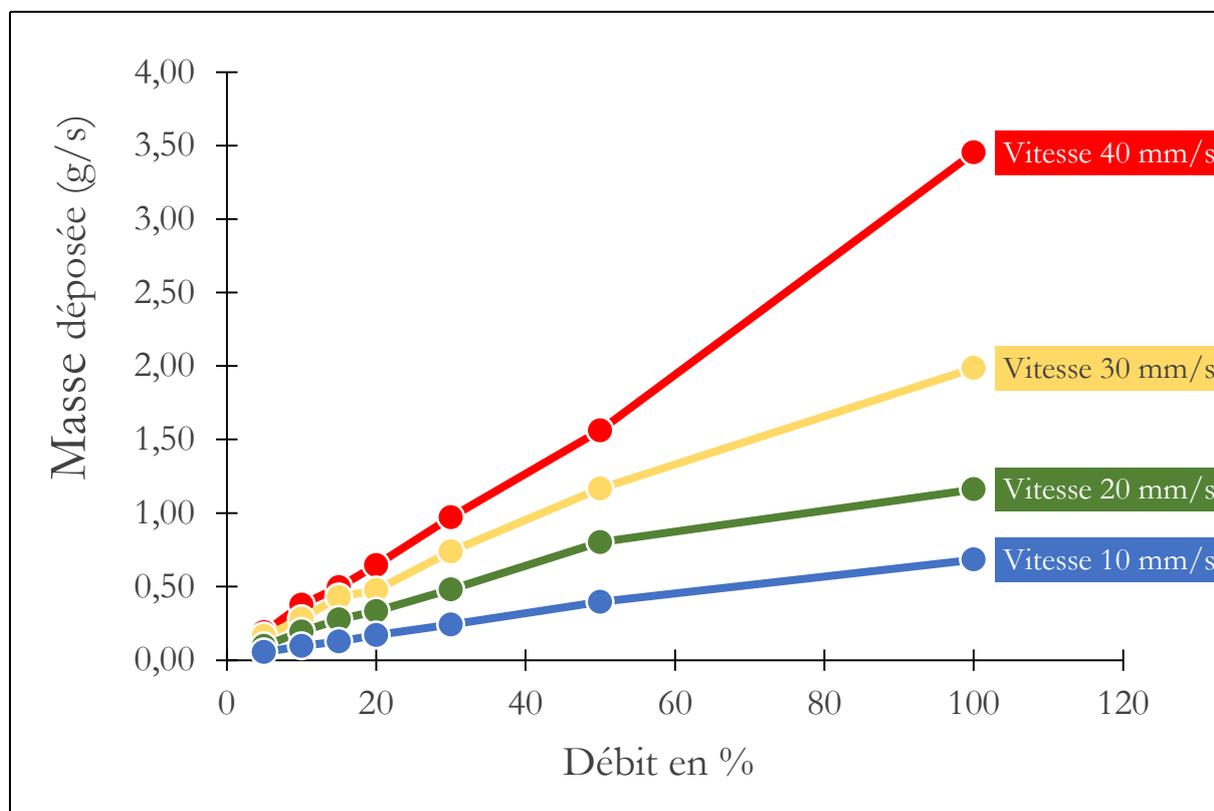


Figure IV. 6 - Evolution de la masse déposée par seconde en fonction du débit pour chaque vitesse utilisée pour la formulation C50G50E40P1V0,75.

Hormis la quantité de matière estimée pour chaque couple débit/vitesse, la précision du boudin est donc également à contrôler à divers endroits. Nous effectuons des mesures dimensionnelles à l'aide d'un pied à coulisse numérique (largeur extérieure du cercle, largeur et épaisseur du boudin), pour des valeurs attendues (indiquées sur le logiciel slicer) correspondant à un diamètre de 10 cm, une largeur de 7 mm et une épaisseur de 1 mm. Dans le Tableau IV. 1, sont recueillies les valeurs mesurées ainsi que l'aspect de chaque cercle.

On constate une augmentation progressive des trois mesures dimensionnelles avec le débit (Figure IV. 7), quelle que soit la vitesse. Ceci est cohérent avec une amenée de matière croissante pour une vitesse donnée, également remarquée en Figure IV. 5 et Figure IV. 6, puisque le débit augmentant la matière doit influencer sur un volume plus grand. En revanche, cela ne veut pas, forcément dire que la géométrie déposée reste conforme à la consigne.

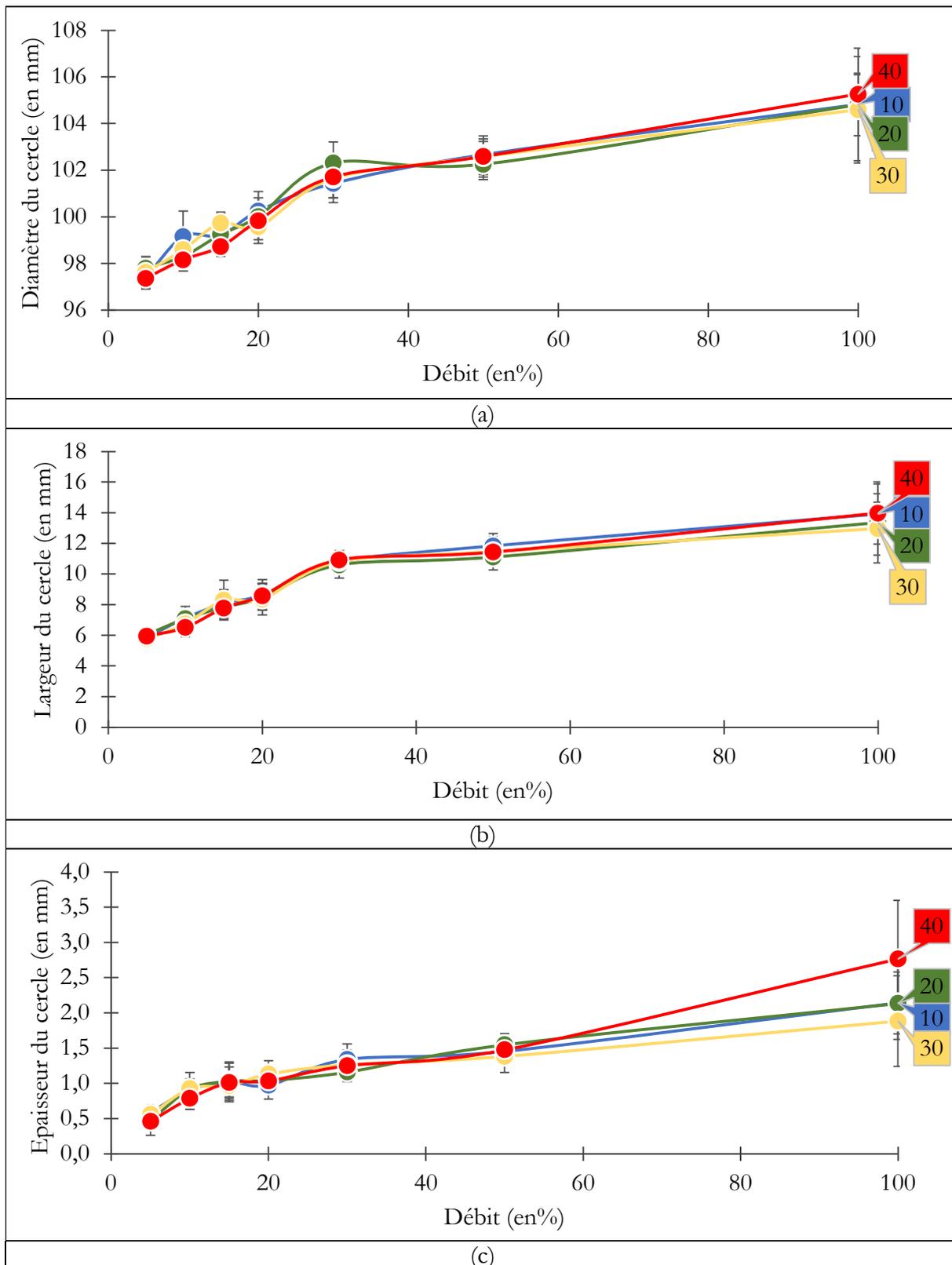


Figure IV. 7 – Evolution (a) du diamètre, (b) de la largeur et (c) l'épaisseur mesurés du cercle imprimé en fonction du débit imposée pour une vitesse donnée.

On note par exemple qu'à un débit de 5 % celui-ci est insuffisant pour permettre l'obtention d'un boudin de géométrie constante, ceci illustre une sous-extrusion. À contrario, à partir de 15 %, un surplus de matière est observé au bord des cercles ce qui illustre une sur-extrusion.

En conclusion, il est possible de dire que les paramètres optimaux de débit sont compris entre 10 % et 15 %. Quelle que soit la vitesse, elle doit alors être adaptée en fonction du modèle à l'exception de la vitesse de 40 mm/s qui apparaît néanmoins trop rapide pour permettre une bonne exécution du procédé d'impression. Par faciliter, on utilisera ensuite 30 mm/s, car c'est la vitesse qui permet une exécution rapide sans trop mettre en défaut la qualité d'impression et l'imprimante.

Tableau IV. 1 - Visualisation des couples débits/vitesse sur l'aspect géométrique et dimensionnelle de cercles imprimés. Les valeurs des écart-types sont données sur 5 mesures par échantillons mesurés à 1σ .

	Débit 5%		Débit 10%		Débit 15%		Débit 20%		Débit 30%		Débit 50%		Débit 100%	
Vitesse 10 mm/s														
Diamètre externe (mm)	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
	97,4	0,42	99,2	1,08	99,2	0,57	100,3	0,83	101,4	0,82	102,7	0,57	104,8	1,34
Largeur (mm)	5,9	0,50	7,1	0,76	8,1	0,90	8,7	0,99	10,8	0,70	11,8	0,60	13,9	1,96
Epaisseur (mm)	0,59	0,113	0,91	0,156	1,02	0,213	0,97	0,196	1,34	0,221	1,46	0,090	2,14	0,438
Vitesse 20 mm/s														
Diamètre externe (mm)	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
	97,8	0,48	98,3	0,44	99,2	0,89	100,0	0,59	102,3	0,90	102,3	0,65	104,8	2,42
Largeur (mm)	6,1	0,51	7,1	0,55	7,8	0,76	8,5	0,83	10,6	0,87	11,1	0,46	13,4	2,64
Epaisseur (mm)	0,47	0,208	0,92	0,130	1,03	0,271	1,04	0,135	1,16	0,116	1,55	0,157	2,14	0,511

Vitesse 30 mm/s														
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
	97,6	0,67	98,6	0,44	99,7	0,47	99,6	0,56	101,6	0,83	102,6	0,77	104,6	2,28
	Diamètre externe (mm)													
Largeur (mm)	5,8	0,20	6,8	0,46	8,3	1,29	8,4	1,03	10,8	0,64	11,5	1,19	13,0	1,72
Epaisseur (mm)	0,56	0,118	0,92	0,230	0,97	0,181	1,13	0,193	1,26	0,143	1,38	0,226	1,88	0,643
Vitesse 40 mm/s														
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
	97,4	0,47	98,2	0,49	98,7	0,43	99,8	0,98	101,7	0,90	102,6	0,88	105,3	0,84
	Diamètre externe (mm)													
Largeur (mm)	5,9	0,43	6,5	0,61	7,8	0,58	8,6	0,81	10,9	0,61	11,4	0,74	14,0	1,26
Epaisseur (mm)	0,46	0,107	0,79	0,156	1,01	0,275	1,03	0,128	1,25	0,222	1,48	0,156	2,77	0,833

IV.3.2. Détermination de l'épaisseur de couche idéale

Pour valider l'épaisseur de la couche imprimée pour les prochains modèles, des essais de résistances mécaniques en compression sont réalisés sur un même modèle d'objet, mais ayant des épaisseurs de couches différentes à savoir : 1, 2, 3, 4 et 5 mm (voir Figure IV. 8). La forme permettant la réalisation de ces essais mécaniques correspond à la réalisation de cubes évidés de dimensions $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ avec une vitesse de 30 mm/s, et un débit de 0,48 g/s (correspondant à 20 %). Ce paramétrage permet d'être adapté à la taille des couches. Il diffère des constatations précédentes, car on doit toujours adapter les paramètres au modèle. Le fait que le modèle soit un cube évidé demande une légère sur-extrusion pour être bien stable et défini.



Figure IV. 8- Cubes à couches d'épaisseurs différentes de 1, 2, 3, 4 et 5 mm.

La résistance mécanique des différents cubes est calculée afin de pouvoir comparer l'efficacité de chaque épaisseur de couche. La surface exacte du cube soumise à la contrainte mécanique exercée par la presse est également estimée par analyse d'image (ImageJ).

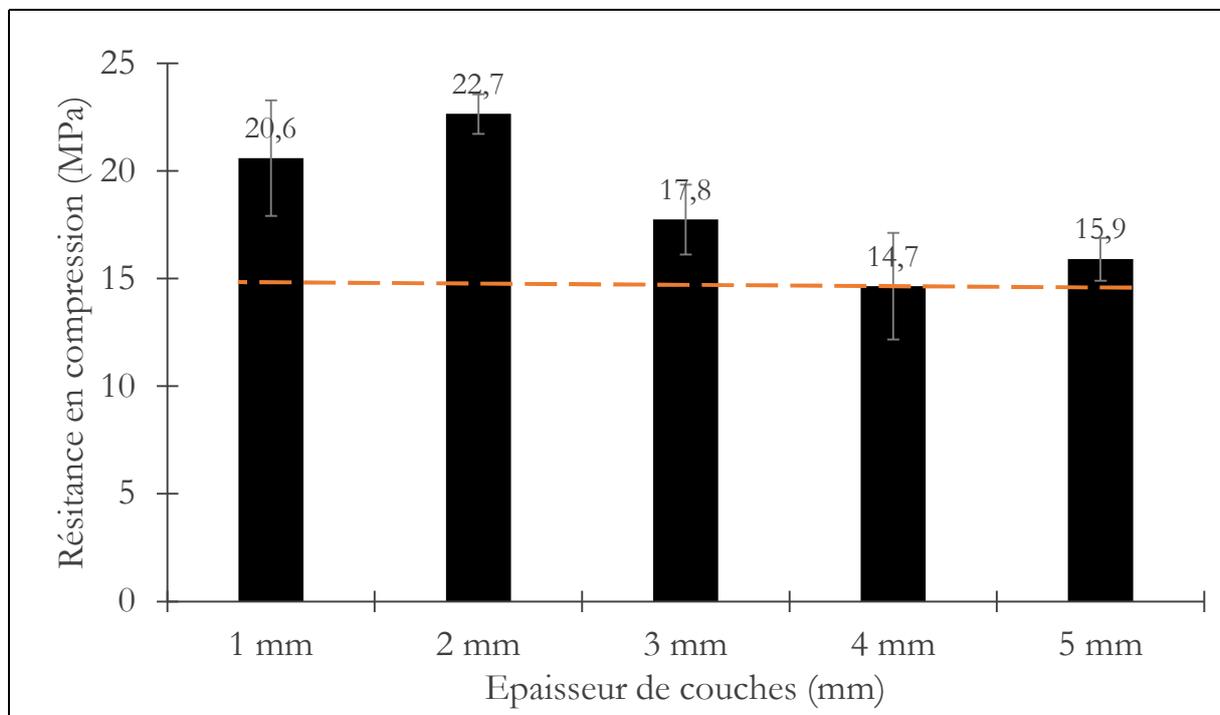


Figure IV. 9 - Résistance maximale en compression en fonction de la taille de couches.

Les valeurs des résistances mécaniques (Figure IV. 9) sont toutes supérieures à 14 MPa. On obtient la valeur maximale de 22 MPa pour les pièces ayant une hauteur de couche de 2 mm. Dans le cas d'une hauteur de 1 mm, la valeur atteint les 20 MPa, avec un écart-type d'environ 10 % (2 MPa). Les valeurs pour les couches de 3 mm à 5 mm sont toutes quant à elles en dessous des 20 MPa, avec l'obtention d'une valeur minimale pour 4 mm. Ainsi, il a été décidé que les pièces imprimées seront réalisées avec des couches d'une hauteur de 1 mm. Cette décision a également été motivée par le fait que les motifs d'impression peuvent se reposer sur la couche juste en dessous ou sur celle qui se retrouve à 2 couches en dessous, ce qui peut créer des couches de 2 mm de haut. Ainsi, on combine des hauteurs de couches de 1 et 2 mm.

IV.3.3. Détermination du support d'impression idéal

Dans le but de choisir le support adéquat pour imprimer les pièces, il est important d'avoir une bonne adhésion de la première couche au support sans créer de déformation lors de l'impression. Les différents supports essayés sont les suivants : papier abrasif, papier aluminium, plaque de bois contreplaqué, carton, papier cellophane, papier cuisson, feuille de papier, plaque de plastique plexiglas, plaque de plâtre et plaque de plâtre hydrophobe.

Des petits pavés de base carrée 4 × 4 cm avec une hauteur de 1,3 cm ont été imprimés sur les différents supports. Le pavé est imprimé avec un motif concentrique, avec une vitesse de 30 mm/s, et un débit de 0,40 g/s (14 %).

Les caractéristiques énumérées ci-après ont été contrôlées :

- Fixation des premières couches : la pâte doit se fixer sur le support sans difficultés, sans être déplacée avec la tête d'impression et sans se déformer. Ce paramètre est contrôlé pendant l'impression. On peut en avoir l'idée sur les photographies après impression du Tableau IV. 8. Par exemple, la fixation sur le carton est très difficile est montre les premières couches très déformés et étalé sur le support. Ainsi, sa note est de -2. Les notations sont montrées dans le Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2 – Notation de la fixation des premières couches.

Note	Observation	Supports concernés
+2	La couche est facile à fixer	Papier abrasif
+1	Facile à fixer mais le support n'est pas idéal. Par exemple le support peut bouger en même temps que l'impression	Planche de bois Papier cuisson Feuille de papier
0	Difficile à fixer les premières couches - il faut avoir une bonne quantité de matière pour fixer la couche	Papier aluminium Plâtre Plâtre hydrophobe
-1	Les premières couches s'étalent sur le support	Papier cellophane Plaque plastique
-2	Le mélange n'adhère pas sur les premières couches	Carton

- Conformité du modèle : elle est déterminée à l'aide de photographies faites au microscope optique (l'aspect des lignes, la taille des lignes et la taille conforme de la pièce sont contrôlés). Les résultats sont affichés Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3 – Notation de la conformité du modèle.

Note	Observation	Supports concernés
+1	Plutôt conforme mais quelques défauts soit de taille soit de lignes	Papier abrasif Planche de bois Papier cuisson Feuille de papier
0	Conforme mais avec déformations plus importantes	Papier aluminium Papier cellophane Plâtre Plâtre hydrophobe
-1	Première couche très déformée et lignes non visible en contact avec le support et écart entre les lignes sur la face supérieure	Plaque en plastique
-2	Non-conformité du modèle – hauteur et largeur non conforme	Carton

- Récupération de la pièce : la pièce doit être facilement décollable du support après un jour, soit à la main, soit à l'aide d'une spatule. Elle doit rester dans son intégrité sans qu'il n'y ait présence de morceau du support sur la pièce et inversement. Les résultats sont affichés Tableau IV. 4.

Tableau IV. 4 – Notation de la récupération de la pièce.

Note	Observation	Supports concernés
+2	Se décolle sans aide, glisse sur le support	Plaque en plastique
+1	Se décolle à la main	Planche de bois Papier cuisson Feuille de papier
0	Se décolle à la spatule facilement	Papier cellophane Plâtre
-1	Se décolle à la spatule	Plâtre hydrophobe
-2	Se décolle difficilement à la spatule et abîme le support ou la pièce	Papier abrasif Papier aluminium Carton

- Aspect de la surface en contact avec le support : après décollage de la pièce, la face qui a été en contact avec le support est observée à l'œil nu et au microscope. On regarde la cohésion de la pièce et la fissuration ou la déformation de la pâte. Dans le cas d'une impression idéale, il est possible d'encore observer les différentes couches d'impression. On recense également l'apparition de défauts dus au support : reste de support sur la pièce,

déformation à cause d'une mauvaise adhésion sur le support, etc... On peut voir cette surface dans le Tableau IV. 8 et les résultats Tableau IV. 5.

Tableau IV. 5 – Notation de l'aspect de la surface en contact avec le support.

Note	Observation	Supports concernés
+2	Les lignes d'impression sont fixées et visible	Plâtre
+1	L'aspect est correct les lignes sont visibles mais avec des défauts (pli du support)	Planche de bois Papier cellophane Papier cuisson
0	L'aspect est correct les lignes sont visibles mais avec des beaucoup de défauts (pli du support)	Feuille de papier
-1	Les dimensions sont déformées et l'aspect est détérioré	Carton Plaque en plastique
-2	L'aspect est très détérioré : fissurations, crevasses, ...	Papier abrasif Papier aluminium Plâtre hydrophobe

- Traces laissées sur le support après décollement de la pièce : la pièce peut avoir laissé une trace plus ou moins invasive sur le support. Détérioration de la pièce sur le support. Les observations sont notées Tableau IV. 6.

Tableau IV. 6 – Notation de la trace laissées sur le support.

Note	Observation	Supports concernés
+2	Pas de trace sur le support	Plaque en plastique
+1	Trace possible si la pièce est détachée tardivement	Papier cellophane Plâtre
0	Trace visible	Papier cuisson Plâtre hydrophobe
-1	Trace visible et dépôt de matière	Planche de bois Feuille de papier
-2	Dépôt de matière sur le support important	Papier abrasif Papier aluminium Carton

- Réutilisation du support : après être utilisé, est-ce que le support est encore utilisable pour faire d'autres impressions ou bien est-il nécessaire de changer le support ? Est-ce que le changement de support est facile ? Est-ce que le support est facilement renouvelable (coût d'achat) ?. Les observations sont données Tableau IV. 7.

Tableau IV. 7 – Notation de la réutilisation du support.

Note	Observation	Supports concernés
+2	Réutilisable	Plaque en plastique
+1	Réutilisable en enlevant les dépôts	Planche de bois
0	Réutilisable pour quelques utilisations	Papier abrasif Papier cellophane Papier cuisson Plâtre Plâtre hydrophobe
-1	Réutilisable mais abîme le support	Carton Feuille de papier
-2	Pas réutilisable car abîme le support	Papier aluminium

Le Tableau IV. 8 montre l'aspect des pièces imprimées ainsi que leur surface de contact en fonction des différents supports testés, toutes conditions d'impression ayant été identiques par ailleurs.

Tableau IV. 8 – Pièces imprimées en fonction du type de support.

	Papier abrasif	Papier aluminium	Planche de bois	Carton	Papier cellophane
Aspect après impression					
Surface en contact avec le support à 24h					
	Papier cuisson	Papier	Plaque en plastique	Plâtre	Plâtre hydrophobe
Aspect après impression					
Surface en contact avec le support à 24h					

Le Tableau IV. 9 est établi selon les indicateurs énoncés précédemment. Les supports sont évalués : +2 ; +1 ; 0 ; -1 ; -2 en fonction de leur succès ou non à l'indicateur. Un coefficient est également appliqué aux indicateurs suivant leurs importances à obtenir une bonne impression. La notation finale est obtenue en combinant les notes et les coefficients. Ainsi, par exemple, pour le papier abrasif, la note finale est calculée ainsi : Note finale = [3 (coefficient fixation des premières couches) × (+2) (note Fixation des premières couches) + 2 (coefficient conformité du modèle) × (+1) (note conformité du modèle) + 2 (coefficient récupération de la pièce) × (-2) (note récupération de la pièce) + 3 (coefficient aspect de la face de la pièce en contact du support) × (-2) (note aspect de la face de la pièce en contact du support) + 1 (coefficient trace laissée sur le support après décollement de la pièce) × (-2) (note trace laissée sur le support après décollement de la pièce) + 1 (coefficient réutilisation du support) × (0) (note réutilisation du support)] / 6 (nombre d'indicateurs) = (-1).

Tableau IV. 9 - Evaluation des différents indicateurs de qualité d'impression sur différents supports.

	Papier abrasif	Papier aluminium	Planche de bois	Carton	Papier cellophane
Fixation des premières couches (coef x3)	+2	0	+1	-2	-1
Conformité du modèle (coef x2)	+1	0	+1	-2	0
Récupération de la pièce (coef x2)	-2	-2	+1	-2	0
Aspect de la face de la pièce en contact du support (coef x3)	-2	-2	+1	-1	+1
Trace laissée sur le support après décollement de la pièce (coef x1)	-2	-2	-1	-2	+1
Réutilisation du support (coef x1)	0	-2	+1	-1	0
Note finale	-1	-2	+2	-2	0

	Papier cuisson	Papier	Plaque en plastique	Plâtre	Plâtre hydrophobe
Fixation des premières couches	+1	+1	-1	0	0
Conformité du modèle	+1	+1	-1	0	0
Récupération de la pièce	+1	+1	+2	0	-1
Aspect de la face de la pièce en contact du support	+1	0	-1	+2	-2
Trace laissée sur le support après décollage de la pièce	0	-1	+2	+1	0
Réutilisation du support	0	-1	+2	0	0
Note finale	+2	+1	0	+1	-1

Après synthèse et analyse des résultats présentés dans le Tableau IV. 9, on constate que les supports carton et papier aluminium ne sont pas du tout adaptés pour l'utilisation en impression 3D. Pour le premier, la première couche d'accroche du mélange n'adhère pas au support et génère une grande déformation sur la pièce (Tableau IV. 8). Pour le second, lorsque le mélange entre en contact avec le support, il s'étale et déforme les premières couches déposées. Le papier reste accroché à la pièce et cette dernière n'est pas récupérable sans endommager le support.

Dans le cas du papier abrasif et de la plaque de plâtre hydrophobe, on constate que ce sont des supports peu recommandables. Le papier abrasif permet une bonne accroche de la matière, mais est très difficile à récupérer sans endommager la pièce et laisse une rugosité d'interface sur la pièce très forte. Le plâtre hydrophobe semble dans un premier temps, bon en termes d'accroche de la matière et de conformité de la géométrie de la pièce. Cependant, le caractère hydrophobe implique une déformation de la pièce due à la présence d'eau dans le mélange. La surface en contact avec le support se retrouve endommagée par l'apparition de plusieurs fissures.

En ce qui concerne les supports de plaque en plastique et de papier cellophane, on remarque qu'ils sont légèrement plus performants que ceux présentés précédemment. Ces deux supports ont quasiment des résultats similaires. Lors de leur utilisation, ils créent un écrasement des premières lignes d'impression, une légère déformation de la pièce ainsi qu'un aspect lisse de la surface de

contact. De plus, le papier cellophane donne, comme tous les supports papier, des plissures ou ondulations générées par la déformation du support lié à sa faible épaisseur et forte déformabilité.

Finalement, les quatre dernières catégories sont celles qui permettent les meilleures réalisations d'impressions présentant peu de défauts et une bonne conformité des pièces. Les deux premières catégories sont le papier et le plâtre. Il est à noter cependant que le papier, de par sa faible épaisseur, a tendance à se déformer et à légèrement s'abîmer en laissant quelques fibres collées sur la couche d'accroche. Dans le cas du plâtre, tous les paramètres sont plutôt bons. Néanmoins, les paramètres ont dû être dévalués, car lorsque les pièces sont laissées trop longtemps sur la plaque cette dernière a tendance à rester collée à l'éprouvette. La plaque étant difficilement manipulable et remplaçable, ce support présente donc un inconvénient. Les deux dernières catégories sont respectivement la plaque de bois et le papier cuisson. Ces deux supports présentent moins de problèmes que ceux cités précédemment. Dans le cas du bois contreplaqué, il laisse parfois la présence de fibres dans la couche d'accroche. Quant au papier cuisson, tout comme les autres types de papiers, de par sa faible épaisseur a tendance à se plier.

IV.4. Evaluations des limites de la pâte d'impression

IV.4.1. Evaluation du retrait au jeune âge

Ce test est effectué sur différents supports : cellophane, papier cuisson, bois, papier abrasif, deux papiers cellophanes l'un sur l'autre avec couche d'huile entre eux et combinaison de papier cuisson sur du papier cellophane avec couche d'huile entre eux.

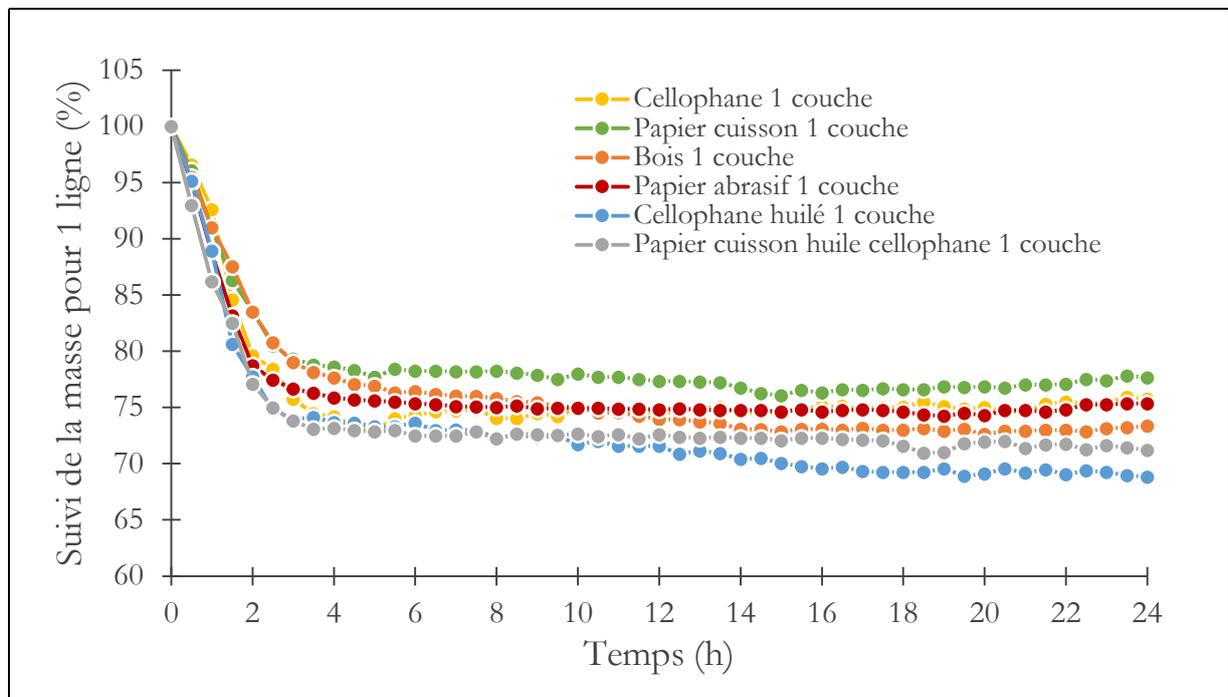


Figure IV. 10 - Perte de masse en pourcentage en fonction du temps pour une couche.

Le test de retrait évalue le comportement des lignes imprimées d'une même formulation (C50G50E40P1V0,75) sur les différents supports présentés précédemment. L'un des premiers critères d'analyse concerne le suivi de la masse sur les 24 premières heures (Figure IV. 10 et Figure IV. 11) qui représentent les suivis de masses pour deux typologies d'échantillons. Dans le premier cas, l'échantillon est constitué d'une ligne de 1 mm d'épaisseur, 7 mm de large et 40 mm de long, alors que dans le deuxième cas, Figure IV. 10 un empilement de 10 lignes de 1 mm d'épaisseur, soit 1 cm de hauteur totale est visée (autres dimensions identiques).

On observe que les masses des lignes individuelles sont plus ou moins identiques pour chaque support (Figure IV. 10). La masse a une évolution globale qui oscille entre deux régimes : une perte de masse importante pendant les 2 premières heures, puis un régime stationnaire. La masse finale obtenue se situe entre 68 % et 77 % de la masse initiale soit une variation d'environ 10 % maximum selon le type de support. Dans le cas d'une ligne d'environ 6 grammes, cette masse est de 72 % \pm 5 % de la masse de départ.

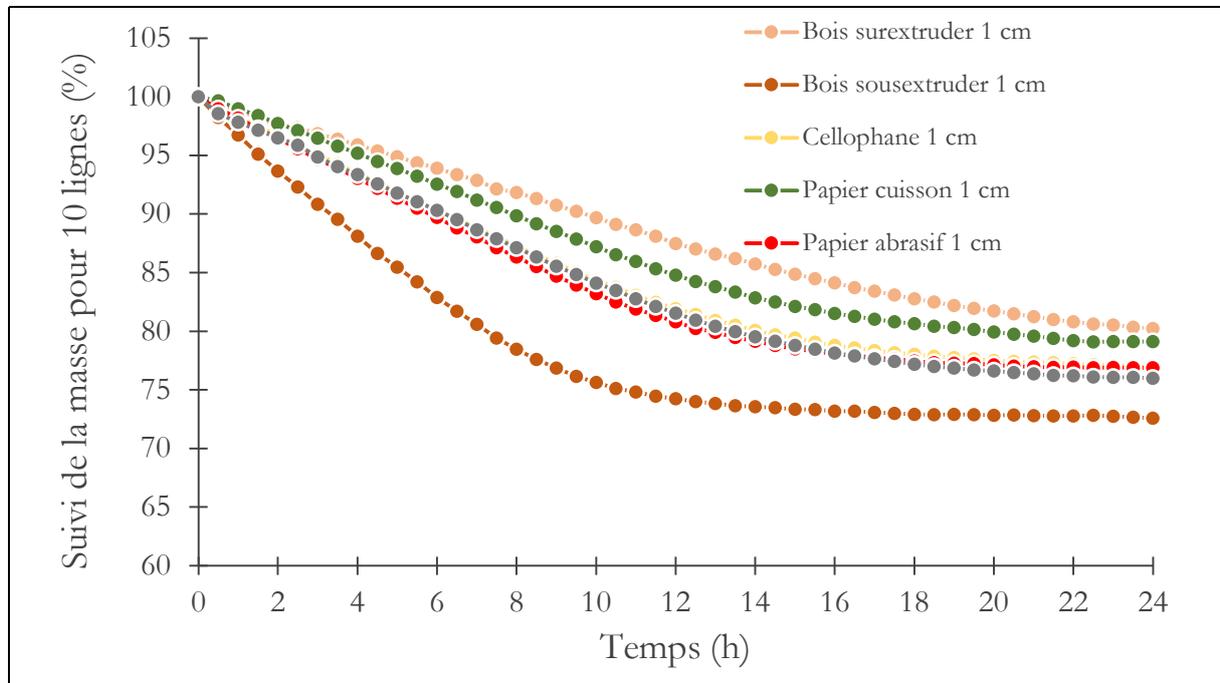


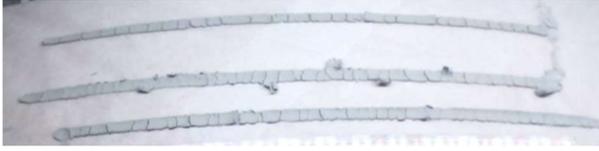
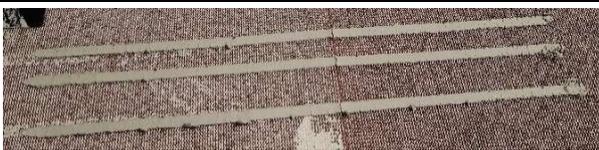
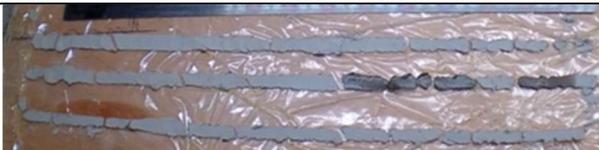
Figure IV. 11 - Perte de masse en pourcentage pour 10 lignes en fonction du temps.

Dans la Figure IV. 11, on retrouve les mêmes tendances, la première perte de masse n'évolue plus entre 12 h et 20 h selon le support. Les masses finales ont des valeurs comprises entre 72 % et 80 % de leur masse de départ. On remarque que les deux courbes extrêmes représentent des lignes sur-extrudées et sous-extrudées obtenus sur le même support en bois. Ces lignes créent un fuseau au sein duquel toutes les autres courbes sont comprises, et définissent un domaine de variabilité. La mesure de perte de masse est peu discriminante.

L'essai a pour but de mesurer le retrait au jeune âge lié au séchage, mais dans notre cas, les couches ont tendance à se fissurer ce qui fausse la mesure de retrait. Cependant, cette observation de la

fissuration donne une idée de la capacité du support à accompagner ou non la couche lors du retrait et donc d'éviter les fissurations liées au retrait au jeune âge.

Tableau IV. 10 – Visualisation des lignes de 1 mm de haut après impression et indicateurs de temps d'apparition de la première fissure et le nombre moyen de fissures par couche.

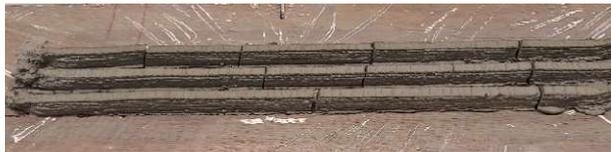
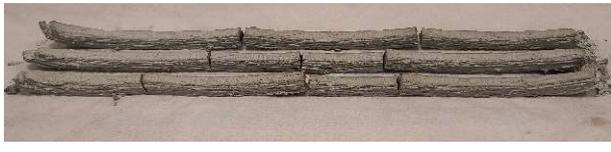
	Image de fissurations pour 1 couche	Temps d'apparition de la première fissure	Moyenne du nombre de fissures par couches
Cellophane		15 min	13,5
Papier cuisson		5 min	43
Bois		30 min	49,3
Papier abrasif		60 min	> 50 Microfissurations
Deux papiers cellophane huilé		5 min	9,6
Papier cellophane et papier cuisson huilé		45 min	2

Pour départager l'effet des supports, l'aspect des lignes est observé à 1 mm et 10 mm d'épaisseur. Les Tableau IV. 10 et Tableau IV. 11 montrent l'aspect des lignes après 24 h, le temps à partir duquel la première fissure est apparue, et la moyenne du nombre de fissures formées. Idéalement, il faudrait un temps de fissuration long et peu d'apparition de fissures. Dans notre cas (Tableau IV. 10), c'est l'association papier cellophane et papier cuisson qui fonctionne le mieux : il y a deux fissures qui apparaissent à environ 45 min. D'autres supports présentent des temps d'apparition de fissures plus longs, c'est le cas pour les supports en bois et le papier abrasif. Mais le nombre de fissures qui apparaissent est beaucoup plus élevé, il est de l'ordre d'une quarantaine. Les trois autres

supports testés, le papier cellophane, le papier cellophane avec huile et le papier cuisson ont des temps d'apparition de fissuration aux alentours de 5 à 15 minutes. On constate que plus le temps d'apparition de fissures est court plus leur nombre est élevé. Ceci est lié au retrait qui apparaît avant que la résistance ne se développe.

Le meilleur résultat est également obtenu avec l'association papier cuisson et papier cellophane pour des lignes de 10 mm d'épaisseur (Tableau IV. 11). Tout comme pour les essais présentés précédemment sur une couche de 1 mm, on met en évidence pour un empilement de 10 couches que, pour ce type de support, le nombre d'apparitions de fissures est le plus faible et le temps d'apparition le plus grand (2,3 fissures pour un temps d'apparition de 170 minutes).

Tableau IV. 11-- Visualisation des lignes de 1 cm de haut après impression et indicateurs de temps d'apparition de la première fissure et le nombre moyen de fissures par couche.

	Image de fissurations pour 10 couches	Temps d'apparition de la première fissure	Moyenne du nombre de fissures par couches
Cellophane		165 min	3,66
Papier cuisson		115 min	3
Bois		150 min	5,85
Papier abrasif		70 min	16,33
Papier cellophane et papier cuisson huilé		170 min	2,33

Si on analyse les résultats des autres supports, on constate tout comme précédemment, que le support qui génère le plus de fissures est également celui qui fissure le plus tôt. Ce support n'est autre que le papier abrasif (16,3 fissures pour un temps d'apparition de 70 minutes). Dans le cas du papier cellophane et du bois les résultats sont similaires, compris entre les valeurs des deux supports

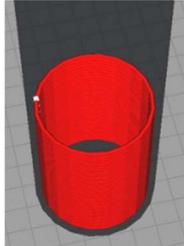
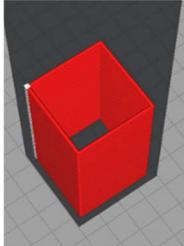
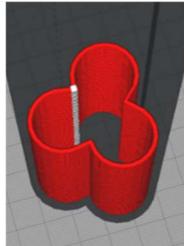
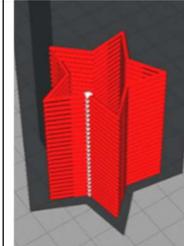
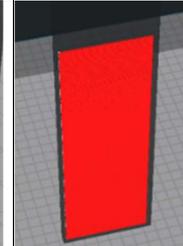
précédents (4 fissures apparues pour un temps d'environ 160 minutes). Dans le cas du dernier support testé, le papier cuisson, les fissures apparaissent plus tôt que pour les deux précédents, mais en moindre grande quantité.

Pour conclure sur cet essai, quelle que soit la hauteur de couche, on constate que l'association papier cuisson et papier cellophane présente les meilleurs résultats. C'est le support qui est à la fois celui qui possède la plus grande période avant l'apparition de fissures et celui dont le nombre de fissures est le plus faible. En revanche, quand on prend les supports séparément, on observe de moins bons résultats, surtout en ce qui concerne le papier cuisson. L'association des deux supports permet à la pièce de facilement se déplacer avec le support. Les autres supports ne permettent pas ce degré de liberté de mouvement à la pièce confectionnée, c'est pourquoi il y a la génération de fissuration lors du retrait. On observe ce phénomène distinctement sur les supports bois et papier abrasif.

IV.4.2. Test de stabilité et temps d'impression

Plusieurs formes d'éprouvettes sont confectionnées pour voir si la forme influence directement la constructibilité. Les lignes ou les cercles sont des formes classiques, mais pour complexifier le modèle il faut ajouter des angles, des courbes et des ajouts de lignes. Il a été décidé de sélectionner trois formes à tester en plus du cercle et de la ligne, ce sont le carré, le trèfle et l'étoile (Tableau IV. 12).

Tableau IV. 12 – Modèles imprimés et paramétrages

Modèle	Cylindre	Cube	Trèfle	Etoile	Ligne
Visualisation G-code					
Caractéristiques	Taille : 50 mm de diamètre ; hauteur infinie (500 mm) Couche : 1 mm épaisseur ; 7 mm de large Débit : 14% Vitesse : 30 mm/s	Taille : 40,5 mm de côté ; hauteur infinie (500 mm) Couche : 1 mm épaisseur ; 7 mm de large Débit : 14% Vitesse : 30 mm/s	Taille : 47,5 x 43,9 mm ; hauteur infinie (500 mm) Couche : 1 mm épaisseur ; 7 mm de large Débit : 14% Vitesse : 30 mm/s	Taille : 52,2 x 52,0 cm de diamètre ; hauteur infinie (500 mm) Couche : 1 mm épaisseur ; 7 mm de large Débit : 14% Vitesse : 30 mm/s	Taille : 74 mm; hauteur infinie (500 mm) Couche : 1 mm épaisseur ; 7 mm de large Débit : 14% Vitesse : 30 mm/s Temps : 61 minutes

	Temps : 56 minutes Longueur totale : 27,38 m	Temps : 56 minutes Longueur totale : 27,34 m	Temps : 56 minutes Longueur totale : 27,37 m	Temps : 56 minutes Longueur totale : 27,33 m	Longueur totale : 27,28 m
--	---	---	---	---	---------------------------

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV. 13. Afin, d'évaluer la stabilité d'un objet imprimé, un test d'empilement des couches est réalisé. Des colonnes sont imprimées en s'arrêtant au point critique pour lequel elles s'effondreraient sous leur propre poids. A ce point, la hauteur maximale est alors mesurée.

Tableau IV. 13 – Hauteur et aspect des échantillons de constructibilité.

Forme	Cercle	Carré	Trèfle	Etoile	Ligne
Hauteur atteinte	26 cm	25 cm	21,5 cm	17,5 cm	16,5 cm
Image des impressions					

Dans le Tableau IV. 13, il est mis en évidence que plus le design est complexe ou qu'il présente un déséquilibre dans sa structure (déséquilibre de la quantité de matière déposée) plus la réalisation devient instable et ne permet pas la réalisation de colonne ayant de grandes hauteurs.

En effet, les structures qui permettent d'obtenir une hauteur maximale la plus élevée sont le cercle (Hmax de 26 cm) et le carré (Hmax 25 cm). Ensuite, c'est le dessin de trèfle qui atteint 21,5 cm. L'étoile présentant plus de changement de direction pour un même couple débit/vitesse donne seulement une hauteur de 17,5 cm de haut. Pour finir, le simple empilement de ligne manque de stabilité pour obtenir une structure stabilisée et atteint 16,5 cm de haut.

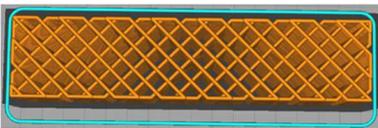
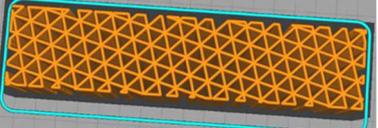
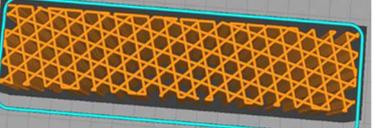
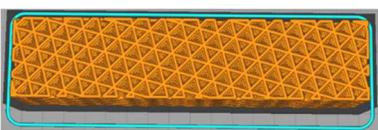
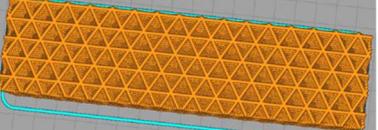
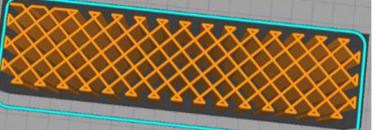
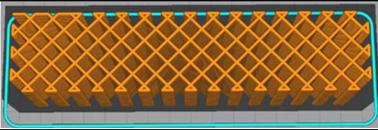
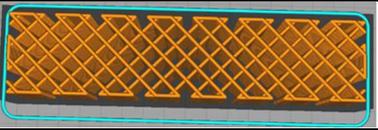
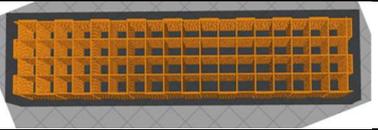
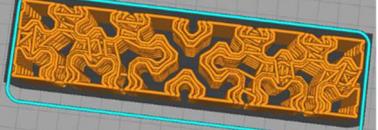
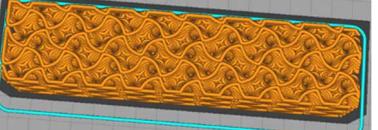
Pour les dessins complexes comme le trèfle et l'étoile le changement du couple débit/vitesse pourrait aider la structure à se stabiliser sans trop de contraintes entre chaque changement de direction. Pour la ligne, la stabilité pourrait être améliorée en ajoutant des parois supplémentaires.

IV.5. Fabrications des différents types d'éprouvettes pour les différents tests à l'état durci

Les modèles de formes en 3D utilisés sont des modèles simples qui peuvent être adaptés aux différents tests effectués à l'état durci. Ainsi, ce sont principalement des cubes de $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ et des prismes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ qui sont réalisés. Les éprouvettes prismatiques de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ peuvent être imprimées soit en ayant une base rectangulaire (x/y axe de l'imprimante II.4.1) de $4 \times 16 \text{ cm}^2$ avec une hauteur z de 4 cm, soit avec une base carrée (x/y) de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ et une hauteur z de 16 cm.

Pour commencer, les différents modèles sont d'abord dessinés et importés dans le logiciel de slicer afin de choisir le type de remplissage. Les types de remplissage testés sont : concentrique lié, concentrique non lié, grille, lignes, triangle, trihexagonal, cubique, subdivision cubique, octaédrique, quart cubique, zig zag, entrecroisé, entrecroisé 3D et gyroïde. Le Tableau IV. 14 illustre les différents types de remplissages effectués sur des éprouvettes prismatiques de base rectangulaire $4 \times 16 \text{ cm}^2$ (x/y) et de hauteur z 4 cm.

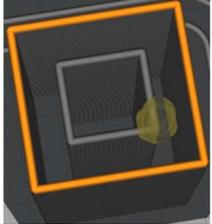
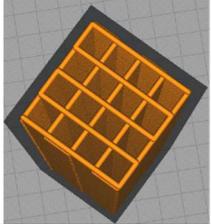
Tableau IV. 14 – Types de remplissage pour l'impression 3D des éprouvettes à base rectangulaire de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

Concentrique lié	Concentrique non lié	Grille
		
Ligne	Triangle	Trihexagonal
		
Cubique	Subdivision cubique	Octaédrique
		
Quart cubique	Zig zag	Zig zag parallèle
		
Entrecroisé	Entrecroisé 3D	Gyroïde
		

Finalement, de par leurs temps de remplissage trop élevés, il a été décidé que les remplissages trop complexes soient abandonnés. Les remplissages possibles conservés sont donc : concentrique lié, concentrique non lié, grille, lignes, zig zag et zig zag parallèle. Notons que les modèles grilles et lignes sont quasiment identiques.

Les éprouvettes prismatiques à base carrée de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et cubiques de $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ sont quant à elles uniquement élaborés à l'aide de quatre modèles de remplissage (Tableau IV. 15).

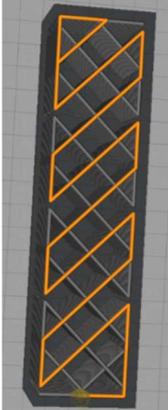
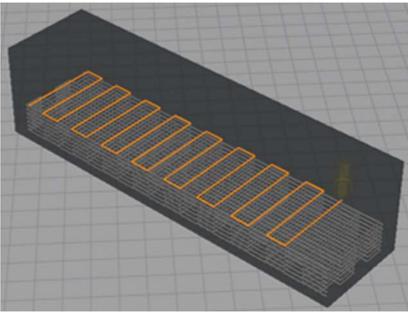
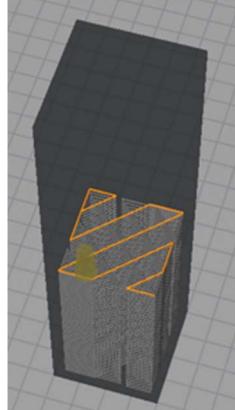
Tableau IV. 15 – Types de remplissage pour l'impression 3D de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ à base carrée.

Ligne	Concentrique non lié	Concentrique lié	Zig zag
			

IV.5.1. Fabrication éprouvette $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$

Les paramètres d'impression ont été adaptés en prenant en compte les paramètres étudiés précédemment tout en les testant avec différents types de trame : les hauteurs de couches, les différents écarts de lignes, les différents couples de débit/vitesse, etc... Les informations sur les éprouvettes optimisées sont présentées dans le Tableau IV. 16. Deux modèles à base rectangulaire sont gardés dans le but d'étudier les différences créées entre deux types de remplissages différents. Un modèle à base carrée est conservé afin d'examiner l'influence de la direction d'impression sur les propriétés à l'état durci.

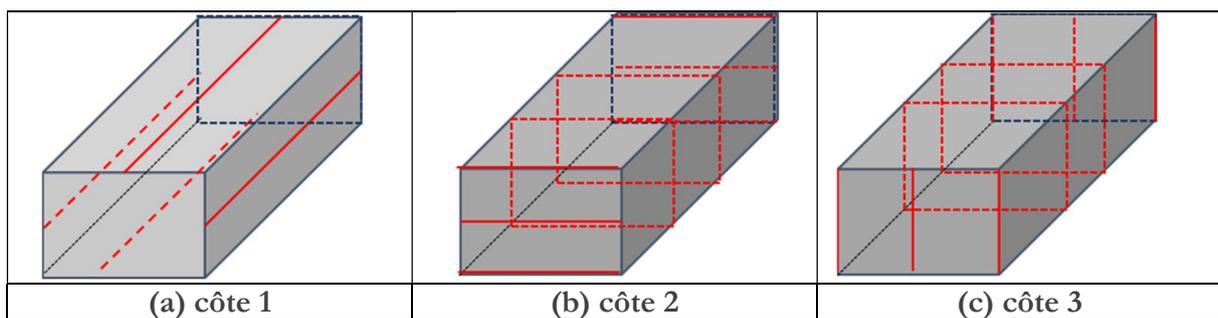
Tableau IV. 16 – Modèles et paramètres d'impression pour éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

	Lignes	Zig Zag parallèle	Lignes hauteur
Modèle sur le logiciel Cura			
Épaisseur des couches	1 mm		

Vitesse	30 mm/s		
Débit	0,43 g/s (15%)	0,40 g/s (14%)	0,40 g/s 14%
Distance des lignes de remplissage	8,5 mm	8,2 mm	8 mm
Durée d'impression du modèle	23 minutes	23 minutes	24 minutes
Longueur de matière imprimée (estimée)	14,24 m	13,90 m	14,04 m
Photographie des échantillons			

Une fois imprimées les éprouvettes sont mesurées (Tableau IV. 17) pour voir la justesse du mode d'impression (Figure IV. 12). La côte a est prise selon l'axe x pour les éprouvettes base rectangulaire et selon l'axe z pour les éprouvettes base carrée. La côte b est prise selon l'axe y. Pour finir la côte c est prise selon l'axe z pour les éprouvettes à base rectangulaire et selon l'axe x pour les éprouvettes à base carrée.

Tableau IV. 17 – Point de mesures pour les éprouvettes 4 × 4 × 16



On peut remarquer que l'éprouvette à base carrée n'atteint pas les 16 cm de haut, les couches doivent être légèrement comprimées à cause du poids total des lignes. Cette théorie semble se confirmer avec l'étalement sur les autres côtés. Pour les éprouvettes à base rectangulaire, le tassement selon la hauteur (z) n'est pas aussi important. La largeur est plus étalée pour le modèle zig zag.

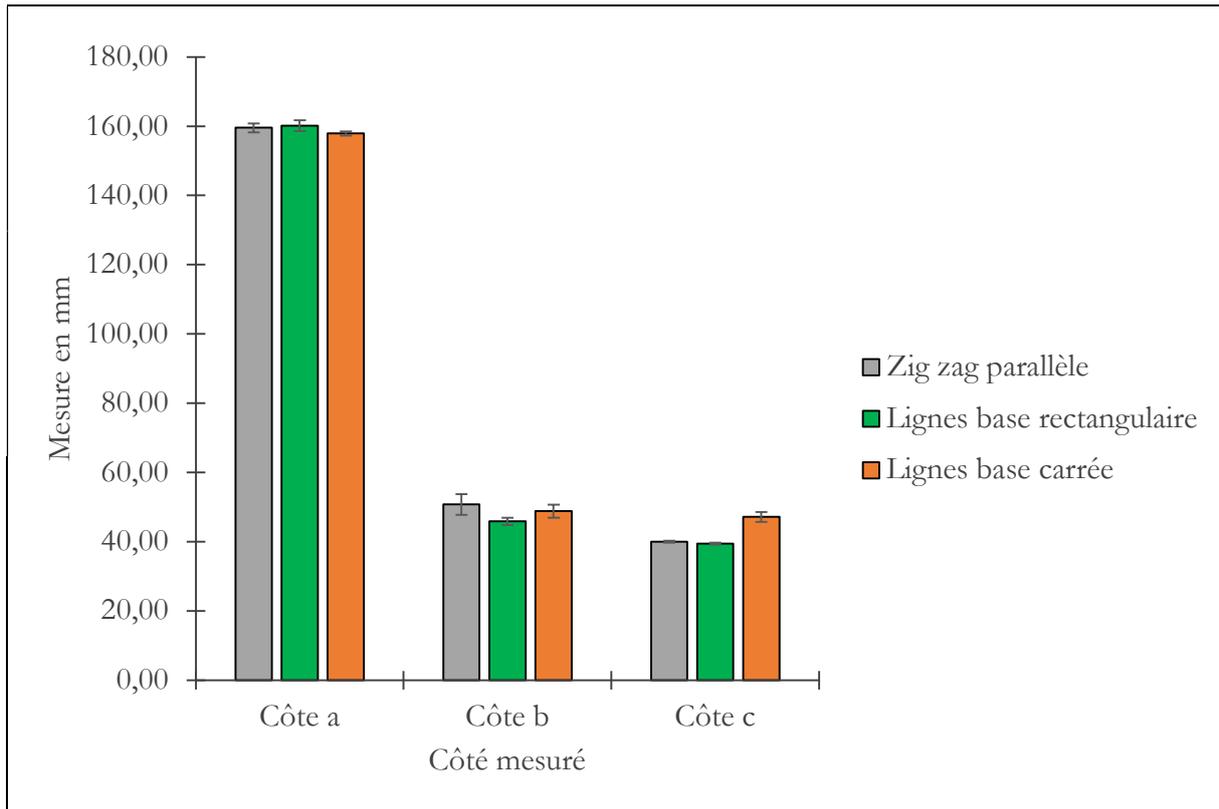
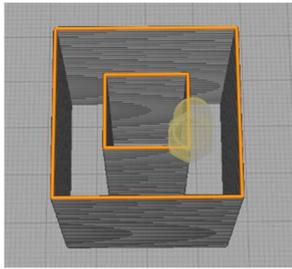
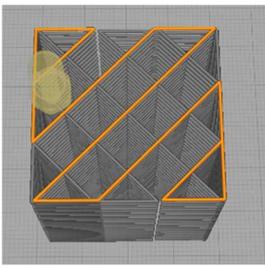
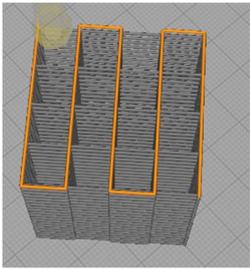


Figure IV. 12 – Dimension des éprouvettes 4 × 4 × 16 cm³.

IV.5.2. Fabrication éprouvettes cubiques 4 × 4 × 4 cm³

La fabrication des éprouvettes cubiques 4 × 4 × 4 cm³ a également été adapté à partir des paramètres utilisés pour la réalisation des éprouvettes 4 × 4 × 16 cm³ à base carrée. Trois modèles ont été gardés et répertoriés dans le Tableau IV. 18.

Tableau IV. 18 – Modèle et paramètres d'impression pour les éprouvettes 4 × 4 × 4 cm³.

	Concentrique	Lignes	Zig Zag
Modèle sur le logiciel Cura			
Épaisseur des couches	1 mm		
Vitesse	30 mm/s		
Débit	0,43 g/s (15%)	0,40 g/s (14%)	0,40 g/s (14%)

Distance des lignes remplissage	8,5 mm	8 mm	8,2 mm
Durée d'impression du modèle	5 minutes	6 minutes	6 minutes
Longueur de matière imprimée (estimée)	3,08 m	3,65 m	3,27 m
Photographie des échantillons			

La Figure IV. 13 présente les mesures des éprouvettes réalisées avec un pied à coulisse pour contrôler la justesse de la mise en forme. Les éprouvettes ont une hauteur en z plutôt correcte vis-à-vis de la valeur visée. Le remplissage concentrique est le remplissage le plus juste sur les trois dimensions, les deux autres remplissages montrant un étalement latéral. Le remplissage zig zag parallèle est le plus éloigné avec une côte à 45 mm soit plus de 10 % d'erreur relative.

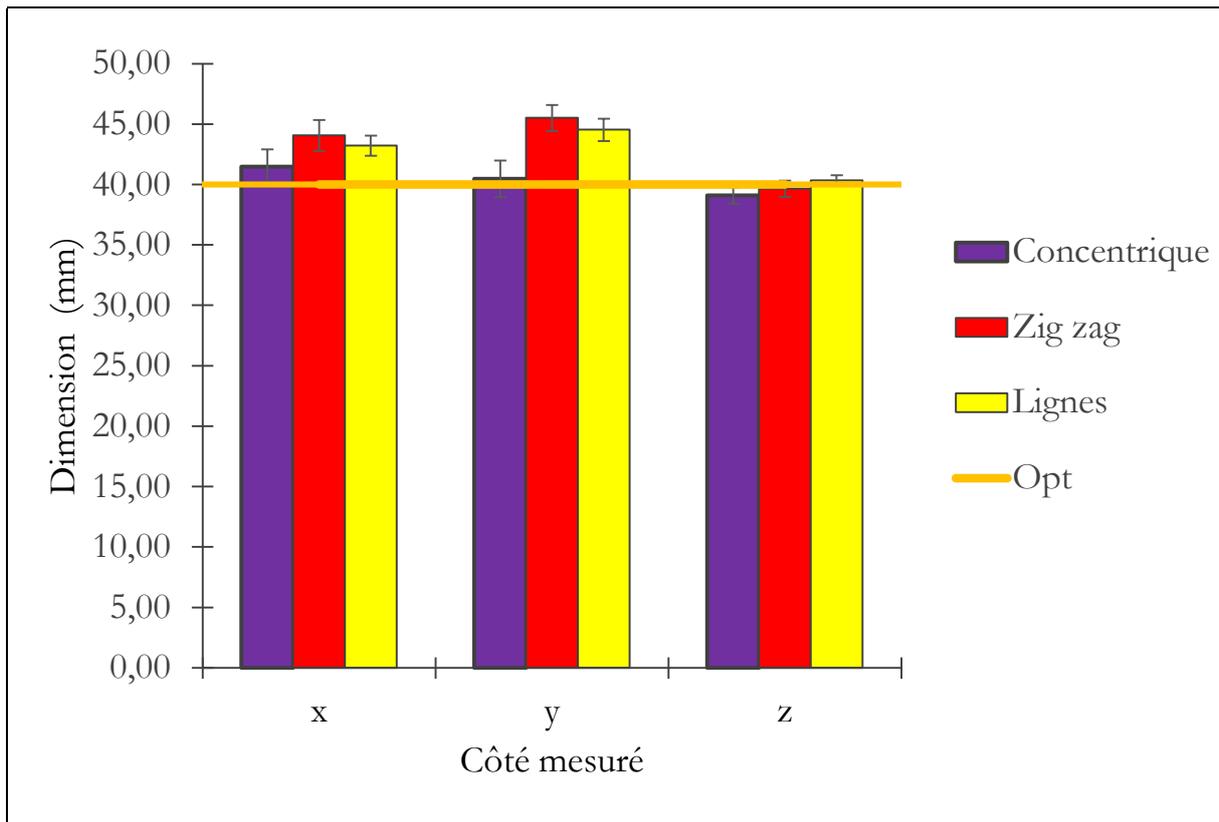


Figure IV. 13 - Dimensions des éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$.

IV.6. Conclusion

L'impression 3D a besoin d'être paramétrée en fonction du mélange introduit. Dans notre cas, la formulation C50G50E40SP1AV0,75 extrudable et constructible est le mélange qui est utilisé dans ce chapitre.

Les logiciels TinkerCAD et Ultimaker Cura ont été retenus. Avec ces outils, les différents paramètres d'impression ont été déterminés. Dans un premier temps, à l'aide d'un cercle imprimé avec différents couples débit/vitesse, le débit de matière de base est compris entre 0,09 g/cm (10 %) et 0,12 g/cm (15 %) pour une vitesse raisonnable de 30 mm/s. Le couple est bien sûr dépendant du modèle 3D choisi, mais celui qui a été déterminé reste une bonne indication pour des essais préliminaires d'impression. Ensuite, les essais sur les cubes évidés ont permis de mettre en avant la bonne épaisseur de couche à 2 mm.

Les différents supports testés pour l'impression ont montré que le choix du support est essentiel, car ils peuvent s'endommager ou endommager les modèles imprimés. Les plaques en bois et feuille de cellophane sont les deux supports qui permettent des impressions correctes. Avec les évaluations du retrait à court terme, le support combinant une feuille de cellophane huilé et une feuille de papier cuisson évitent le plus d'apparition de fissuration.

Les modèles 3D pour l'impression d'éprouvettes cubiques $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ et parallélépipédique $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ont aussi été présentés et la justesse des différents modèles a été déterminée.

V. Comportement à l'état durci : essais mécaniques et essais de durabilité des pièces imprimées

V.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la caractérisation mécanique et la durabilité des éprouvettes mise en forme par l'impression 3D en comparaison avec celles mise en forme par coulage, à l'état durci.

Pour les essais mécaniques, la différence de remplissage, la direction du chargement sont étudiées sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$. En ce qui concerne les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, le remplissage, les conditions de cure et le support sont les éléments étudiés.

Les essais de durabilités sont mis en œuvre sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ pour étudier l'influence du remplissage sur le retrait en fonction des conditions de cure, l'attaque acide et la diffusion naturelle d'eau salée.

V.2. Essais mécaniques

Les premiers essais réalisés sur les éprouvettes sont les essais de résistances mécaniques en flexion et en compression étant donné le caractère fortement anisotrope de l'impression.

Tableau V. 1 - Schéma sens de chargement pour des mesures en compression et en flexion anisotropes.

Compression sur éprouvette $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$	Flexion sur éprouvette $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	Compression sur éprouvette $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$
	Pour les éprouvettes à base rectangulaire ligne « L » et zig zag parallèle « ZZ »	
	Pour les éprouvettes à base carrée « H »	
	Pour les éprouvettes coulées « C »	

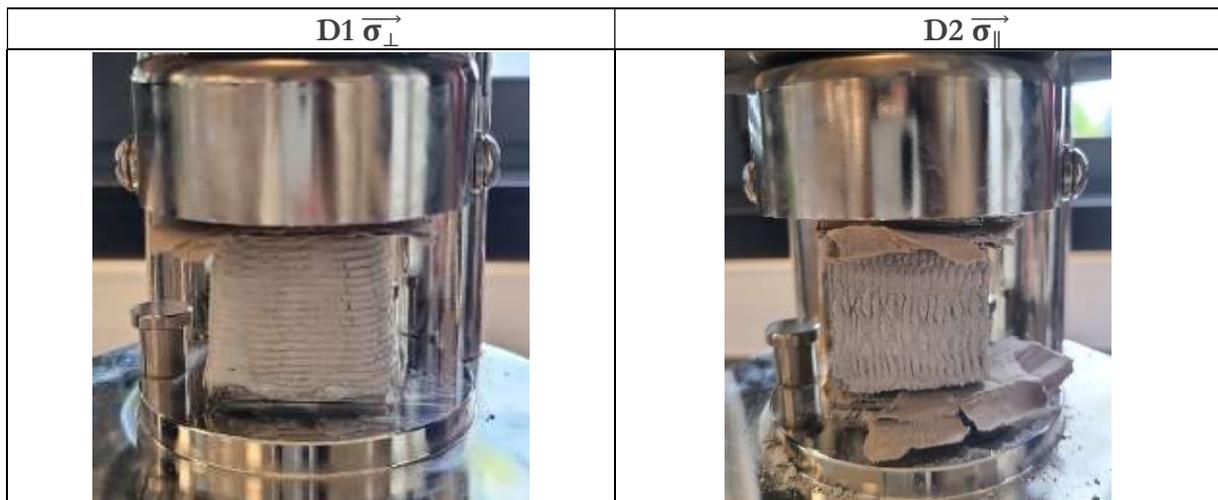
Les éprouvettes cubiques $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ sont testées uniquement en compression et les éprouvettes pavés $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sont testées en flexion et en compression. Les directions de chargement des forces sur les éprouvettes sont présentées dans le Tableau V. 1.

Sans indications contraires, les éprouvettes sont conservées à 20°C et 60%HR.

V.2.1. Essais de résistance mécanique en compression sur les éprouvettes cubiques $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$

Les essais sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ en compression sont réalisés à 7 jours (jeune âge) et à 60 jours de conservation (âge avancé) selon la direction perpendiculaire aux lignes d'impression $\vec{\sigma}_\perp$ et la direction parallèle aux lignes d'impression $\vec{\sigma}_\parallel$. On peut voir sur la Figure V. 1 le positionnement des éprouvettes sur les bâtis d'essais mécaniques. Des morceaux de cartons ont été positionnés pour compenser légèrement l'irrégularité du relief des surfaces des éprouvettes. On étudie les différentes directions de chargement pour mettre en évidence ou non une anisotropie des propriétés mécaniques. Les résultats de ces tests sont montrés dans la Figure V. 2.

Figure V. 1 - Image de l'orientation des échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ pendant les essais en compression, permettant l'application $\vec{\sigma}_\perp$ et $\vec{\sigma}_\parallel$.



Les essais de compression (Figure V. 2) montrent des écarts de résultats en fonction des directions d'essais. Quel que soit le motif d'impression, on constate que la résistance mécanique passe du simple à au moins le double entre les deux configurations de sollicitation D1 $\vec{\sigma}_\perp$ et D2 $\vec{\sigma}_\parallel$ respectivement. Ainsi, le modèle concentrique (CC) montre à 7 jours une résistance $\vec{\sigma}_\parallel$ de 6,6 MPa et une résistance $\vec{\sigma}_\perp$ de 14,25 MPa. De même pour les modèles Zig zag (ZZ) et ligne (L) avec 7,76 MPa ($\vec{\sigma}_\parallel$) à 15,96 MPa ($\vec{\sigma}_\perp$) et 9,84 MPa ($\vec{\sigma}_\parallel$) et 19,87 MPa ($\vec{\sigma}_\perp$) respectivement. A 7 jours, il est possible d'observer que quelle que soit la direction : $R_{\text{compression CC}} < R_{\text{compression ZZ}} < R_{\text{compression L}}$.

Cependant, à 60 jours, les tendances ne sont plus les mêmes. On observe toujours la différence de résistance entre les deux directions avec $\vec{\sigma}_\parallel < \vec{\sigma}_\perp$, mais l'écart de valeurs possède un ratio de presque

3 entre les deux configurations. Les valeurs sont respectivement de 11,43 MPa ($\overline{\sigma}_{\parallel}$) à 32,43 MPa ($\overline{\sigma}_{\perp}$) pour CC, de 8,72 MPa ($\overline{\sigma}_{\parallel}$) à 24,91 MPa ($\overline{\sigma}_{\perp}$) pour ZZ. Et de 12,50 MPa ($\overline{\sigma}_{\parallel}$) à 33 MPa ($\overline{\sigma}_{\perp}$) pour Ll. Ce qui donne comme ordre pour le classement des résistances mécaniques à âge avancé de $R_{\text{compression ZZ}} < R_{\text{compression CC}} < R_{\text{compression Ll}}$. Au vu des résultats obtenus on peut conclure que quelle que soit l'échéance d'analyse, c'est le remplissage Ll qui reste le plus performant.

Le gain en résistance entre le jeune âge (7 jours) et l'âge avancé (60 jours) dépend aussi du mode de remplissage.

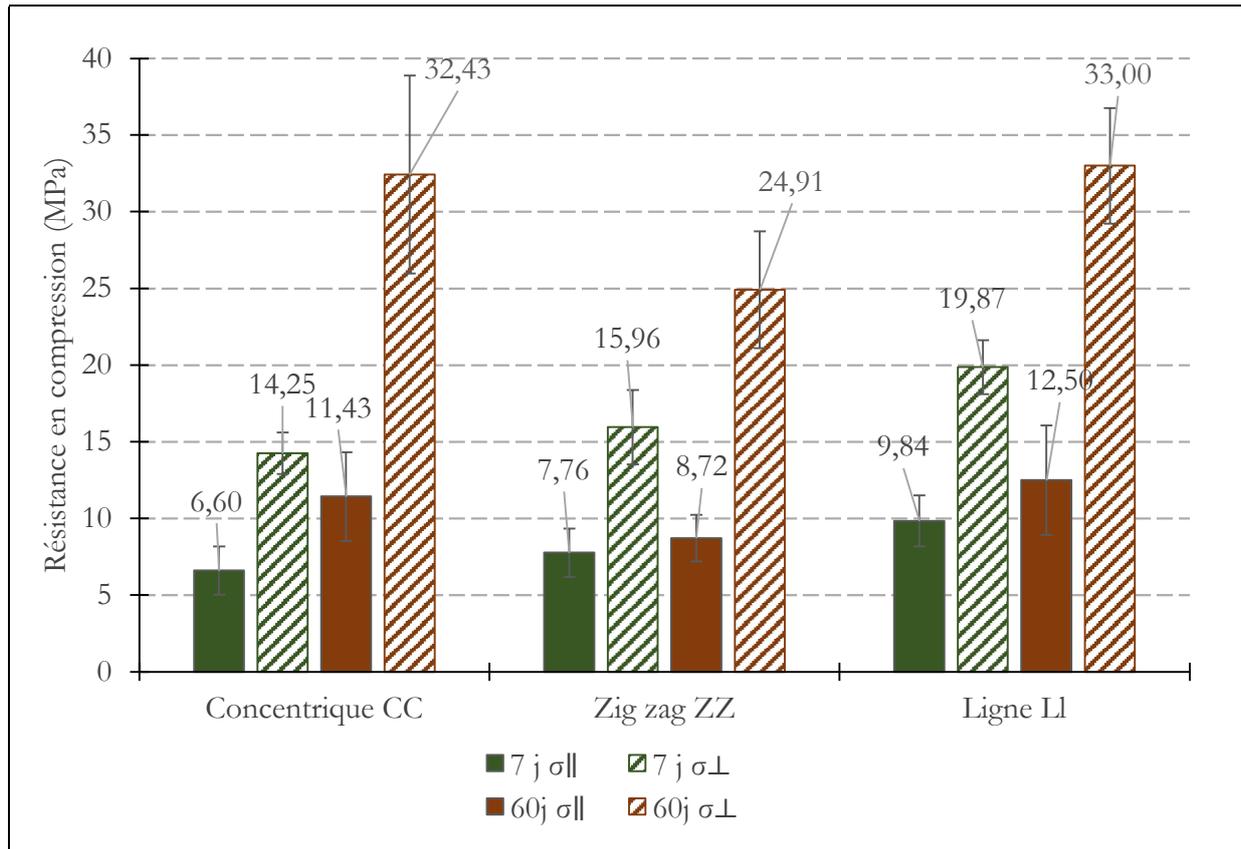


Figure V. 2- Valeurs des résistances mécaniques en compression pour des éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$.

De manière générale, ce gain est plus prononcé pour une application $\overline{\sigma}_{\perp}$ de la contrainte que pour $\overline{\sigma}_{\parallel}$. Les liaisons entre couches restent faiblement cohérentes malgré le durcissement. On peut évaluer ces gains par les rapports d'anisotropie de résistance mécanique $\Gamma = \frac{\|\overline{\sigma}_{\perp}\|}{\|\overline{\sigma}_{\parallel}\|}$ mesurés pour 7 jours et 60 jours, Γ_7 et Γ_{60} respectivement. Ces rapports sont d'environ 2 et environ 3 pour la configuration CC qui montrent les rapports plus élevés. Ainsi, cette configuration procurant les plus faible $R_{\text{compression}}$ à 7 jours est celle qui profite au mieux du durcissement avec un $R_{\text{compression}\perp}$ pratiquement égal à celui de la configuration Ll à 60 jours. Au contraire, pour la configuration ZZ avec des Γ_7 et Γ_{60} presque identiques (dans les barres d'erreurs), on observe les résistances mécaniques les plus basses. Par conséquent, les rapports d'anisotropie sont peu influencés par le mode de recouvrement à 7 comme à 60 jours. Dans le Tableau V. 2, sont présentés les aspects de

ruptures des échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ après essais de résistance mécanique à la compression. Ainsi, on peut voir que les échantillons ne se sont pas fissurés de la même manière. On peut remarquer que l'échantillon ZZ montre une fissuration le long des lignes d'impression. Le modèle CC suivant la direction $\vec{\sigma}_{\parallel}$ a également une cassure le long des interfaces entre les lignes. Pour les autres, le faciès de rupture est plutôt caractéristique de celui d'un échantillon coulé.

Tableau V. 2– Aspect des échantillons après essais de compression en fonction de la direction de la contrainte.

	Modèle ZZ	Modèle CC	Modèle LI
$\vec{\sigma}_{\perp}$			
$\vec{\sigma}_{\parallel}$			

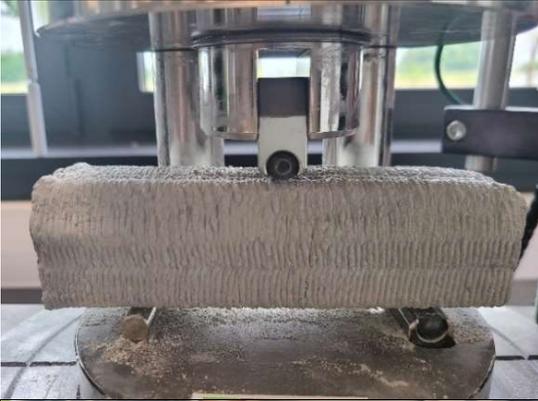
V.2.2. Essais de résistance mécanique en flexion sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

L'essai de résistance en flexion est effectué sur les éprouvettes après 28 jours de cure. Il y a 5 lots différents d'éprouvettes ayant suivi des cures différentes :

- Les éprouvettes imprimées sur des plâtres hydrophobes curées à l'air libre à 20°C et 50% HR.
- Les éprouvettes imprimées sur papier cuisson curées à l'air libre à 20°C et 50% HR.
- Les éprouvettes imprimées sur papier cuisson curées dans l'eau à 20°C et 100% HR.
- Les éprouvettes coulées curées à l'air libre à 20°C et 50% HR.
- Les éprouvettes coulées curées dans l'eau à 20°C et 100% HR.

Ces différents lots, via l'utilisation de plusieurs tests, permettent d'estimer l'importance ou non du type de support, des conditions de cure et du type de remplissage utilisé (Tableau V. 3). Contrairement aux éprouvettes imprimées, les éprouvettes coulées ne sont pas soumises aux différents types de supports.

Tableau V. 3– Montage des éprouvettes lors des tests en flexion.

<p>Eprouvette base carré : Ligne imprimé suivant la hauteur « H »</p>	
<p>Eprouvette base rectangulaire : Zig Zag parallèle « ZZ »</p>	
<p>Eprouvette base rectangulaire : Ligne « L »</p>	
<p>Eprouvette coulée : Coulé « C »</p>	

Les résultats des essais de résistances mécaniques à la flexion $R_{flexion}$ sont présentés (Figure V. 3), ils ne montrent pas a priori de tendance régulière en fonction du type de support à 28 jours.

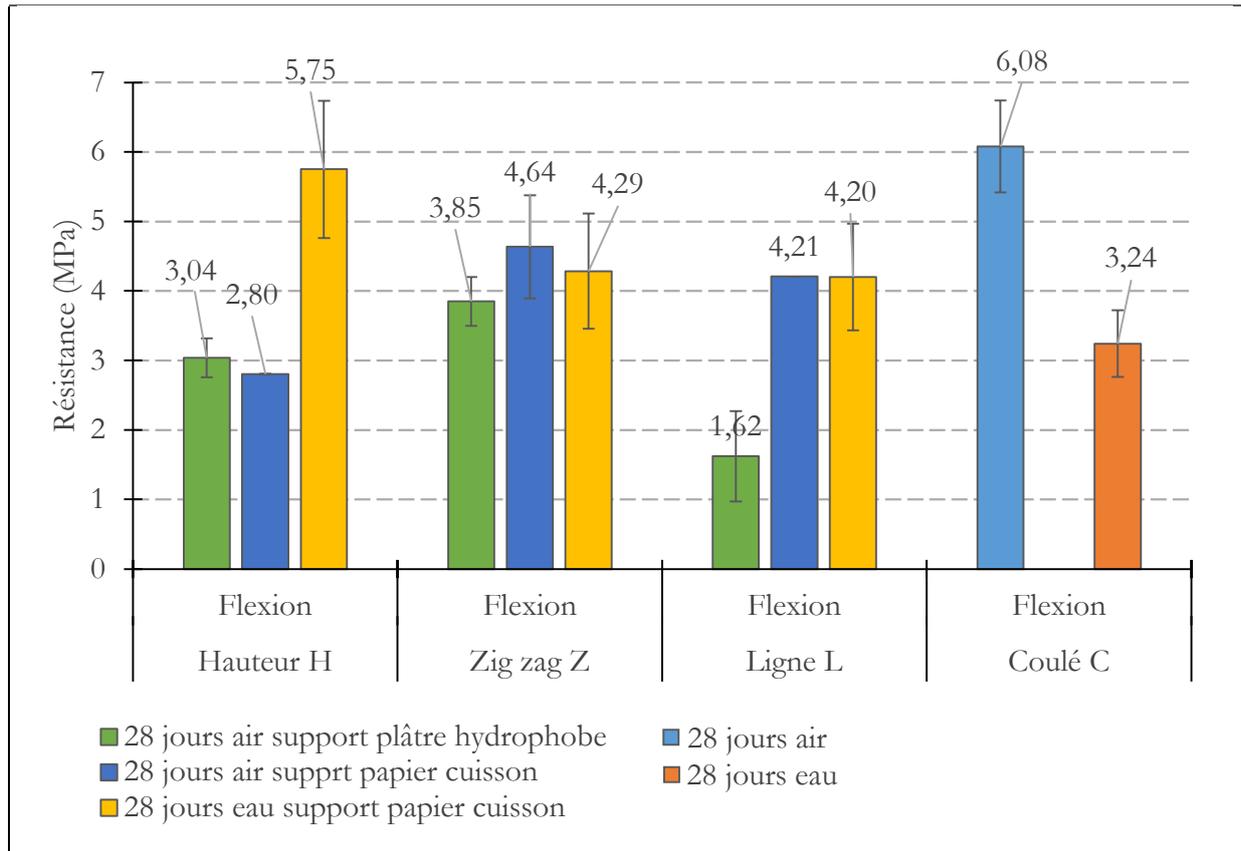


Figure V. 3 - Résistance en flexion à 28 jours des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

Les éprouvettes coulées curées à l'air libre montrent une résistance à la flexion plus grande comparée à celles des éprouvettes imprimées ayant suivi la même cure. En effet, les éprouvettes imprimées curées à l'air ont une R_{flexion} de 1,5 à 4 MPa selon le support des résultats de l'ordre de 3 à 4 MPa selon le support alors que celles coulées curées à l'air résistent jusqu'à 6 MPa. Inversement, les éprouvettes coulées curées à l'eau sont moins résistantes avec une valeur de 3 MPa en flexion que celles imprimées qui ont des valeurs entre 4 et presque 6 MPa, même si l'écart entre ces valeurs reste moins important que pour les éprouvettes curées à l'air.

Pour les éprouvettes à base carrée « H » curées à l'air, le type de supports est peu important. On obtient des résultats de 3,04 MPa sur plâtre hydrophobe et 2,80 MPa sur papier cuisson. Ceci est logique puisque le support est en contact avec la base et n'influence pas l'essai, les supports du bâti de flexion étant en contact direct avec les lignes (Tableau V. 3). Pour cet échantillon, la cure à l'eau double quasiment les R_{flexion} de 3 MPa à 5,75 MPa.

Les éprouvettes « ZZ » ne montrent pas de grandes variations entre les différents lots. C'est le modèle qui semble le moins affecté dans son comportement en flexion par les différentes cures et différents supports.

Les éprouvettes « L » quant à elles sont affectées par les différents types de supports utilisés celles imprimées sur le support en plâtre hydrophobe montrent la résistance en flexion la plus faible avec

1,62 MPa. Cependant, les deux types d'éprouvettes imprimées sur papier cuisson ont les mêmes résistances de 4,2 MPa pour les deux styles de cure différents appliqués à l'air et à l'eau.

Pour finir, les éprouvettes coulées « C » sont plus résistantes en flexion avec une cure à l'air qu'avec une cure à l'eau, elles ont une résistance de 6,08 MPa contre 3,24 MPa. On note également que les écart-types sont similaires et assez larges quelle que soit l'éprouvette donc dépendent surtout du mélange et non du type de mise en forme.

V.2.3. Essais de résistance mécanique en compression sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

Les essais en compression sur les demi-éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ montrent des tendances plus notables que les essais en flexion. Sur la Figure V. 4, les éprouvettes imprimées à base rectangulaire ont des résistances en compression ($R_{\text{compression}}$) nettement supérieures aux éprouvettes à base carrée. Les éprouvettes imprimées sur une plaque de plâtre hydrophobe ont des valeurs de $R_{\text{compression}}$ toutes inférieures à 20 MPa (« H » : 9,39 MPa, « ZZ » : 15,77 MPa, « L » : 16,48 MPa) et sont moins résistantes que les éprouvettes imprimées sur papier cuisson (« H » : environ 12 MPa donc +2 MPa environ, « ZZ » : autour de 23 MPa +7 MPa environ, « L » : autour de 24 MPa et +7 MPa environ). Le support en plâtre hydrophobe ayant tendance à donner une face fissurée, les éprouvettes ont tendance à être fragilisées.

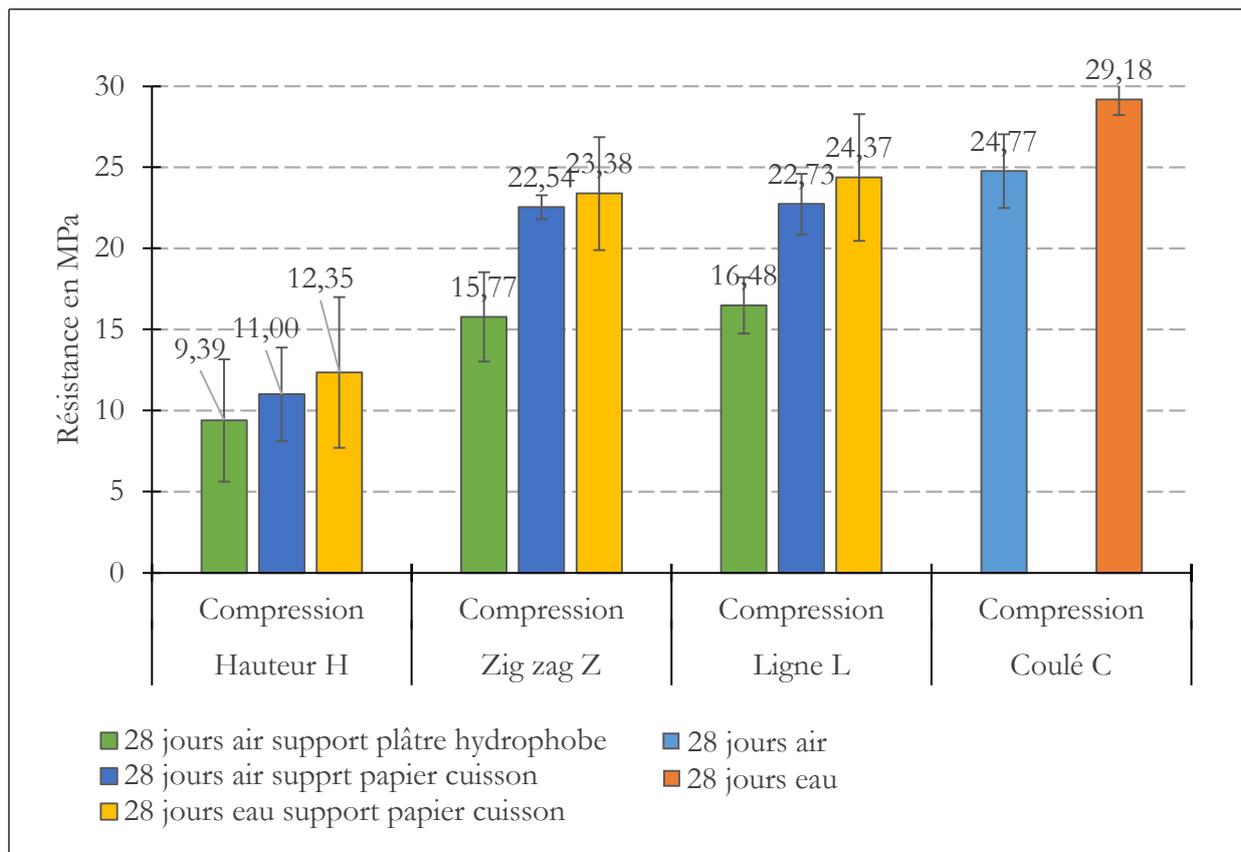


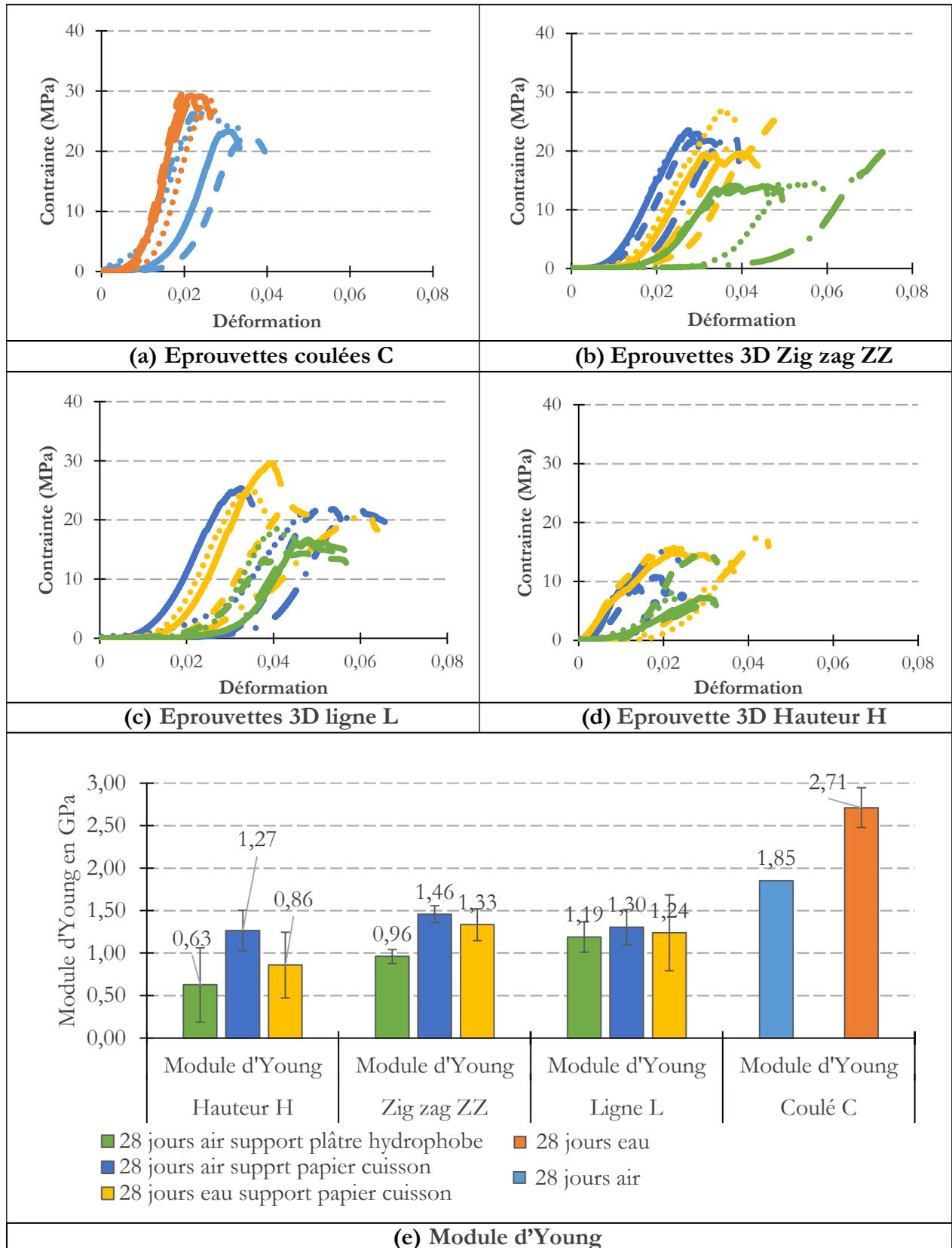
Figure V. 4 - Résistance en compression à 28 jours des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

On constate que les éprouvettes curées à l'eau sont légèrement plus résistantes dans le cas de celles mises en forme par coulage (« H » : +1,35 MPa, « ZZ » : +0,84, « L » : +1,64 MPa les valeurs peuvent être concordantes, car les écart-types sont importants et « C » : +4,41 MPa).

Les éprouvettes « H » sont testées perpendiculairement aux lignes d'impressions contrairement aux trois autres types d'éprouvettes, ce qui peut expliquer l'écart de résistance que l'on observe. En effet, cet effet a déjà été observé sur les échantillons cubiques et est dû à l'anisotropie de la méthode de dépôt. Les éprouvettes « ZZ » et « L » sont du même ordre de grandeur, elles ont des résultats voisins quel que soit le type de supports (sur plâtre hydrophobe 15,77 MPa/16,48 MPa ; sur papier cuisson curée à l'air : 22,54 MPa/22,73 MPa ; sur papier cuisson curée avec l'eau : 23,38 MPa/24,37 MPa) ce qui paraît assez logique également, la direction d'application de la contrainte correspondant à la perpendiculaire au plan de strates dans les deux cas $\vec{\sigma}_\perp$. Les éprouvettes coulées sont les plus performantes avec une $R_{\text{compression}}$ de 24,77 MPa (curé à l'air) et de 29,18 MPa (curé à l'eau). Finalement, les éprouvettes « ZZ » et « L » montrent des tenues mécaniques en compression comparables à celles des échantillons coulés, sur papier cuisson. Les modules d'Young sont calculés à partir des courbes contraintes -déformations (Tableau V. 4). Les courbes ont des allures très différentes selon les modes de ruptures plus ou moins fragiles des éprouvettes. En effet, on remarque que les courbes sont plutôt conformes à un comportement fragile : une montée linéaire suivie d'une rupture brusque des valeurs. Certaines éprouvettes présentent cependant un comportement moins fragile, après le domaine élastique. On observe après ce domaine plutôt à un palier haché, ce qui peut correspondre à une perte progressive due à la stratification et donc correspondre davantage à un comportement de rupture ductile, ce qui est plus visible sur les éprouvettes de type zig zag « ZZ ». Les courbes des éprouvettes imprimées présentent plus de déformations, et ce pour un même niveau de contrainte que celui des éprouvettes coulées.

Les modules d'Young (E) sont compris entre 0,63 et 2,71 GPa. Ce sont ceux calculés pour les éprouvettes coulées qui sont les plus importants avec 1,85 GPa pour la cure à l'air et 2,71 GPa pour la cure à l'eau. En ce qui concerne les éprouvettes « ZZ », les valeurs sont de 0,96 GPa pour les éprouvettes imprimées sur le support en plâtre hydrophobe, 1,33 GPa pour les éprouvettes imprimées sur papier cuisson curées à l'eau et 1,46 GPa pour les éprouvettes imprimées sur papier cuisson et curé à l'air. On peut également noter que les éprouvettes « C » et « ZZ » ont des regroupements de courbes bien distincts en fonction des conditions de cure ou de mise en forme. Pour les éprouvettes « L », les modules d'Young (E) sont presque identiques avec en moyenne 1,24 GPa \pm 0,45 : les éprouvettes « L » imprimées sur une plaque hydrophobe étant à 1,19 GPa, les éprouvettes imprimées sur papier cuisson à 1,30 GPa pour celles curées à l'air et 1,24 GPa pour celles curées à l'eau. Finalement, ce sont les éprouvettes « H » à base carrée qui montrent les moins forts E et également les courbes les plus dispersées entre elles. En effet, la moyenne de E des éprouvettes « H » est en dessous de 1 GPa \pm 0,10. Pour les moins performantes, on obtient E = 0,63 GPa \pm 0,44 pour les éprouvettes mises en forme sur un support en plâtre hydrophobe, E = 0,86 GPa \pm 0,39 pour les éprouvettes imprimées sur papier cuisson et curées à l'air et E = 1,27 GPa \pm 0,24 pour les éprouvettes curées à l'eau.

Tableau V. 4 - Courbes et module d'Young calculé à 28 jours des éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm^3 .



Globalement, les éprouvettes imprimées sur les plâtres montrent une rigidité élastique moins élevée. Pour certaines, la cure à l'eau est plus efficace (« C ») alors que pour les autres, on obtient des résultats similaires (« ZZ » et « L ») voire moins bons (« H »).

Finalement, les éprouvettes coulées semblent présenter des résultats plus intéressants que les éprouvettes imprimées. Cependant, les éprouvettes à base rectangulaire semblent montrer des résultats plus réguliers et élevés comparés à ceux des éprouvettes à base carrée. Les différences de motifs de remplissage lors de la fabrication conduisant à des anisotropies différentes. Il est donc intéressant de vérifier si les pièces imprimées possèdent des interfaces entre les couches bien cohérentes, résultant d'un matériau sans défauts majeurs.

V.3. Essais physiques

V.3.1. Masse volumique et porosité accessible à l'eau

Les différentes éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ et $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sont analysées par la méthode de pesée d'Archimède pour mesurer la porosité accessible à l'eau et les masses volumiques réelles et apparentes. Ces mesures sont effectuées pour essayer de mettre en avant les disparités potentielles de porosité/masse volumique qui expliqueraient les écarts de performances.

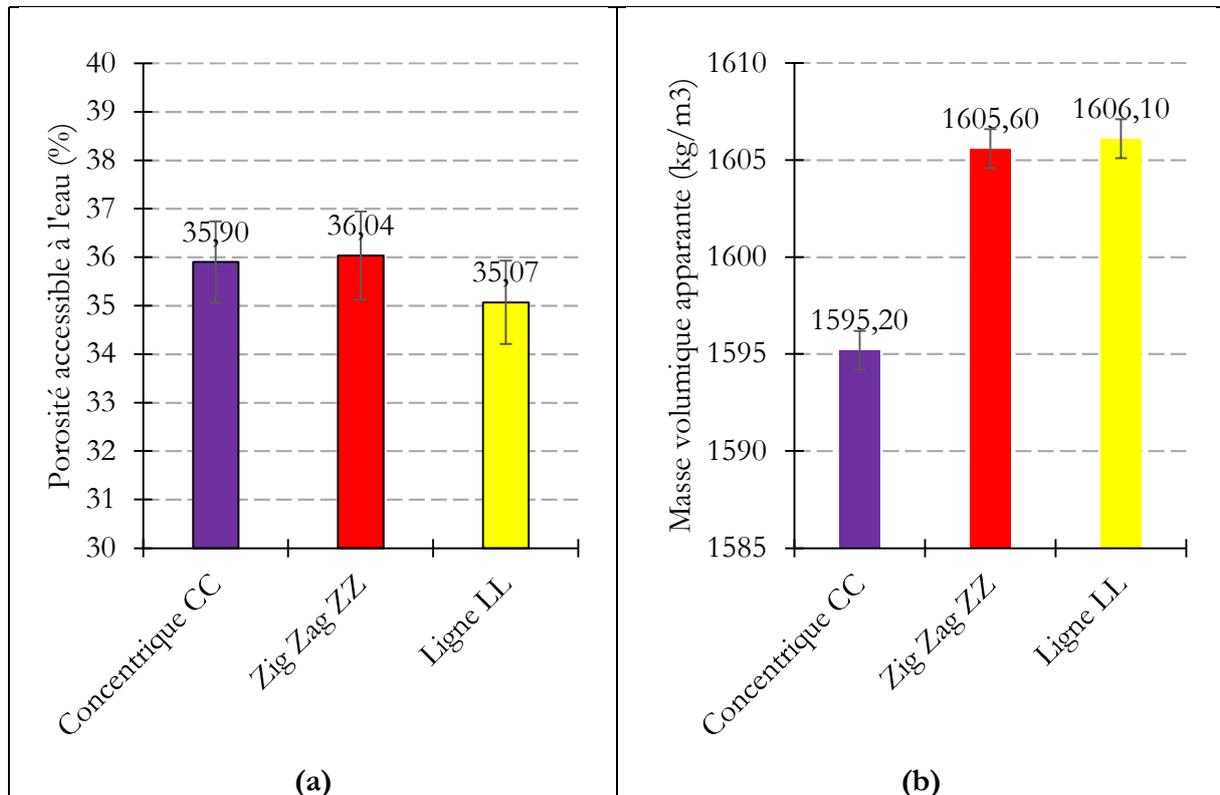


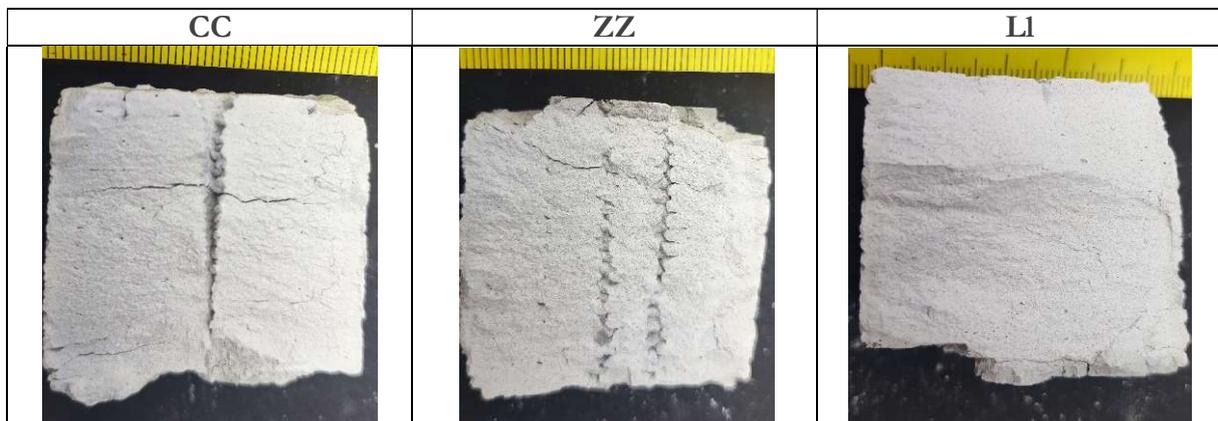
Figure V. 5- a) Porosité accessible à l'eau b) masse volumique apparente pour les échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$.

Pour les échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ (Figure V. 5), les porosités mesurées ne sont pas très différentes entre les différents modes de remplissages autour de 35,6 % en moyenne. Il en va de même pour la masse volumique avec une moyenne de 1602 kg/m^3 . Ces résultats montrent que la mise en forme influe peu sur ces deux paramètres, qui par conséquent ne peuvent pas expliquer entièrement les variations de propriétés mécaniques observées précédemment. La formulation étant la même, on s'attend à avoir les mêmes résultats, mais il pourrait y avoir des perturbations via le process de confection. Les valeurs de la masse volumique des éprouvettes sont constantes.

Afin de visualiser les différents types de porosités, il est intéressant d'observer l'aspect interne des échantillons. Cette visualisation permet de voir également la taille du réseau poral. Les échantillons imprimés peuvent présenter deux types de porosité : les porosités incluses dans les lignes déposées (intra-lignes) et les porosités liées à la juxtaposition des lignes (inter-ligne).

Dans le Tableau V. 5, l'aspect des différents échantillons montre les défauts liés à la mise en forme. Ils sont dus principalement à un manque de matière déposée lors de la fabrication. Des espaces sont créés entre les lignes (et les couches), ce qui engendre une moins bonne résistance mécanique des pièces. Ainsi, sur les clichés optiques des échantillons, on voit que les modèles concentriques « C » et zig zag « ZZ » ont tendances à présenter des défauts dans leur mode de remplissage, donc que la qualité d'impression est moins optimale et dense, car ils arborent des porosités inter-lignes de grandes dimensions dues à cette mise en forme. Le modèle ligne « LI », lui semble avoir moins de porosités liées à la mise en forme. Dans le cas de trois modes de mise en forme, on constate également quelques petites bulles dues à la présence d'air occlus dans la matière lors de l'impression.

Tableau V. 5 - Aspect interne des éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ a) concentrique b) zig zag c) ligne.



Pour les échantillons $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ (Figure V. 6), on observe une variation dans les valeurs de porosité qui est plus marquée entre les différents modes de fabrication et modes de cure. La porosité moyenne des valeurs obtenues est de 36,2 %. Les éprouvettes coulées ayant en moyenne une porosité plus élevée, autour de 37,2 %, alors que les éprouvettes imprimées en 3D sont moins poreuses autour de 35,9 % en moyenne. Ceci est sûrement dû à la mise en forme plus avantageuse pour l'impression 3D. De plus, les valeurs des porosités des éprouvettes curées à l'air sont en moyenne de 36,9 % significativement plus importantes que celles des éprouvettes curées à l'eau, en moyenne de 35,5 %.

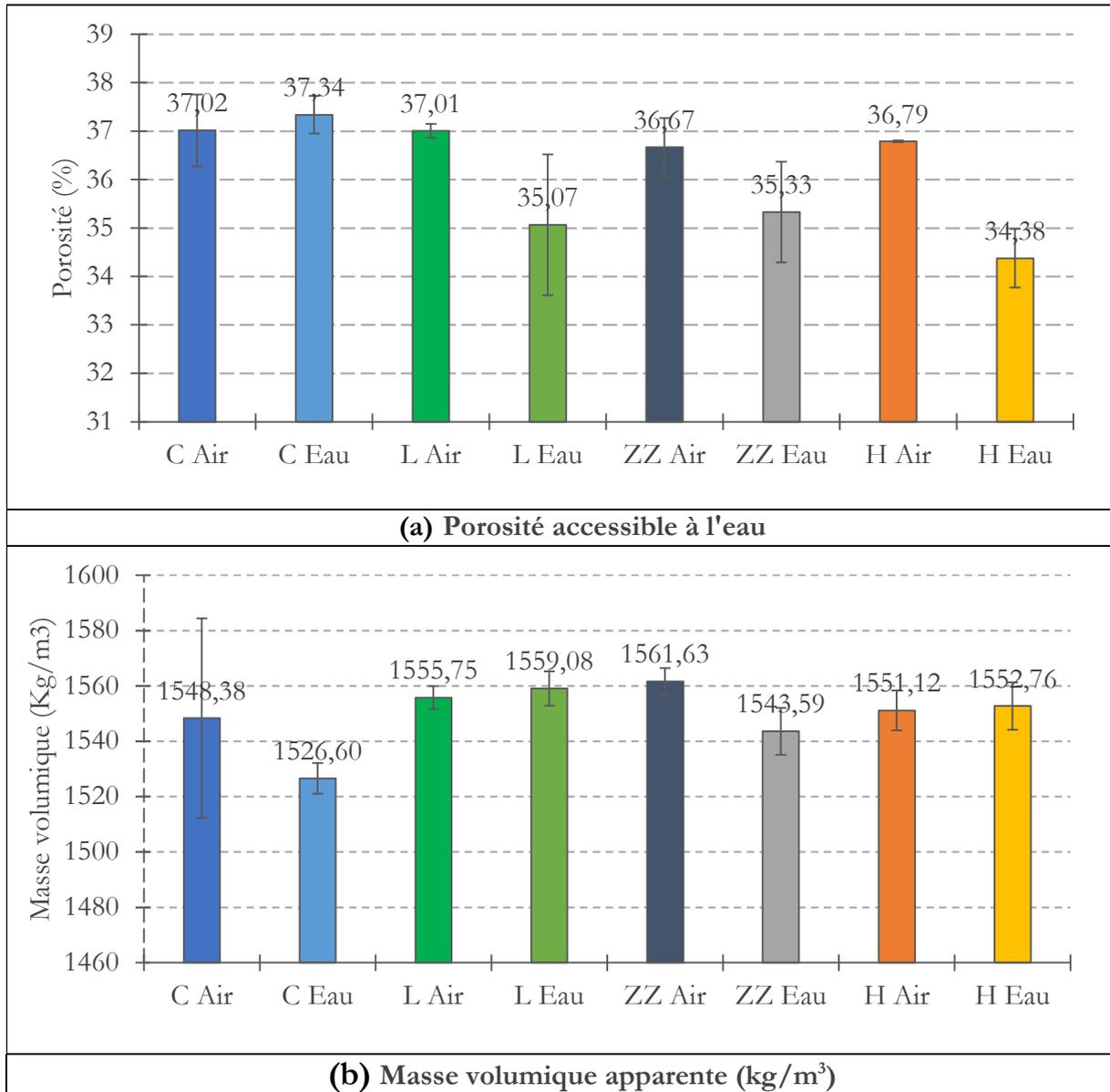


Figure V. 6– a) Porosité accessible à l'eau b) masse volumique apparente pour les échantillons $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.

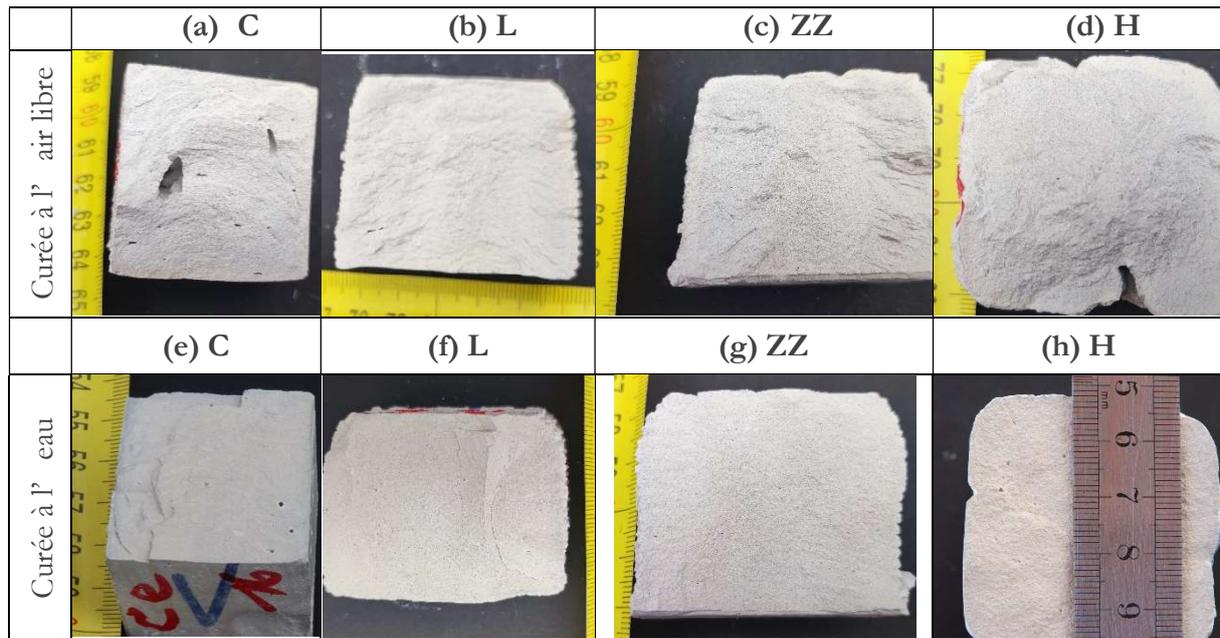
Pour les éprouvettes coulées, le type de cure a peu d'impact sur les résultats, 37,02 % (+0,74 %) à l'air contre 37,34 % à l'eau (+0,32 %). Cependant, les éprouvettes curées à l'air montrent une légère dispersion des porosités plus importante que celle des échantillons curés à l'eau, ainsi la porosité peut être plus importante dans certains cas et moins dans d'autres, certainement due à la qualité de la mise en forme. De même, il faut vérifier que la mise en forme n'a pas généré davantage de porosité. Il est donc intéressant de regarder la taille des porosités dans les deux cas.

Pour les éprouvettes imprimées, on remarque plus nettement une différence entre les cures à l'air et à l'eau. Par exemple, pour les éprouvettes « ZZ » la porosité est de 36,7 % \pm 0,6 pour les résultats à l'air et 35,3 % \pm 1,04 à l'eau (-1,34 %). Pour les échantillons « L », la porosité est de 37,01 % \pm 0,15 à l'air et de 35,07 % \pm 1,46 à l'eau (-1,94 %). Finalement, ce sont les échantillons « H » qui

présentent des résultats les plus éloignés avec à l'air une porosité de 36,79 % et à l'eau 34,38 % (-2,41 %). Le minimum de porosité étant atteint par les éprouvettes à l'eau avec un résultat 34,38 %.

Cependant, dans le cas des éprouvettes imprimées, elles présentent un écart-type plus important pour les éprouvettes curées à l'eau comparé à celles à l'air ce qui implique une grande variation des résultats.

Tableau V. 6- Aspect interne des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ a) C curée à l'air libre b) L curée à l'air libre c) Z curée à l'air libre d) H curée à l'air libre e) C curée à l'eau f) L curée à l'eau g) Z curée à l'eau h) H curée à l'eau.



Dans le Tableau V. 6, l'aspect des éprouvettes est montré suivant une coupe droite interne de la pièce. On peut remarquer que de fortes porosités locales sont développées dans les éprouvettes coulées. En effet, du fait de la rhéologie de la matière, le coulage n'a pas permis de correctement guider la matière et d'évacuer l'air occlus. La porosité visible dans ce cas de figure est celle intra-ligne comprise dans la matière. Les porosités de fabrication sont les plus importantes au niveau des éprouvettes imprimées.

V.3.2. Essais de retrait/gonflement

Les essais de retrait/gonflement sont effectués pour contrôler les variations dimensionnelles des éprouvettes qu'elles soient coulées ou imprimées. Ces variations sont responsables de défauts ou d'endommagement des structures.

Les essais sont effectués à partir de deux jours de cure pour que les éprouvettes soient suffisamment manipulables sans les déformer ou les endommager.

Sur la Figure V. 7 sont présentées les variations dimensionnelles relatives sur 28 jours. Globalement, dans le cas des essais réalisés sur les échantillons curés à l'air montrent des éprouvettes qui ont tendance à se contracter au cours du temps. Inversement, les éprouvettes curées à l'eau ont

tendance à légèrement gonfler, mais restent plutôt conformes à leur taille d'origine. Ceci est la conséquence des réactions endogène et exogène. Lors de la cure à l'eau, les réactions exogènes sont empêchées et il ne reste que les réactions endogènes. Dans ce cas, les réactions exogènes ont tendance à faire rétracter la matière.

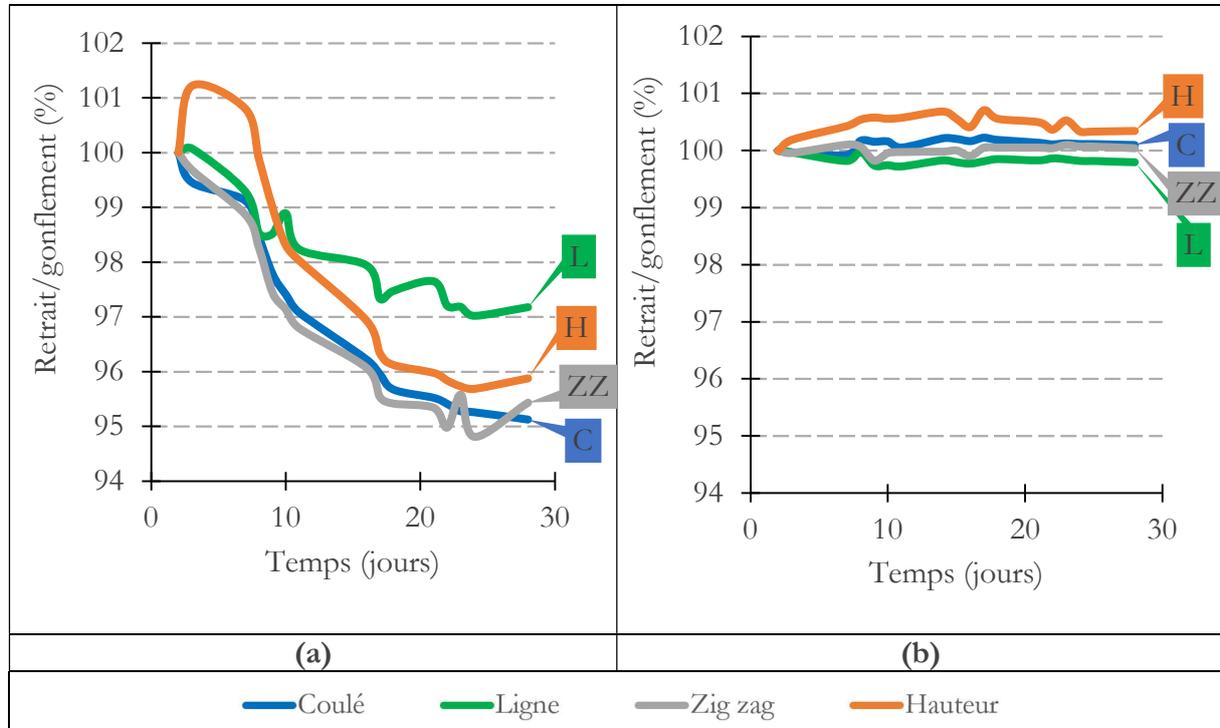


Figure V. 7– a) Moyenne retrait/gonflement d'éprouvettes a) curées à l'air libre en fonction du temps et b) curées dans l'eau en fonction du temps.

Ce sont les éprouvettes « H » à base carrée qui semblent les plus sensibles au retrait/gonflement lors de leurs cures. Cette sensibilité peut certainement être liée à l'accumulation des couches les unes sur les autres qui additionnent leurs variations de chaque couche. En effet, à l'air, les éprouvettes présentent d'abord un gonflement de +1,12 % pour finalement avoir un retrait final de -5 %. A l'eau, le gonflement est quasiment constant, mais ne dépasse pas celui atteint dans l'air, car la valeur est inférieure à 1%. Après 28 jours dans l'eau, Figure V. 7, c'est ce modèle « H » qui a le plus grand écart par rapport aux dimensions initiales même si celui-ci reste minime à +0,35 %. Le modèle « L » est le seul modèle qui ne présente que du retrait quel que soit le mode de cure. A l'eau tout comme à l'air, c'est le modèle qui est le plus stable en perdant moins de 3 % de son volume après 28 jours à l'air et à 28 jours à l'eau le retrait atteint seulement -0,204 %. Les deux derniers modèles « C » et « ZZ » présentent des résultats assez similaires. En effet, leurs courbes sont presque confondues pendant toute la durée de cure, et ce, pour les deux cures utilisées. Le mode de cure utilisé impacte de façon marquée les variations dimensionnelles des éprouvettes. La cure à l'air présente les retraites les plus importants, ils sont proches de -5 % (-4,87 % pour « C » ; -4,56 % pour « ZZ »). Tandis qu'à l'eau, ce sont les éprouvettes les plus stables dans le temps avec un résultat proche de l'état initial (+0,1 % pour C ; +0,042 % pour « ZZ »). Le mode de cure à l'eau semble plus adapté pour éviter des variations de dimensions importantes.

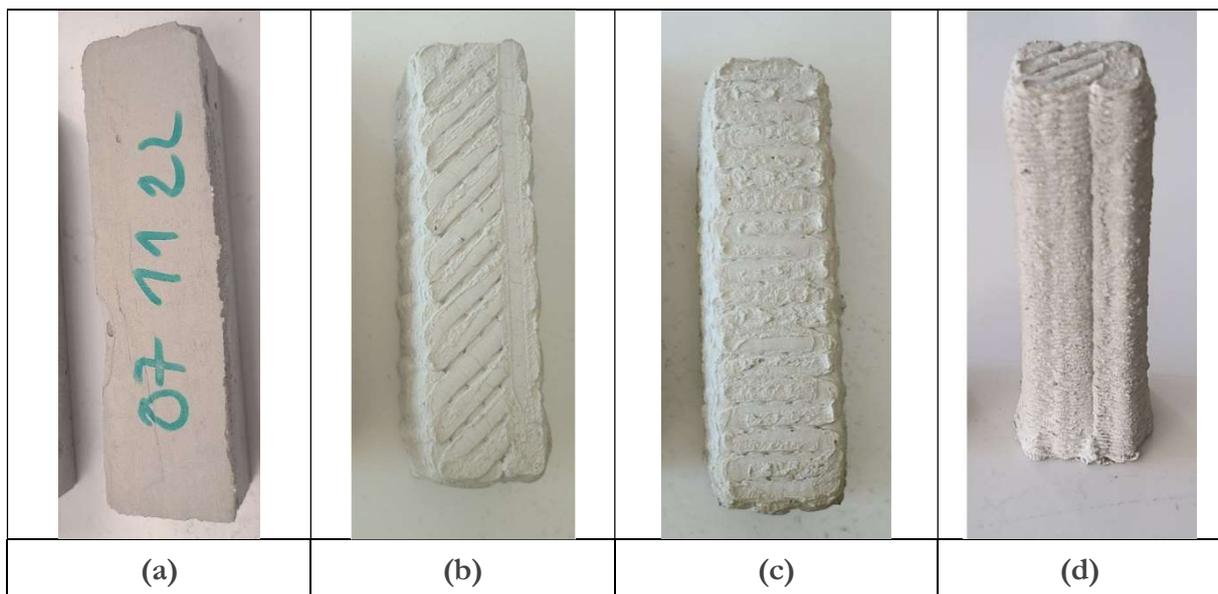
V.4. Essais de durabilité

V.4.1. Essai de durabilité : attaque acide

Il est important de regarder la durabilité des constructions en impression 3D et coulées en fonction de leur contexte environnemental. Afin de simuler une dégradation chimique du matériau, les pièces imprimées sont soumises à des conditions acides, situations potentielles lors du contact avec les eaux de pluie, les eaux usées, etc... Les pièces imprimées et coulées sont introduites dans un milieu acide composé à base de vinaigre dont le pH est contrôlé à pH 3, leurs masses et leurs aspects physiques sont contrôlés au cours du temps.

Le poids et les dimensions des pièces sont contrôlés après les 28 jours de cure à l'air libre à 20°C, 50% d'humidité relative avant qu'elles soient introduites dans le milieu acide. Le Tableau V. 7 montre l'aspect des différents modèles d'éprouvettes avant leur introduction dans le milieu acide.

Tableau V. 7- Aspect des éprouvettes avant leur immersion dans leurs bains d'acide.



La Figure V. 8 montre l'évolution de la masse mesurée tous les 2 à 3 jours, après 10 minutes d'entreposage des pièces sur un tamis de 10 millimètres d'ouverture, pour sécher le surplus de solution. Les 3 premiers jours ne sont pas pris en compte, car ils correspondent à un gain de masse lié à l'absorption de l'acide par les différents modèles. On observe uniquement la perte de masse après ce pic de masse.

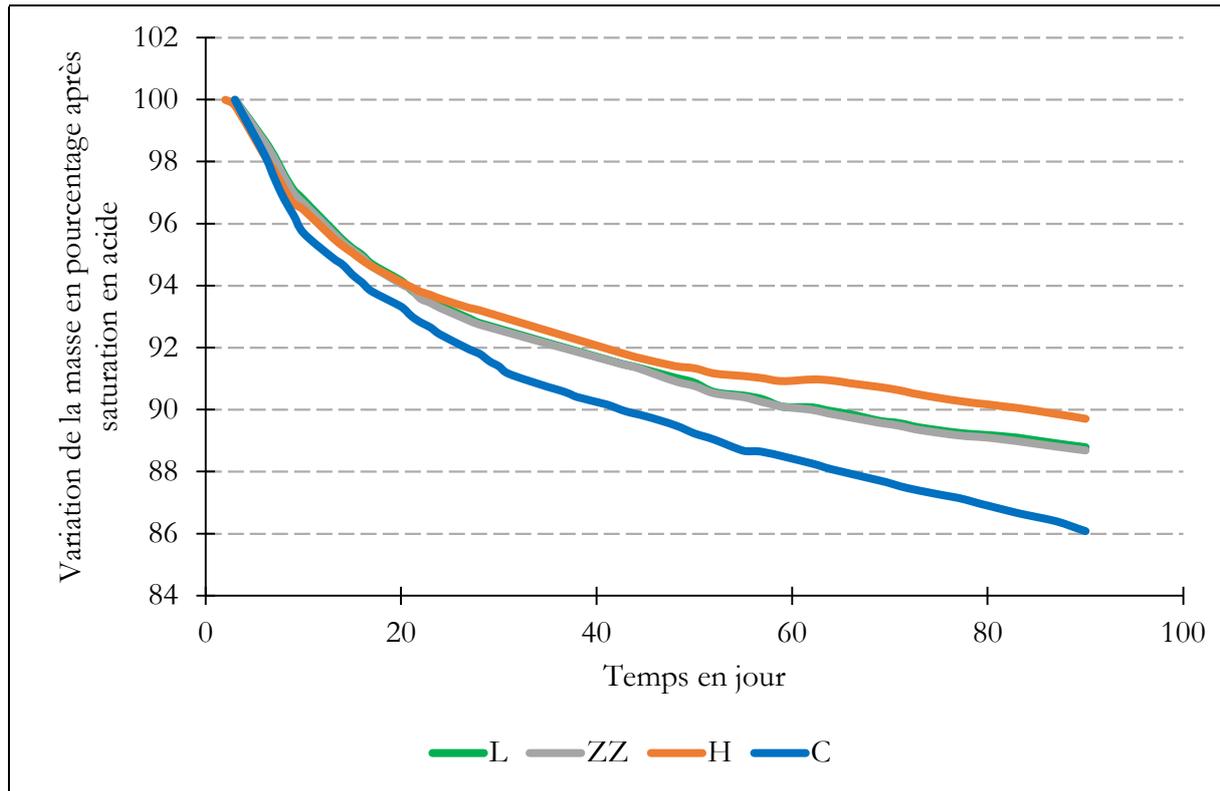
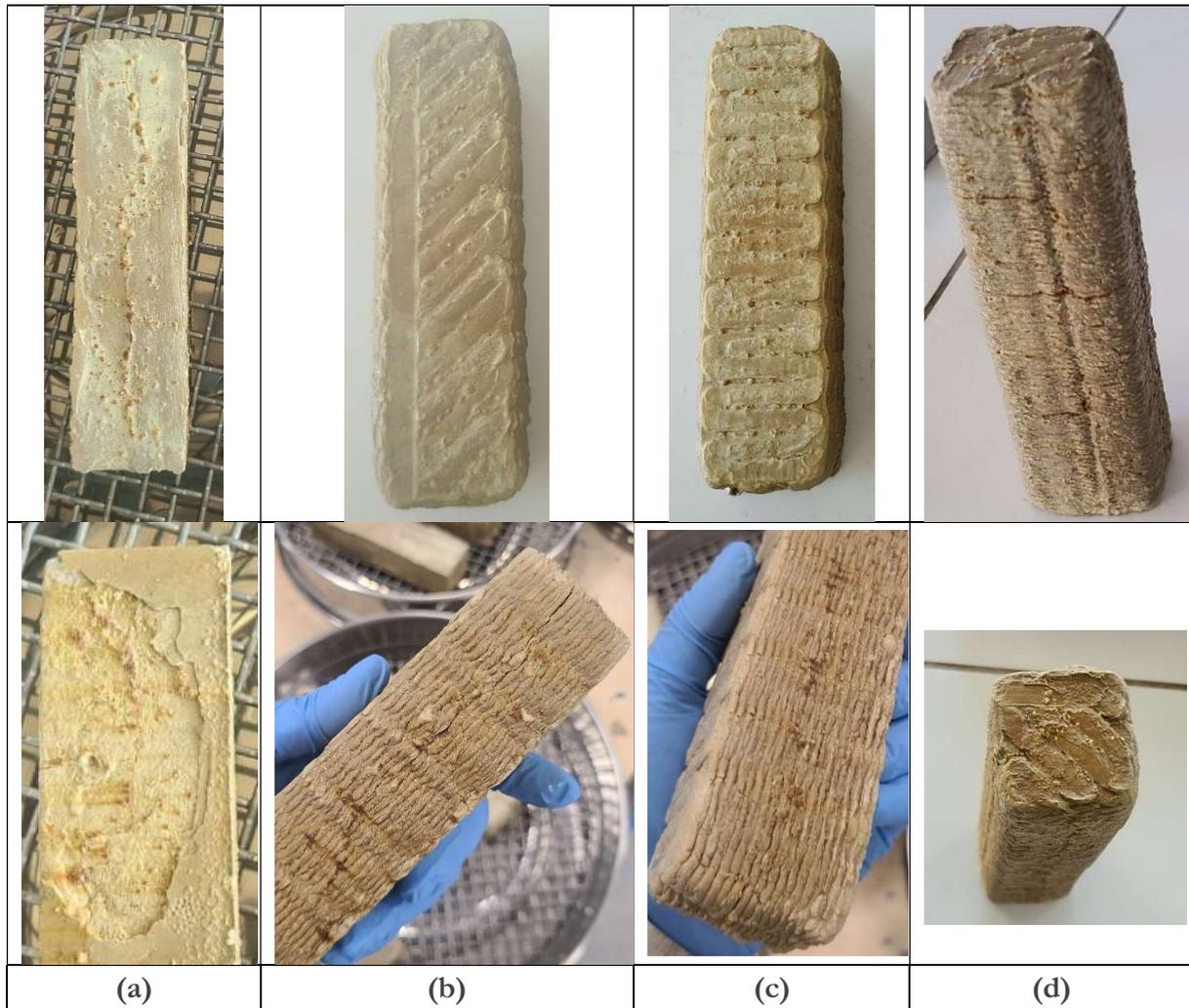


Figure V. 8- Perte de masse des éprouvettes plongées dans un milieu acide.

On remarque que le modèle « C » coulé est le plus affecté par l'attaque acide, car il perd plus rapidement de la masse et ce tout au long de l'essai. Après 43 jours, la perte de masse est de plus de 10 %, alors qu'il faut respectivement 64 jours pour les éprouvettes « L » et « ZZ » et 87 jours pour l'éprouvette « H » pour atteindre cette même valeur. Au bout de 90 jours de test, la courbe correspondant à l'éprouvette « C » est la plus éloignée en comparaison avec les trois autres, elle atteint les 86 % de sa masse de départ du test, soit une perte totale de 14 % de sa masse initiale. On peut observer que les éprouvettes « L » et « ZZ » imprimées sur base rectangulaires présentent des courbes confondues, elles ont des comportements face à l'attaque acide qui sont similaires avec des pertes totales de masse de l'ordre de 11 % au bout de 90 jours. Finalement, c'est le modèle « H » qui semble le plus résistant, car ce modèle conserve 90 % de sa masse initiale au bout de 90 jours de test. Même si les trois modèles imprimés avaient des résultats très proches les 20 premiers jours (masse autour de 94 % de la masse de départ), ils divergent nettement après 50 jours (91,3 % pour « H », 90,7 % pour « L » et « ZZ » ; et 89 % pour « C »).

Tableau V. 8 - Aspect des éprouvettes après 90 jours dans le milieu acide.



Après la fin du test, une analyse de l'aspect extérieur des éprouvettes ainsi que des essais mécaniques ont été entrepris. Dans le cas des essais de résistance mécanique, les résultats n'ont pas été concluants. En effet, après 90 jours d'attaque acide, les éprouvettes ont présenté un aspect endommagé et trop tendre pour que la presse puisse enregistrer une chute de résistance mécanique. Si on regarde l'aspect des éprouvettes montrées dans le Tableau V. 8, on observe qu'elles ont pris une couleur jaunâtre. On peut également constater que les éprouvettes « C » coulées sont beaucoup plus endommagées que les autres imprimées. En observant en détails, on remarque que les côtés de l'éprouvette se sont arrachés progressivement en plaques d'une épaisseur plus ou moins de 1 mm. Ces morceaux se décollent de la structure et permettent que les profondeurs suivantes soient attaquées à leur tour. Contrairement à ce qui vient d'être observé sur les éprouvettes coulées, celles qui sont imprimées ne présentent pas ce même phénomène. Elles semblent plutôt développer des zones de fragilités. Sur les images présentées dans Figure V. 8, on peut voir que certaines surfaces de contacts entre deux lignes d'impressions sont décollées et présentent au fur et à mesure de l'attaque acide, une fissuration (zone marron le long d'une ligne d'impression). Les éprouvettes présentent également des zones d'accumulation de matière sous forme de dépôt, qui donnent un effet granuleux à l'éprouvette coulée par exemple.

Tableau V. 9- Mesure de la zone saine interne après 90 jours dans le bain acide.

		Largeur relative de la zone saine		Hauteur relative de la zone saine	
			Moyenne		Moyenne
L1		36%	35%	33%	30%
L2		34%		26%	
ZZ1		33%	33%	33%	31%
ZZ2		32%		28%	
H1		34%	34%	31%	32%
H2		34%		33%	
C1		21%	21%	21%	21%
C2		21%		21%	

Le Tableau V. 9 répertorie les mesures des zones encore saines (non atteinte par la solution acide) après 90 jours d'immersion. Pour les éprouvettes imprimées, la zone saine restante est plutôt ovale, avec un rayon plus important en largeur et moins en hauteur. Pour les éprouvettes coulées « C » les

zones saines sont plus arrondies leur remplissage est fait de façon uniforme quelles que soient les directions. Cette différence entre les deux types de fabrication, peut expliquer la forme différente des zones saines pour deux raisons principales. D'une part, les éprouvettes imprimées à base rectangulaire sont plus étalées en largeur lors du dépôt de matière, ce qui n'est pas le cas des éprouvettes coulés « C », procurant à ces dernières une résistance à l'acidité plus isotrope. D'autre part, l'anisotropie de l'impression peut provoquer une anisotropie de vitesses d'attaque acide le long des deux directions principales de la section droite. Par exemple, pour les éprouvettes « L », pour le même temps d'attaques (90 jours) la profondeur attaquée est plus grande le long de la hauteur que le long de la largeur de l'éprouvette. La surface saine possède alors une forme oblongue. Cette anisotropie de vitesse d'attaque n'est pas révélée dans les éprouvettes « ZZ » et « H » (les épaisseurs attaquées sont les mêmes le long de la largeur et de la hauteur). Il résulte une surface saine quasi-rectangulaire pour « ZZ » de forme initiale rectangulaire et carrée pour « H » initialement carrée. Ce raisonnement doit bien sûr être modulé par la présence ou non de fissures, vecteurs de circulation facile du fluide acide. Ces fissures sont, sinon initiées, au moins accentuées par les variations dimensionnelles. En conséquence, les éprouvettes « ZZ » et « H » semblent obtenir une résistance à l'attaque acide plus homogène, signe d'une densité de remplissage elle-même plus régulière, comparé aux éprouvettes « L ».

Les courbes de pertes de masses et les aspects des éprouvettes montrent que les éprouvettes coulées sont moins résistantes à l'acide que les éprouvettes imprimées. Cet écart important peut s'expliquer par le phénomène de perte de plaques, dû à leur porosité plus importante, liée à la mise en forme par coulage. En effet, la formulation étant adaptée à l'extrusion, elle ne donne pas une bonne mise en forme par coulage. Ceci expliquerait la grande part de porosité de grande taille et une variation importante des résultats pour les calculs des porosités et masses volumiques. Cette confection favorise donc la diffusion et la perméation au sein de l'échantillon et donc la vitesse d'endommagement.

Finalement, dans le cas des modèles imprimés, celui à base carrée « H » semble le moins affecté. Il présente une perte de masse moindre et une zone saine plus large que les modèles « ZZ » et « L ». C'est également ce modèle « H » qui présentait une porosité moins importante. Il semble donc bien que la porosité (connectée et non connectée) soit le principal facteur déterminant sur la résistance en milieu acide des éprouvettes, même si on ne peut pas exclure l'effet du mode de dépôt, procurant aux éprouvettes un caractère plus ou moins anisotrope et une fissuration correspondante.

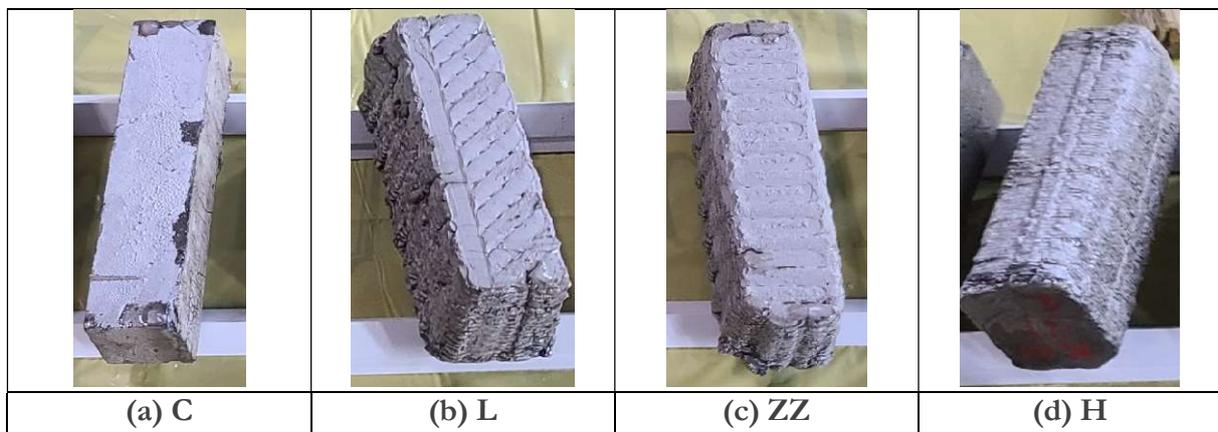
V.4.2. Essai de durabilité : diffusion naturelle des ions chlorure

Via le principe de la diffusion naturelle, il est possible de visualiser la diffusion de propagation des ions chlorure présent dans l'eau de mer au sein d'un matériau cimentaire. Ce test consiste à plonger des éprouvettes dans une solution saline dont la concentration est équivalente à celle de l'eau de mer. Chaque éprouvette à toutes ses surfaces imperméabilisées à l'exception d'une, celle qui sera mise en contact avec la solution et qui permettra une diffusion unidirectionnelle des ions chlorure au sein de l'éprouvette.

De même que pour les éprouvettes plongées dans le bain d'acide, les éprouvettes sont d'abord curées à l'air libre pendant 28 jours (20°C, 50% d'humidité relative). Après cette période, les

échantillons sont enrobés d'une couche de résine époxy sauf pour une face celle qui permettra la diffusion des chlorures. Deux jours plus tard, une seconde couche est appliquée pour s'assurer de l'imperméabilité à l'eau salée. La face choisie pour être en contact avec la solution, et ce pour chaque modèle est illustrée dans le Tableau V. 10 ci-après. Pour l'éprouvette coulée « C », c'est une face en contact avec le moule qui n'est pas recouverte car c'est une des surfaces homogènes. Pour les éprouvettes « L » et « ZZ », c'est la surface supérieure qui est choisie, car c'est une surface plutôt plane et marquée par la mise en forme. C'est donc un type de surface qui illustrera bien l'influence du motif d'impression sur la diffusion. Pour l'éprouvette « H », c'est la surface la plus plane et régulière qui est conservée pour être en contact avec la solution. La diffusion des ions chlorure sera donc pratiquée le long de la direction \perp .

Tableau V. 10 - Face non recouvertes de résine.



Les échantillons préparés sont introduits au même moment dans l'eau salé à 33 g/L de sel marin. A échéances fixes, un échantillon de chaque modèle est récupéré et immédiatement contrôlé. Pour cela, les éprouvettes sont cassées en deux par fendage pour mettre en lumière deux faces internes parallèles à la direction de diffusion de la solution saline. Les deux faces révélées sont aspergées par une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à l'abri de la lumière. Après 20 minutes, le front de diffusion est visible : la part du matériau qui contient des ions chlorures est de couleur claire et tendante vers le violet à la lumière. La partie non diffusée prend une couleur plus foncée. Les faces sont alors photographiées et la profondeur du front est mesurée grâce à l'analyse d'image sur ImageJ.

La Figure V. 9 montre les résultats sur 3 mois de l'évolution du front de diffusion pour les quatre différents types éprouvettes. Au bout d'un mois d'essai, c'est l'éprouvette coulée « C » qui semble présenter le coefficient de diffusion le plus important et donc la plus diffusée avec une profondeur moyenne de 27,90 mm. La moitié de l'éprouvette qui se trouve à 20 mm est donc déjà atteinte. Les éprouvettes imprimées sont toutes moins affectées, avec la résistance la plus élevée pour l'éprouvette « ZZ » avec une profondeur de 15,99 mm en moyenne. Les deux autres sont de 16,71 mm pour « L » et 20,96 mm pour « H ». Cependant, les écarts-types sont plutôt importants pour pouvoir séparer les comportements des éprouvettes imprimées. Il faut prolonger les essais afin d'obtenir des données supplémentaires pour confirmer les tendances observées.

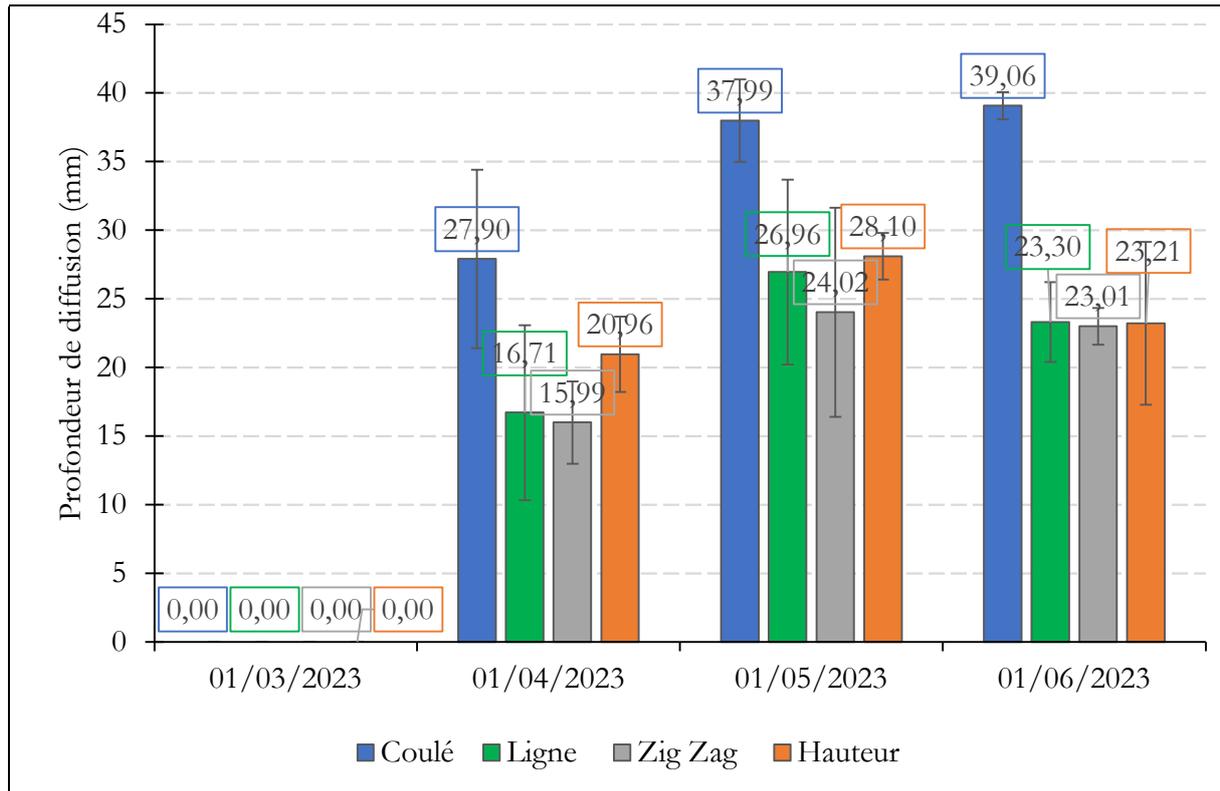


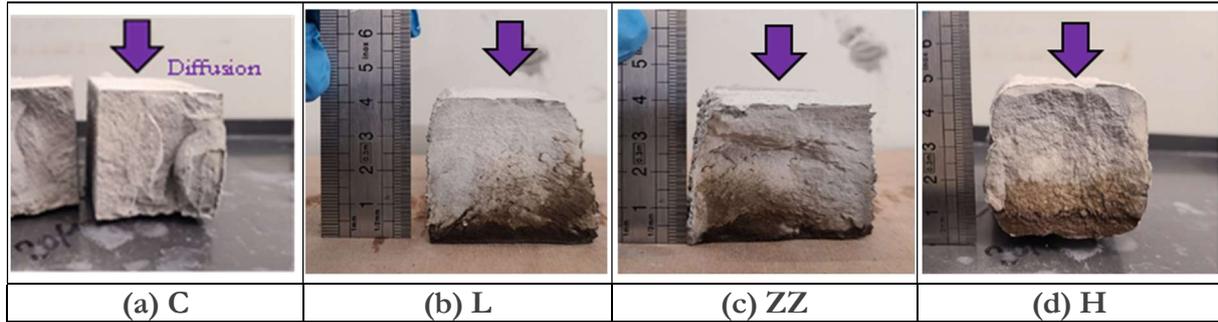
Figure V. 9- Profondeur de pénétration des ions chlorure à échéance mensuelles pendant 3 mois.

A partir de 2 mois, on remarque que l'éprouvette « C » est quasiment totalement traversée par la solution saline avec une profondeur de diffusion de 37,99 mm, proche des 40,05 mm de moyenne en hauteur de l'éprouvette. Les autres éprouvettes sont clairement plus résistantes en présentant des profondeurs de diffusion qui sont en moyenne de 10 mm moins importante.

Après 3 mois d'immersion, la tendance observée pour les 2 mois paraît se confirmer. L'éprouvette « C » est complètement traversée par la solution tandis que les autres éprouvettes semblent être dans une dynamique de transport moins rapide et identique autour de 23 mm de profondeur de pénétration en moyenne. Avec la méthode de révélation du front de propagation des chlorures au nitrate d'argent, il est compliqué de mettre en évidence les zones diffusées ou non. Les écart-types sont donc assez importants ($\Delta = 2,7$ mm en moyenne sur une mesure), et il est difficile de déterminer quel modèle imprimé est optimum si toutefois ils ont un comportement différent. Il serait intéressant d'avoir des analyses complémentaires avec par exemple le dosage en ions chlorure en fonction de la profondeur avec la chromatographie ionique.

Le Tableau V. 11 montre l'aspect des échantillons à 2 mois dans le milieu salin. Ce moment est représentatif du changement de la dynamique de diffusion entre les éprouvettes imprimées et celles coulées car ces dernières sont complètement traversées alors que les autres présentent encore des zones sans ions chlorure (zone foncée).

Tableau V. 11- Aspect des fronts de pénétration à 2 mois



De la même façon que l'attaque acide, c'est l'éprouvette « C » qui présentait une porosité plus importante qui a été le plus rapidement traversée. La mise en forme influence la vitesse de diffusion des ions chlorure dans la matière.

V.5. Conclusion

Ce chapitre sur les essais à l'état durci a permis de mettre en évidence l'influence de la mise en forme sur les propriétés mécanique et la durabilité.

En effet, les essais mécaniques sur les échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ ont montré une résistance dépendant de la direction de la charge. Ainsi, la résistance en compression d'une direction perpendiculaire aux lignes d'impression est deux fois plus élevée à 7 jours et 3 fois plus élevée à 60 jours qu'en compression d'une direction parallèle aux lignes d'impression. C'est le remplissage en lignes qui est le plus performant dans cette étude. Avec l'étude de la porosité et des masses volumiques sur ces échantillons, on a remarqué que leurs porosités et leurs masses volumiques ne sont pas très différentes et ne peuvent pas expliquer la variabilité de leurs performances. Cependant, on a pu observer que leurs porosités étaient différentes selon le remplissage et que le modèle avec le moins de porosité, liée à l'impression était le plus résistant.

Pour les échantillons $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, les résistances en flexion ne montrent pas spécialement de tendance en fonction du type de support, à 28 jours. Les éprouvettes imprimées sont également moins performantes que les éprouvettes coulées. Pour les résistances en compression, les pièces imprimées sur un support de papier cuisson et curées à l'eau sont plus performantes, mais les éprouvettes coulées restent les plus résistantes comparées aux éprouvettes imprimées en 3D. L'étude de la porosité sur ces échantillons a pu mettre en évidence que les éprouvettes coulées présentent des porosités de plus grande dimension, certainement dues à la rhéologie qui n'est pas adaptée au coulage. Les éprouvettes imprimées présentent deux types de porosité intra-ligne et inter-ligne. La porosité inter-ligne est due au dépôt des couches et se révèle être la cause principale des porosités des pièces imprimées. Ce sont les éprouvettes à base carrée « H » qui présentent le moins de porosité.

Les essais de retrait/gonflement permettent de mettre en évidence la différence de comportement entre les deux modes de cure (air et eau). Les éprouvettes curées à l'air ont tendance à avoir un

retrait plus marqué alors que les éprouvettes curées à l'eau ont tendance à avoir un gonflement, mais moins important que le retrait observé. Le mode de remplissage en zig zag « ZZ » a un comportement proche de l'éprouvette coulé. L'éprouvette « H » est la plus perturbée et « L » est la plus stable.

Les essais de durabilité effectués sur les éprouvettes coulées et imprimées 3D conduisent à des conclusions similaires : les éprouvettes coulées sont plus sensibles aux attaques acides et à la diffusion des ions chlorure. L'éprouvette « H » est également la plus résistante à ces attaques.

Finalement, les échantillons coulés sont les plus poreux, ce qui semble être favorable pour les résistances mécaniques, mais défavorable pour les deux essais de durabilité.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse s'intéresse à la fois, à la formulation d'une pâte à base cimentaire imprimable avec une imprimante 3D cartésienne, à l'optimisation des paramètres d'impression principaux pour permettre une impression sans défauts des éprouvettes de test, et à la réalisation des essais mécaniques et de durabilité sur deux types d'éprouvettes, imprimées et coulées.

Après avoir mis en évidence les difficultés rencontrées dans la littérature pour caractériser les pâtes d'impression, la multitude de méthode utilisée pour l'étude des résistances mécaniques est présentée ainsi que les résultats concernant les essais de durabilité qui restent encore pour le moment peu développés.

Une formulation imprimable a été élaborée en étudiant différents mélanges à base de grès, de ciment, de composite grès/ciment, avec ou sans adjuvants comme des superplastifiants et des agents viscosants. Ces mélanges ont été testés en utilisant différents protocoles d'évaluation à l'état frais. La plupart des essais arrivent à caractériser les formulations trop liquides, l'influence des différents E/P et la quantité de grès. Le viscosimètre, le cylindre droit, sont limités lorsque la viscosité est importante. Le pénétromètre et le test d'aiguille Vicat donnent une gamme d'imprimabilité pour les formulations mesurables. Ainsi, des formulations imprimables montrent une pénétration de 15 à 25 mm, avec un temps de prise autour de 6 h. Les essais de la boule et de la seringue, qui sont deux essais, qui restent liés à l'interprétation de l'opérateur, mais donnent une estimation simple permettant de mettre en évidence les formulations trop liquides ou trop pâteuses pour être mises en forme. La formulation mise au point est donc composée de 50% en masse sèche de grès et 50% de masse sèche de ciment avec un $E/P = 0,4$, 1% de superplastifiant et 0,75% d'agent viscosant (C50G50E40SP1AV0,75).

Les paramètres d'impression adaptés à la formulation C50G50E40SP1AV0,75 qui ont été retenus sont le couple débit/vitesse de « 10% » ou 0,09 g/cm ou encore 1,17 g/s à « 15% » ou 0,12 g/cm ou 0,43 g/s pour une vitesse de 30 mm/s. L'épaisseur optimale de couche est de 2 mm. Les supports les plus performants pour une bonne impression sont les supports en bois et les feuilles de papier cuisson. Pour des impressions fines et éviter les fissurations, c'est le support combinant papier cellophane huilé et papier cuisson qui donne les meilleurs résultats. Les différents paramètres pour les éprouvettes imprimés $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ et $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sont précisés.

Dans le cadre des essais à l'état durci, les essais mécaniques sur les échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ ont bien mis en évidence une anisotropie des résistances en fonction des sens de chargement, les éprouvettes ayant une résistance en compression jusqu'à 3 fois plus importante entre la direction parallèle et la direction perpendiculaire aux lignes d'impression. Le remplissage en lignes est celui qui donne les résultats optimums. Pour les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, à 28 jours, ce sont les éprouvettes curées à l'eau et imprimées sur du papier cuisson, qui présentent la résistance la plus haute, juste après les éprouvettes coulées. Les essais de durabilité montrent que les éprouvettes coulées sont les plus atteintes et sont également les plus poreuses. Quant aux éprouvettes

imprimées, c'est le remplissage selon l'axe Z et le remplissage en ligne qui donnent une résistance à l'attaque acide la plus importante et une diffusion aux ions chlorure la moins avancée.

Perspectives

Afin d'apporter des compléments aux résultats exposés dans cette thèse, des pistes d'étude sont proposées pour d'éventuelles futures recherches.

- Dans un premier temps, la formulation comportant encore une part importante de ciment CEM I, une autre étude peut être menée pour améliorer le liant ou mettre au point la formulation avec d'autres éléments comme des coproduits ou des déchets d'industrie.
- Pour développer des mélanges structurels, des essais sur des matériaux avec une classe granulaire plus importante (avec des gros diamètres) pourraient être intéressants à suivre.
- Les méthodes d'évaluation à l'état frais pourraient être complétées avec d'autres tests et confronter aux nouveaux mélanges, comme l'évaluation de la rhéologie des mélanges avec les essais sur scissomètre.
- Les tests de retrait au jeune âge sont à étudier sur avec d'autres paramètres qui n'ont pas été abordés dans la thèse comme d'autres formulations, la taille de la buse, la vitesse du vent comme le propose RILEM.
- Pour continuer les essais de durabilité, les tests de carbonisation sont à poursuivre pour mettre en lien la porosité et le transfert physique.
- Une harmonisation des tests de performances mécaniques, durabilité et physique serait un atout pour les essais d'impressions 3D.

Références bibliographiques

1. Commenge JM, Falk L, Faure R, Flin M. Apport de la fabrication additive à l'intensification des procédés. Fabr Addit – Impr 3D [Internet]. 2021 Aug [cited 2023 Sep 22]; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/bm7947>
2. Laverne F, Segonds F, Dubois P. Fabrication additive - Principes généraux. Concept Prod [Internet]. 2016 Feb [cited 2023 Sep 21]; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v2/bm7017>
3. Pessoa S, Guimarães AS, Lucas SS, Simões N. 3D printing in the construction industry - A systematic review of the thermal performance in buildings. Renew Sustain Energy Rev. 2021 May;141:110794.
4. Sakin M, Kiroglu YC. 3D Printing of Buildings: Construction of the Sustainable Houses of the Future by BIM. Energy Procedia. 2017;10.
5. Perrot A, editor. 3D Printing of Concrete: State of the Art and Challenges of the Digital Construction Revolution [Internet]. 1st ed. Wiley; 2019 [cited 2021 Apr 9]. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119610755>
6. Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies [Internet]. New York, NY: Springer New York; 2015 [cited 2020 Nov 24]. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-2113-3>
7. Dilberoglu UM, Gharehpapagh B, Yaman U, Dolen M. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. Procedia Manuf. 2017;11:545–54.
8. Zetamix - Impression 3D céramique et métal accessible à tous [Internet]. Zetamix. [cited 2023 Mar 13]. Available from: <https://zetamix.fr/>
9. 100% Biosourcés [Internet]. Francofil. [cited 2023 Mar 13]. Available from: <https://francofil.fr/100-biosources/>
10. W M. #Startup3D : POOLP revalorise les déchets plastiques grâce à l'impression 3D [Internet]. 3Dnatives. 2023 [cited 2023 Mar 14]. Available from: <https://www.3dnatives.com/poolp-dechets-plastiques-impression-3d-05012023/>
11. G P. 3D Minerals et l'impression 3D céramique [Internet]. 3Dnatives. 2021 [cited 2023 Mar 13]. Available from: <https://www.3dnatives.com/3d-minerals-impression3d-22122021/>
12. Imprimante 3d médical – pièces en céramique | 3DCeram [Internet]. 2020 [cited 2023 Mar 14]. Available from: <https://3dceram.com/fr/biomedical/>
13. PolyJet 3D Printing Antique Car Parts | Case Study | Stratasys Direct [Internet]. [cited 2023 Mar 24]. Available from: <https://www.stratasys.com/en/stratasysdirect/resources/case-studies/polyjet-3d-printing-antique-car-parts-john-macpherson/>

14. Audi Produces Realistic Prototypes with the Stratasys J750 Printer [Internet]. [cited 2023 May 2]. Available from: <https://www.stratasys.com/fr/resources/videos/audi-produces-realistic-prototypes-with-the-stratasys-j750-printer/>
15. Le Metal Binder Jetting, une technologie qui monte [Internet]. Techniques de l'Ingénieur. [cited 2023 Mar 21]. Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/le-metal-binder-jetting-une-technologie-qui-monte-69852/>
16. About - SANDHELDEN | Bathroom, architecture & art made of sand [Internet]. SANDHELDEN. [cited 2023 Mar 14]. Available from: <https://www.sandhelden.de/about>
17. Gueche YA, Sanchez-Ballester NM, Cailleaux S, Bataille B, Soulairol I. Selective Laser Sintering (SLS), a New Chapter in the Production of Solid Oral Forms (SOFs) by 3D Printing. *Pharmaceutics*. 2021 Aug 6;13(8):1212.
18. Fina F, Goyanes A, Gaisford S, Basit AW. Selective laser sintering (SLS) 3D printing of medicines. *Int J Pharm*. 2017 Aug 30;529(1):285–93.
19. Fina F, Goyanes A, Madla CM, Awad A, Trenfield SJ, Kuek JM, Patel P, Gaisford S, Basit AW. 3D printing of drug-loaded gyroid lattices using selective laser sintering. *Int J Pharm*. 2018 Aug 25;547(1):44–52.
20. Infrastructure [Internet]. MX3D. [cited 2023 Mar 14]. Available from: <https://mx3d.com/industries/infrastructure/>
21. 3D Printed Stainless Steel Bridge [Internet]. MX3D. [cited 2023 May 2]. Available from: <https://mx3d.com/industries/mx3d-bridge/>
22. Stratoconception® – CIRTES [Internet]. [cited 2023 Mar 23]. Available from: https://www.cirtes.com/?page_id=3462
23. Mungyeko Bisulandu BJR, Marias F. Modélisation de la chimie du clinker et de l'ingénierie du processus de fabrication du ciment : État de l'art [Modeling of cement clinker chemistry and engineering of cement manufacturing process : State of the art]. *Int J Innov Appl Stud*. 2019 Jan 1;528–51.
24. Rossi P, Gavois L, Raoul G. Laitiers de haut-fourneau - Origine, production et caractéristiques. 2014;
25. Rahul AV. 3D printable concrete_ Mixture design and test methods. *Cem Concr Compos*. 2019;11.
26. Asprone D, Auricchio F, Menna C, Mercuri V. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach. *Constr Build Mater*. 2018 Mar;165:218–31.
27. Salet TAM, Ahmed ZY, Bos FP, Laagland HLM. Design of a 3D printed concrete bridge by testing. *Virtual Phys Prototyp*. 2018 Jul 3;13(3):222–36.
28. Buswell R, Blanco A, Cavalaro S, Kinnell P, editors. Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete 2022 [Internet]. Cham: Springer

- International Publishing; 2022 [cited 2022 Sep 5]. (RILEM Bookseries; vol. 37). Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-06116-5>
29. Gosselin C, Duballet R, Roux Ph, Gaudillière N, Dirrenberger J, Morel Ph. Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete – a new processing route for architects and builders. *Mater Des.* 2016 Jun;100:102–9.
 30. Hambach M, Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste. *Cem Concr Compos.* 2017 May;79:62–70.
 31. Lloret E, Shahab AR, Linus M, Flatt RJ, Gramazio F, Kohler M, Langenberg S. Complex concrete structures. *Comput-Aided Des.* 2015 Mar;60:40–9.
 32. Zhang K, Chermprayong P, Xiao F, Tzoumanikas D, Dams B, Kay S, Kocer BB, Burns A, Orr L, Choi C, Darekar DD, Li W, Hirschmann S, Soana V, Ngah SA, Sareh S, Choubey A, Margheri L, Pawar VM, Ball RJ, Williams C, Shepherd P, Leutenegger S, Stuart-Smith R, Kovac M. Aerial additive manufacturing with multiple autonomous robots. *Nature.* 2022 Sep;609(7928):709–17.
 33. Dams B, Wu Y, Shepherd P, Ball RJ. Aerial Additive Building Manufacturing of 3D printed Cementitious Structures. :4.
 34. Lloret-Fritschi E, Wangler T, Gebhard L, Mata-Falcón J, Mantellato S, Scotto F, Burger J, Szabo A, Ruffray N, Reiter L, Boscaro F, Kaufmann W, Kohler M, Gramazio F, Flatt R. From Smart Dynamic Casting to a growing family of Digital Casting Systems. *Cem Concr Res.* 2020 Aug;134:106071.
 35. Reiter L, Wangler T, Roussel N, Flatt RJ. The role of early age structural build-up in digital fabrication with concrete. *Cem Concr Res.* 2018 Oct;112:86–95.
 36. Hou S, Duan Z, Xiao J, Ye J. A review of 3D printed concrete: Performance requirements, testing measurements and mix design. *Constr Build Mater.* 2021 Mar;273:121745.
 37. Mechtcherine V, Bos FP, Perrot A, da Silva WRL, Nerella VN, Fataei S, Wolfs RJM, Sonebi M, Roussel N. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review. *Cem Concr Res.* 2020 Jun;132:106037.
 38. Yang L, Sepasgozar SME, Shirowzhan S, Kashani A, Edwards D. Nozzle criteria for enhancing extrudability, buildability and interlayer bonding in 3D printing concrete. *Autom Constr.* 2023 Feb 1;146:104671.
 39. El Cheikh K, Rémond S, Khalil N, Aouad G. Numerical and experimental studies of aggregate blocking in mortar extrusion. *Constr Build Mater.* 2017 Aug;145:452–63.
 40. Zareiyan B, Khoshnevis B. Interlayer adhesion and strength of structures in Contour Crafting - Effects of aggregate size, extrusion rate, and layer thickness. *Autom Constr.* 2017 Sep;81:112–21.
 41. He L, Tan JZM, Chow WT, Li H, Pan J. Design of novel nozzles for higher interlayer strength of 3D printed cement paste. *Addit Manuf.* 2021 Dec;48:102452.

42. Le TT, Austin SA, Lim S, Buswell RA, Law R, Gibb AGF, Thorpe T. Hardened properties of high-performance printing concrete. *Cem Concr Res.* 2012 Mar;42(3):558–66.
43. Le TT, Austin SA, Lim S, Buswell RA, Gibb AGF, Thorpe T. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Mater Struct.* 2012 Aug;45(8):1221–32.
44. Nerella VN, Näther M, Iqbal A, Butler M, Mechtcherine V. Inline quantification of extrudability of cementitious materials for digital construction. *Cem Concr Compos.* 2019 Jan;95:260–70.
45. Panda B, Unluer C, Tan MJ. Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing. *Cem Concr Compos.* 2018 Nov;94:307–14.
46. Zhang Y. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink. *Constr Build Mater.* 2018;9.
47. Nair SAO. A critical examination of the influence of material characteristics and extruder geometry on 3D printing of cementitious binders. *Cem Concr Compos.* 2020;12.
48. Arunothayan AR, Nematollahi B, Ranade R, Bong SH, Sanjayan JG, Khayat KH. Fiber orientation effects on ultra-high performance concrete formed by 3D printing. *Cem Concr Res.* 2021 May;143:106384.
49. Paul SC, Tay YWD, Panda B, Tan MJ. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Arch Civ Mech Eng.* 2018 Jan;18(1):311–9.
50. Wolfs RJM, Bos FP, Salet TAM. Hardened properties of 3D printed concrete: The influence of process parameters on interlayer adhesion. *Cem Concr Res.* 2019 May;119:132–40.
51. Rahul AV, Santhanam M, Meena H, Ghani Z. Mechanical characterization of 3D printable concrete. *Constr Build Mater.* 2019 Dec;227:116710.
52. Marchment T, Sanjayan J. Mesh reinforcing method for 3D Concrete Printing. *Autom Constr.* 2020 Jan;109:102992.
53. Panda B. Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar. 2018;9.
54. Panda B. Anisotropic mechanical performance of 3D printed fiber reinforced sustainable construction material - ScienceDirect [Internet]. [cited 2021 May 17]. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X17311679?via%3Dihub>
55. Kazemian A, Yuan X, Cochran E, Khoshnevis B. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Constr Build Mater.* 2017 Aug;145:639–47.
56. Mohan MK, Rahul AV, De Schutter G, Van Tittelboom K. Early age hydration, rheology and pumping characteristics of CSA cement-based 3D printable concrete. *Constr Build Mater.* 2021 Mar;275:122136.
57. Mohan MK, Rahul AV, Van Tittelboom K, De Schutter G. Rheological and pumping behaviour of 3D printable cementitious materials with varying aggregate content. *Cem Concr Res.* 2021 Jan;139:106258.

58. Weng Y, Li M, Zhang D, Tan MJ, Qian S. Investigation of interlayer adhesion of 3D printable cementitious material from the aspect of printing process. *Cem Concr Res.* 2021 May;143:106386.
59. Prevedello Rubin A, Hasse JA, Longuini Repette W. The evaluation of rheological parameters of 3D printable concretes and the effect of accelerating admixture. *Constr Build Mater.* 2021 Mar;276:122221.
60. Kloft H, Krauss HW, Hack N, Herrmann E, Neudecker S, Varady PA, Lowke D. Influence of process parameters on the interlayer bond strength of concrete elements additive manufactured by Shotcrete 3D Printing (SC3DP). *Cem Concr Res.* 2020 Aug;134:106078.
61. Kristombu Baduge S, Navaratnam S, Abu-Zidan Y, McCormack T, Nguyen K, Mendis P, Zhang G, Aye L. Improving performance of additive manufactured (3D printed) concrete: A review on material mix design, processing, interlayer bonding, and reinforcing methods. *Structures.* 2021 Feb;29:1597–609.
62. Cesaretti G. Building components for an outpost on the Lunar soil by means of a novel 3D printing technology. *Acta Astronaut.* 2014;21.
63. Lowke D, Vandenberg A, Pierre A, Thomas A, Kloft H, Hack N. Injection 3D concrete printing in a carrier liquid - Underlying physics and applications to lightweight space frame structures. *Cem Concr Compos.* 2021 Jul;104169.
64. Asprone D, Menna C, Bos FP, Salet TAM, Mata-Falcón J, Kaufmann W. Rethinking reinforcement for digital fabrication with concrete. *Cem Concr Res.* 2018 Oct;112:111–21.
65. Bohuchval M, Sonebi M, Amziane S, Perrot A. Effect of metakaolin and natural fibres on three-dimensional printing mortar. *Proc Inst Civ Eng - Constr Mater.* 2020 Dec 7;1–14.
66. Rubio M, Sonebi M, Amziane S. Fresh and rheological properties of 3D printing bio-cementbased materials. *Acad J Civ Eng.* 2017 Jun 21;35(2):283–90.
67. Rubio M, Sonebi M, Amziane S, Perrot A. Mechanical properties of 3D bio-printing cement-based materials. *Acad J Civ Eng.* 2019 Jun 26;37(2):256–61.
68. Bohuchval M, Sonebi M, Amziane S, Perrot A. Rheological properties of 3D printing concrete containing sisal fibres. *Acad J Civ Eng.* 2019 Jun 26;37(2):249–55.
69. Bai G, Wang L, Ma G, Sanjayan J, Bai M. 3D printing eco-friendly concrete containing under-utilised and waste solids as aggregates. *Cem Concr Compos.* 2021 Jul;120:104037.
70. Hambach M, Möller H, Neumann T, Volkmer D. Portland cement paste with aligned carbon fibers exhibiting exceptionally high flexural strength (N 100 MPa). *Cem Concr Res.* 2016;7.
71. Wolfs RJM. Correlation between destructive compression tests and non-destructive ultrasonic measurements on early age 3D printed concrete. *Constr Build Mater.* 2018;8.
72. Rubio M, Sonebi M, Amziane S. 3D printing of fibre cement-based materials: fresh and rheological performances. *Acad J Civ Eng.* 2017 Jun 21;35(2):480–8.

73. Mechtcherine V, Buswell R, Kloft H, Bos FP, Hack N, Wolfs R, Sanjayan J, Nematollahi B, Ivaniuk E, Neef T. Integrating reinforcement in digital fabrication with concrete: A review and classification framework. *Cem Concr Compos*. 2021 May;119:103964.
74. Li Z, Wang L, Ma G, Sanjayan J, Feng D. Strength and ductility enhancement of 3D printing structure reinforced by embedding continuous micro-cables. *Constr Build Mater*. 2020 Dec;264:120196.
75. Mohan MK, Rahul AV, De Schutter G, Van Tittelboom K. Extrusion-based concrete 3D printing from a material perspective: A state-of-the-art review. *Cem Concr Compos*. 2021 Jan;115:103855.
76. Buswell RA. 3D printing using concrete extrusion_ A roadmap for research. *Cem Concr Res*. 2018;13.
77. Wangler T, Lloret E, Reiter L, Hack N, Gramazio F, Kohler M, Bernhard M, Dillenburger B, Buchli J, Roussel N, Flatt R. Digital Concrete: Opportunities and Challenges. *RILEM Tech Lett*. 2016 Oct 31;1:67.
78. Buchli J, Giftthaler M, Kumar N, Lussi M, Sandy T, Dörfler K, Hack N. Digital in situ fabrication - Challenges and opportunities for robotic in situ fabrication in architecture, construction, and beyond. *Cem Concr Res*. 2018 Oct;112:66–75.
79. Tay YWD, Li MY, Tan MJ. Effect of printing parameters in 3D concrete printing: Printing region and support structures. *J Mater Process Technol*. 2019 Sep;271:261–70.
80. Roussel N, Lowke D, editors. Digital Fabrication with Cement-Based Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM TC 276-DFC [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2022 [cited 2022 Mar 2]. (RILEM State-of-the-Art Reports; vol. 36). Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-90535-4>
81. Rehman AU, Kim JH. 3D Concrete Printing: A Systematic Review of Rheology, Mix Designs, Mechanical, Microstructural, and Durability Characteristics. *Materials*. 2021 Jul 7;14(14):3800.
82. Roussel N. Rheological requirements for printable concretes. *Cem Concr Res*. 2018 Oct;112:76–85.
83. Wangler T, Roussel N, Bos FP, Salet TAM, Flatt RJ. Digital Concrete: A Review. *Cem Concr Res*. 2019 Sep;123:105780.
84. Souza MT, Ferreira IM, Guzi de Moraes E, Senff L, Novaes de Oliveira AP. 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects. *J Build Eng*. 2020 Nov;32:101833.
85. Carneau P, Mesnil R, Roussel N, Baverel O. Additive manufacturing of cantilever - From masonry to concrete 3D printing. *Autom Constr*. 2020 Aug;116:103184.
86. Kruger J, Zeranka S, van Zijl G. 3D concrete printing: A lower bound analytical model for buildability performance quantification. *Autom Constr*. 2019 Oct;106:102904.

87. Tay YWD, Qian Y, Tan MJ. Printability region for 3D concrete printing using slump and slump flow test. *Compos Part B Eng.* 2019 Oct;174:106968.
88. García-Alvarado R, Moroni-Orellana G, Banda-Pérez P. Architectural Evaluation of 3D-Printed Buildings. *Buildings.* 2021 Jun 15;11(6):254.
89. Bazli M, Ashrafi H, Rajabipour A, Kutay C. 3D printing for remote housing: Benefits and challenges. *Autom Constr.* 2023 Apr 1;148:104772.
90. Anton A, Reiter L, Wangler T, Frangez V, Flatt RJ, Dillenburger B. A 3D concrete printing prefabrication platform for bespoke columns. *Autom Constr.* 2021 Feb 1;122:103467.
91. Gaudillière N, Duballet R, Bouyssou C, Mallet A, Roux Ph, Zakeri M, Dirrenberger J. Building Applications Using Lost Formworks Obtained Through Large-Scale Additive Manufacturing of Ultra-High-Performance Concrete. In: *3D Concrete Printing Technology* [Internet]. Elsevier; 2019 [cited 2021 Jan 14]. p. 37–58. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128154816000038>
92. Hwang D, Khoshnevis B. Concrete Wall Fabrication by Contour Crafting. In Jeju, Korea; 2004 [cited 2021 Jan 11]. Available from: http://www.iaarc.org/publications/proceedings_of_the_21st_isarc/concrete_wall_fabrication_by_contour_crafting.html
93. Hack N, Dörfler K, Walzer AN, Wangler T, Mata-Falcón J, Kumar N, Buchli J, Kaufmann W, Flatt RJ, Gramazio F, Kohler M. Structural stay-in-place formwork for robotic in situ fabrication of non-standard concrete structures: A real scale architectural demonstrator. *Autom Constr.* 2020 Jul;115:103197.
94. Salet T a. M, Ahmed ZY, Bos. FP, Laagland HLM. 3D printed concrete bridge. In 2018 [cited 2021 May 17]. Available from: <https://dr.ntu.edu.sg/handle/10356/87960>
95. Arunothayan AR, Nematollahi B, Ranade R, Bong SH, Sanjayan J. Development of 3D-printable ultra-high performance fiber-reinforced concrete for digital construction. *Constr Build Mater.* 2020 Oct;257:119546.
96. W M. Un abri de tram imprimé en 3D dans les rues de Prague [Internet]. *3Dnatives.* 2022 [cited 2023 May 4]. Available from: <https://www.3dnatives.com/abri-tram-imprime-3d-prague-16092022/>
97. Výstaviště Tram Stop [Internet]. *So Concrete.* [cited 2023 May 4]. Available from: <https://so-concrete.com/projects/vystaviste-tram-stop/>
98. Zhang Y, Zhang Y, She W, Yang L, Liu G, Yang Y. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Constr Build Mater.* 2019 Mar;201:278–85.
99. wolffjamesanthony. 3Ders.org covers a promising step in the fight to restore the coastal habitats by D-Shape [Internet]. *D-Shape Enterprises L.L.C.* 2014 [cited 2023 May 4]. Available from: <https://dshape.wordpress.com/2014/08/14/3d-printers-covers-our-artificial-coral-reef-division/>
100. 3D Print Coral Reef - 3D Printers | WASP [Internet]. [cited 2022 Apr 19]. Available from: <https://www.3dwasp.com/en/3d-print-coral-reef/>

101. Levy N, Berman O, Yuval M, Loya Y, Treibitz T, Tarazi E, Levy O. Emerging 3D technologies for future reformation of coral reefs: Enhancing biodiversity using biomimetic structures based on designs by nature. *Sci Total Environ.* 2022 Jul;830:154749.
102. Georges V, Audo M, Sebaibi N, Boutouil M. Projet 3DPARE: Impression 3D de récifs artificiels pour l'espace Atlantique. 2019;3.
103. Ly O, Yoris-Nobile AI, Sebaibi N, Blanco-Fernandez E, Boutouil M, Castro-Fresno D, Hall AE, Herbert RJH, Deboucha W, Reis B, Franco JN, Teresa Borges M, Sousa-Pinto I, van der Linden P, Stafford R. Optimisation of 3D printed concrete for artificial reefs: Biofouling and mechanical analysis. *Constr Build Mater.* 2021 Feb;272:121649.
104. Yoris-Nobile AI, Slebi-Acevedo CJ, Lizasoain-Arteaga E, Indacochea-Vega I, Blanco-Fernandez E, Castro-Fresno D, Alonso-Estebanez A, Alonso-Cañon S, Real-Gutierrez C, Boukhelf F, Boutouil M, Sebaibi N, Hall A, Greenhill S, Herbert R, Stafford R, Reis B, van der Linden P, Gómez OB, Meyer HS, Franco JN, Almada E, Borges MT, Sousa-Pinto I, Tuaty-Guerra M, Lobo-Arteaga J. Artificial reefs built by 3D printing: Systematisation in the design, material selection and fabrication. *Constr Build Mater.* 2023 Jan 2;362:129766.
105. Groupe français de rhéologie. Dictionnaire de rhéologie. Paris (Paris), France: Ed. SEBTP, 1988; 1988. 21 p.
106. Olivas A. Re-Certification of SRM 2492: Bingham Paste Mixture for Rheological Measurements. NIST Spec Publ. :121.
107. Bjrn A, La Monja PS de, Karlsson A, Ejlertsson J, H. B. Rheological Characterization. In: Kumar S, editor. Biogas [Internet]. InTech; 2012 [cited 2020 Dec 3]. Available from: <http://www.intechopen.com/books/biogas/rheological-characterization>
108. Roussel N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cem Concr Res.* 2006 Oct;36(10):1797–806.
109. Perrot A, Rangeard D, Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Mater Struct.* 2016 Apr;49(4):1213–20.
110. Zhang C, Hou Z, Chen C, Zhang Y, Mechtcherine V, Sun Z. Design of 3D printable concrete based on the relationship between flowability of cement paste and optimum aggregate content. *Cem Concr Compos.* 2019 Nov;104:103406.
111. Xu J, Chen M, Zhao Z, Li L, Wang S, Huang Y, Zhao P, Gong C, Lu L, Cheng X. Printability and efflorescence control of admixtures modified 3D printed white Portland cement-based materials based on the response surface methodology. *J Build Eng.* 2021 Jun;38:102208.
112. Quanji Z, Lomboy GR, Wang K. Influence of nano-sized highly purified magnesium aluminosilicate clay on thixotropic behavior of fresh cement pastes. *Constr Build Mater.* 2014 Oct;69:295–300.
113. Long WJ, Lin C, Tao JL, Ye TH, Fang Y. Printability and particle packing of 3D-printable limestone calcined clay cement composites. *Constr Build Mater.* 2021 May 3;282:122647.

114. Roussel N. Correlation between Yield Stress and Slump: Comparison between Numerical Simulations and Concrete Rheometers Results. *Mater Struct.* 2007 Aug 15;39(4):501–9.
115. Dejaeghere I, Sonebi M, De Schutter G. Influence of nano-clay on rheology, fresh properties, heat of hydration and strength of cement-based mortars. *Constr Build Mater.* 2019 Oct 20;222:73–85.
116. Le T, Govin A, Grosseau P. Influence de formulation d'un mortier sur ces propriétés à l'état frais pour sa mise en forme par chaîne numérique 3D. In: SALEH K, editor. 9^e Colloque Science et Technologie des Poudres [Internet]. Compiègne, France: UTC Université de technologie de compiègne; 2018 [cited 2021 May 17]. p. 42 à 45. Available from: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01849875>
117. Lootens D, Jousset P, Martinie L, Roussel N, Flatt RJ. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cem Concr Res.* 2009 May;39(5):401–8.
118. Khalil N. Formulation et caractérisation chimique et rhéologique des mortiers imprimables en 3D à base de mélanges de ciments Portland et sulfoalumineux [Internet] [phdthesis]. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai; 2018 [cited 2021 May 17]. Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02900865>
119. Kruger J, Zeranka S, van Zijl G. A rheology-based quasi-static shape retention model for digitally fabricated concrete. *Constr Build Mater.* 2020 Sep;254:119241.
120. Lu B, Weng Y, Li M, Qian Y, Leong KF, Tan MJ, Qian S. A systematical review of 3D printable cementitious materials. *Constr Build Mater.* 2019 May;207:477–90.
121. Moelich GM, Kruger J, Combrinck R. Plastic shrinkage cracking in 3D printed concrete. *Compos Part B Eng.* 2020 Nov;200:108313.
122. Moelich GM, Kruger PJ, Combrinck R. The effect of restrained early age shrinkage on the interlayer bond and durability of 3D printed concrete. *J Build Eng.* 2021 Nov;43:102857.
123. Tay YWD, Ting GH, Qian Y, Panda B, He L, Tan MJ. Time gap effect on bond strength of 3D-printed concrete. *Virtual Phys Prototyp.* 2018 Jul 20;14:104–13.
124. Assaad JJ, Hamzeh F, Hamad B. Qualitative assessment of interfacial bonding in 3D printing concrete exposed to frost attack. *Case Stud Constr Mater.* 2020 Dec;13:e00357.
125. Bos F, Ahmed Z, Jutinov E, Salet T. Experimental Exploration of Metal Cable as Reinforcement in 3D Printed Concrete. *Materials.* 2017 Nov 16;10(11):1314.
126. Baz B, Aouad G, Leblond P, Al-Mansouri O, D'hondt M, Remond S. Mechanical assessment of concrete – Steel bonding in 3D printed elements. *Constr Build Mater.* 2020 Sep 30;256:119457.
127. Baz B, Aouad G, Remond S. Effect of the printing method and mortar's workability on pull-out strength of 3D printed elements. *Constr Build Mater.* 2020 Jan 10;230:117002.
128. Mechtcherine V, Grafe J, Nerella VN, Spaniol E, Hertel M, Füssel U. 3D-printed steel reinforcement for digital concrete construction – Manufacture, mechanical properties and bond behaviour. *Constr Build Mater.* 2018 Aug;179:125–37.

129. Zhang Y, Zhang Y, Yang L, Liu G, Chen Y, Yu S, Du H. Hardened properties and durability of large-scale 3D printed cement-based materials. *Mater Struct*. 2021 Feb;54(1):45.
130. Van Der Putten J, De Volder M, Van den Heede P, De Schutter G, Van Tittelboom K. 3D Printing of Concrete: The Influence on Chloride Penetration. In: Bos FP, Lucas SS, Wolfs RJM, Salet TAM, editors. *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication [Internet]*. Cham: Springer International Publishing; 2020 [cited 2021 Sep 17]. p. 500–7. (RILEM Bookseries; vol. 28). Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-49916-7_51
131. Lafhaj Z, Dakhli Z. *Performance Indicators of Printed Construction Materials: a Durability-Based Approach*. 2019;17.
132. Sun X, Zhou J, Wang Q, Shi J, Wang H. PVA fibre reinforced high-strength cementitious composite for 3D printing: Mechanical properties and durability. *Addit Manuf*. 2022 Jan;49:102500.
133. Barbhuiya S, Kumala D. Behaviour of a Sustainable Concrete in Acidic Environment. *Sustainability*. 2017 Sep;9(9):1556.
134. Baz B, Aouad G, Kleib J, Bulteel D, Remond S. Durability assessment and microstructural analysis of 3D printed concrete exposed to sulfuric acid environments. *Constr Build Mater*. 2021 Jul;290:123220.
135. Weger D, Lowke D, Gehlen C, Talke D, Henke K. ADDITIVE MANUFACTURING OF CONCRETE ELEMENTS USING SELECTIVE CEMENT PASTE INTRUSION-EFFECT OF LAYER ORIENTATION ON STRENGTH AND DURABILITY. 2018.
136. Xiao J, Han N, Zhang L, Zou S. Mechanical and microstructural evolution of 3D printed concrete with polyethylene fiber and recycled sand at elevated temperatures. *Constr Build Mater*. 2021 Jul;293:123524.
137. Bos FP, Lucas SS, Wolfs RJM, Salet TAM, editors. *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete 2020 [Internet]*. Cham: Springer International Publishing; 2020 [cited 2022 Sep 5]. (RILEM Bookseries; vol. 28). Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-49916-7>
138. D'Hondt M, Rémond S, Leblond P, Iea B, Hynek E, Pinoteau N. Fire Behavior of a Printed Sample for Building. In: Bos FP, Lucas SS, Wolfs RJM, Salet TAM, editors. *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Cham: Springer International Publishing; 2020. p. 428–38. (RILEM Bookseries).
139. Moelich GM, Kruger PJ, Combrinck R. A plastic shrinkage cracking risk model for 3D printed concrete exposed to different environments. *Cem Concr Compos*. 2022 Jul 1;130:104516.

Annexes

Annexe A : Tableau A- Compositions des ciments courants.

Type de ciment	Constituants principaux
CEM I – Ciment Portland	Majoritairement clinker (K) : 95 à 100% Constituants secondaires : 0 à 5%.
CEM II – Ciments Portland à addition ou Ciments Portland composés	Clinker majoritaire et un ou plusieurs additions minoritaires : CEM II A : K de 80 à 94 % sauf pour CEM II A-D de 90 à 94 % et CEM II A-M de 50 à 64 % Additions minoritaires : S, P, Q, V, W, T, L ou LL 6 à 20 % ; D de 6 à 10 % ; M de 36 à 50 % CEM II B : K de 65 à 79 % sauf CEM II B-M de 65 à 79 % Additions minoritaires : S, P, Q, V, W, T, L ou LL 21 à 35 % ; M de 21 à 35 % Autres constituants secondaires 0 à 5 %.
CEM III – Ciments de haut fourneau	Clinker et laitier de haut fourneau CEM III A : K de 35 à 64 % et S de 36 à 65 % CEM III B : K de 20 à 34 % et S de 66 à 80 % CEM III C : K de 5 à 19 % et S de 81 à 95 % Autres constituants secondaires 0 à 5 %.
CEM IV - Ciments pouzzolaniques (composés)	Clinker et additifs pouzzolaniques : D, P, Q, V et W CEM IV A : K de 65 à 89 % D, P, Q, V, W de 11 à 35 % CEM IV B : K de 45 à 64 % D, P, Q, V, W de 36 à 55 % Autres 0 à 5 %.
CEM V – Ciments composés	Clinker et laitier de haut fourneau avec addition pouzzolanes P, Q et V. CEM V A : K de 40 à 64 % S de 18 à 30 % et P, Q, V de 18 à 30 % CEM V B : K de 20 à 38 % S de 31 à 49 % et P, Q, V de 31 à 49 % Autres 0 à 5 %.
CEM VI – Ciments composés	Clinker et laitiers de hauts fourneau majoritaire avec d'autres composants principaux : P, V, L et LL. CEM VI : K 35 à 49 % et S 31 à 59 % Autres constituants principaux : CEM VI (S-P) : Pouzzolane naturelle P : 6 à 20 % CEM VI (S-V) : Cendre volante Siliceuse V : 6 à 20 % CEM VI (S-L) : Calcaire L : 6 à 20 % CEM VI (S-LL) : Calcaire LL : 6 à 20 % Autres constituants secondaires 0 à 5 %.

Annexe B : Fiche technique Ciment



FICHE TECHNIQUE CIMENT

EXTREMAT

CIMENT

FTCR5.20.00

Mise à jour : 08/01/2020

Produit (*) : CEM I 52,5 N SR3 CE PM-CP2 NF

Usine : Créchy (03)

Caractéristiques physiques et mécaniques						Caractéristiques chimiques						
Paramètre	Unité	Moyenne	Ecart type	Limites		Paramètre	Unité	Moyenne	Ecart type	Limites		
				CE	NF					CE	NF	
Résistance à la compression	1 Jour	MPa	19	1,5	*	*	Alcalins eq. actifs (Na ₂ O eq actifs)	%	0,55	0,03	*	*
	2 Jours	MPa	31	1,8	≥ 18,0	≥ 18,0	*	*	*	*	*	*
	7 Jours	MPa	52	2,0	*	*	Perte au Feu 950 °C	%	0,86	*	≤ 5,0	≤ 3,0
	28 Jours	MPa	67	2,0	≥ 50,0	≥ 50,0	MgO	%	1,44	*	*	≤ 3,0
Demande en eau	%	32,2	0,5	*	*	Al ₂ O ₃	%	3,50	*	*	≤ 8,0	
Temps de début de prise	min	215	25	≥ 40	≥ 80	SO ₃	%	2,25	*	≤ 4,0	≤ 3,0	
Expansion	mm	1,0	0,5	≤ 10	≤ 5	Chlorures (Cl ⁻)	%	0,01	*	≤ 0,10	≤ 0,10	
Chaleur d'hydratation	41 h	J/g	350	20	*	*	Sulfures (S ²⁻)	%	0,03	*	*	≤ 0,2
	120 h	J/g	355	25	*	*	Résidu insoluble	%	0,25	*	≤ 5,0	≤ 0,75
Masse Volumique	g/cm ³	3,22	*	*	*	C ₂ A (Bogue)	%	1,2	*	≤ 4	≤ 3	
Finesse Blaine	cm ² /g	4500	200	*	*	C ₂ A+0,27xC ₂ S (Bogue)	%	17,2	*	*	≤ 23,5	
Diamètre médian	µm	10,0	0,4	*	*	C ₄ AF+2xC ₂ A (Bogue)	%	16,9	*	*	≤ 20	
Clarté L*		60,0	*	*	*							

Composition hors sulfate de calcium						Caractéristiques du clinker (Bogue)				
Constituants	Clinker	Calcaire	Laitier	Pouzzolane	Constituants secondaires	Phases minéralogiques	C ₃ S	C ₂ S	C ₂ A	C ₄ AF
Teneur en %	99	*	*	*	1	Teneur en %	66,9	12,1	1,0	15,8

Marquage CE et Marque NF-LH

Déclaration de performance	0333-CPR-3102	Marque NF - Liants Hydrauliques	N°31.59 du 29.11.2019
----------------------------	---------------	---------------------------------	-----------------------

Informations générales

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par les normes.
 Le succès des travaux entrepris avec ce ciment reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en œuvre et de conservation des mortiers et bétons.
 Le ciment contient un agent réducteur de chrome hexavalent soluble afin de satisfaire à la réglementation en vigueur.
 (*) Ciment conforme aux normes NF EN 197-1 : 2012, NF P 15-317 et NF P 15-318.

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT – TSA 59597 - 38306 BOURGOIN CEDEX (FR) - TEL : +33 (0)4 74 18 40 00 - FAX : +33 (0)4 74 18 40 18

Annexe C : Fiche technique Grès



FICHE TECHNIQUE

1/2

Nom du produit : GRES

GC 304 B

Fournisseur :
 CERADEL
 19 à 25 rue Frédéric Bastiat - BP 1598
 87022 LIMOGES CEDEX 9
 Tel : (00.33) 05.55.35.02.35
 Fax : (00.33) 05.55.35.02.30
 E-mail : ventes@ceradel.fr

Technique d'utilisation : Coulage
 Température de cuisson..... 1250°C– 1280°C
 Couleur après cuisson : Crème

CARACTERISTIQUES GENERALES

Les données mentionnées ci-après sont purement indicatives et non contractuelles. Nous nous réservons le droit de modifier ces informations sans avis préalable.

- **PRESENTATION :**
 - Poudre atomisée
- **COMPOSITION CHIMIQUE :**

* SiO ₂	68,07	* TiO ₂	1,16
* Al ₂ O ₃	26,03	* MgO.....	0,28
* K ₂ O.....	2,16	* CaO.....	0,25
* Fe ₂ O ₃	1,02	* Na ₂ O.....	0,60
- **PERTE AU FEU A 1000°C.....** 5.25 %
- **PRISE A 10 MIN (en mm).....** 1.4
- **DEFLOCULATION**
 Densité de barbotine
 Ajout de défloculant (si besoin)..... 1830
 - Silicate de sodium
- **QUANTITE D'EAU CONSEILLEE** 0.450 à 0.460 L/ Kg de Poudre
- **PROPRIETES CERAMIQUES**
 Cuisson 1..... 0°C
 Flexion 3-points
- **DIAMETRE MOYEN D50% (µm) Laser Mastersizer 2000.....** 7.0
- **RESISTANCE MECANIQUE EN CRU (Mpa).....** 6.0
- **REFUS DE TAMIS (%)**
 - Tamisage humide > 0.063mm..... NC

- **RETRAIT :**
 - du moule à cuit 7.3 %

- **COEFFICIENT DE DILATATION :**
 - de 20 à 500°C ($\times 10^{-7}$)..... 54

- **ABSORPTION D'EAU :**
 - sous vide (% en poids)..... 0.1 %

*Les données mentionnées ci-dessus sont purement indicatives et non contractuelles.
CERADEL se réserve le droit de modifier ces informations sans avis préalable.*

Annexe D : Fiche technique CHRYSO Optima fluide

FICHE TECHNIQUE






18/12/2020

CHRYSO® Fluid Optima 100

Plastifiant Réducteur d'eau

DESCRIPTIF

CHRYSO® Fluid Optima 100 est un plastifiant - réducteur d'eau à fonction superplastifiant de nouvelle génération à base de phosphonate modifié. Sa structure moléculaire spécialement mise au point lui confère des propriétés exceptionnelles dans le domaine de l'adjuvantation des bétons. CHRYSO® Fluid Optima 100 permet de très longs maintiens d'ouvrabilité à tous niveaux de consistance, par rapport aux adjuvants classiques. CHRYSO® Fluid Optima 100 est ainsi particulièrement adapté aux pompages sur de longues distances.

CHRYSO® Fluid Optima 100 offre une grande compatibilité avec la plupart des ciments. Il est dans la majorité des cas la solution aux problèmes d'incompatibilité ciment/adjuvant. De par ses caractéristiques, CHRYSO® Fluid Optima 100 apparaît comme un superplastifiant très approprié pour les chantiers de génie civil et l'industrie du BPE.

DOMAINES D'APPLICATION

- Bétons pompés
- BHP - BTHP
- Bétons pour ouvrages très ferraiillés
- Bétons précontraints
- Tous types de ciments
- Bétonnage par temps chaud
- Long maintien d'ouvrabilité
- 3AZ98

MODE D'EMPLOI

- Il est courant de doser ce produit à 1,0 % du poids du ciment.
- Ce produit est totalement miscible à l'eau.
- Ce produit doit être introduit dans le malaxeur en même temps que l'eau de gâchage.
- Il est possible d'employer ce produit en adjuvantation différée.
- L'efficacité maximale de ce produit doit être déterminée après des essais satisfaisant les caractéristiques rhéologiques et performances mécaniques souhaitées pour le béton.
- Selon les applications prévues, il est possible d'utiliser ce produit en synergie avec d'autres adjuvants CHRYSO®.

Dosage :
0.3 à 5.0 kg pour 100 kg de ciment.

INFORMATIONS INDICATIVES

Nature du produit	liquide
Couleur	Jaune translucide
Durée de vie	9 mois
Point de congélation	-3 °C

PRÉCAUTIONS

- Stocker à l'abri du gel.
- Eviter l'exposition prolongée à de fortes chaleurs.
- En cas de gel, ce produit conserve ses propriétés. Après dégel, une agitation efficace est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un produit totalement homogène.

SPÉCIFICATIONS

Extrait sec halogène	30,20 % ± 1,50
Teneur en ions Cl ⁻	≤ 0,100 %
Teneur en Na ₂ O équivalent	≤ 0,30 %
Densité (20°C)	1,061 ± 0,020
pH (20°C)	4,70 ± 1,00
Extrait sec (EN 480-8)	31,00 % ± 1,500

RÉFÉRENCES CHANTIER

Béton désactivé. Pont de Rion-Antirion, Grèce. Puits d'exploitation de la mine d'or de Moab Khotsonq, Afrique du Sud : béton projeté et béton pompé sur longues distances. Parc aquatique d'uSkaha à Durban, Afrique du Sud : piliers et de structures retenant l'eau. Route des Tamarins, Ile de la Réunion : nombreux ouvrages d'art le long de la route. Viaducs sur l'Autoroute A85

INFORMATIONS NORMATIVES ET RÉGLEMENTAIRES



Les informations contenues dans la présente fiche technique sont l'expression de nos connaissances et de résultats d'essais effectués dans un souci constant d'objectivité. Elles ne peuvent cependant, en aucun cas, être considérées comme apportant une garantie ni comme engageant notre responsabilité en cas d'application défectueuse ou d'utilisation de nos produits en dehors des stipulations du paragraphe "Applications" de la fiche technique. Des essais préalables à chaque utilisation devront être effectués par les utilisateurs et permettront ainsi de vérifier que les modes d'emploi et les conditions d'application donnent satisfaction. Consultez la version la plus récente de la fiche technique, disponible sur www.chryso.fr

CHRYSO 19 place de la Résistance - 92445 ISSY LES MOULINEAUX France Tél. +33 (0)1 41 17 18 19 Fax +33 (0)1 41 17 18 80 e-mail: contact@chryso.com

P.1/2



INNOVATION IS OUR CHEMISTRY

FICHE TECHNIQUE



CHRYSO
SOLUTIONS
BÉTON

18/12/2020

CHRYSO® Fluid Optima 100

Plastifiant Réducteur d'eau

- Ce produit satisfait aux exigences réglementaires du marquage CE. La déclaration correspondante est disponible sur notre site Internet.
- Ce produit est conforme au référentiel de certification NF 085 dont les spécifications techniques sont celles de la partie non harmonisée de la norme NF EN 934-2.

ESSAI TERRAIN

Maintien de rhéologie

(Ingrandes ou "La Perrée" et Roumer), France. Port 2000 Le Havre - 1ère et 2ème tranches, France : parois moulées et masques d'accostage. Pont Nelson Mandela, Afrique du Sud : 4 formulations béton pour les différents éléments du pont. Ecluse du Brault, France : béton pompé sous l'eau. Tunnel de Marseille (TGV Med), France : record du Monde de pompage sur longues distances = 2 719,65 m. Observatoire du Pic du Midi, France : Record européen de pompage de béton en altitude (2 850 m). Viaduc des Barrails, France : voussoirs en béton précontraint.

SÉCURITÉ

Avant toute utilisation, consulter la fiche de données de sécurité.



Les informations contenues dans la présente fiche technique sont l'expression de nos connaissances et de résultats d'essais effectués dans un souci constant d'objectivité. Elles ne peuvent cependant, en aucun cas, être considérées comme apportant une garantie ni comme engageant notre responsabilité en cas d'application défectueuse ou d'utilisation de nos produits en dehors des stipulations du paragraphe "Applications" de la fiche technique. Des essais préalables à chaque utilisation devront être effectués par les utilisateurs et permettront ainsi de vérifier que les modes d'emploi et les conditions d'application donnent satisfaction. Consultez la version la plus récente de la fiche technique, disponible sur www.chryso.fr

CHRYSO 19 place de la Résistance - 92445 ISSY LES MOULINEAUX France Tél.:+33 (0)1 41 17 18 19 Fax:+33 (0)1 41 17 18 80 e-mail:contact@chryso.com

P.2/2



Annexe E : Fiche technique Chryso Plast V90



1.2-19

CHRYSO® Plast V90**Agent de viscosité****Descriptif**

CHRYSO® Plast V90 est un viscosant destiné à la réalisation de bétons et mortiers fluides ou autoplaçants.

CHRYSO® Plast V90 permet de diminuer la ségrégation et le ressuage des bétons à l'état frais. Il limite la sensibilité des formules de béton aux variations d'eau ainsi qu'aux variations d'éléments fins.

CHRYSO® Plast V90, ajouté sur le béton frais, permet de supprimer la ségrégation et le ressuage.

Ce produit peut également être associé à d'autres produits de la gamme CHRYSO® afin de répondre aux exigences techniques les plus poussées. (Les Assistants Techniques de CHRYSO se tiennent à votre disposition pour toute information complémentaire.)

Caractéristiques

- Nature : liquide
- Couleur : brun clair
- Densité apparente : $1,02 \pm 0,02$
- pH : $8,0 \pm 1,5$
- Teneur en ions $\text{Cl}^- < 0,1 \%$
- Na_2O équivalent $< 1 \%$
- Extrait sec (halogène) : $5,3 \pm 0,5 \%$

Conditionnement

Vrac
Containers de 1000L
Fûts de 215 L
Tonnelets de 60 L

Applications**Domaines d'application**

- BPE
- Préfabrication
- Bétons fluides et autoplaçants
- Coulis de ciment
- Bétons légers
- Applications en béton ou mortier où la maîtrise du ressuage est importante

Mode d'emploi

Plage de dosage : de 0,2% à 1,0 % par rapport au poids de ciment. Il est courant de doser ce produit à 0,4 % par rapport au poids de ciment.

Le produit sera introduit de préférence dans l'eau de gâchage.

Utilisé sur béton frais, il est nécessaire de malaxer à grande vitesse, 1 minute par m^3 de béton (avec un minimum de 6 minutes)

Précautions

Stocker à l'abri du gel.

En cas de gel, le produit conserve ses propriétés après dégel et homogénéisation par agitation.

Durée de vie : 12 mois.

CHRYSO : 19, place de la Résistance - 92446 Issy les Moulineaux cedex France - Tél. : 01 41 17 18 19 - Fax : 01 41 17 18 80





1.2-19

CHRYSO® Plast V90

Agent de viscosité

SECURITE

CHRYSO® Plast V90 est un produit " sans danger ". Le port d'équipements de protection individuelle est recommandé.

Pour plus d'informations, consulter la fiche de données de sécurité sur le site internet www.chryso-online.com.

Les informations contenues dans la présente notice sont l'expression de nos connaissances et de résultats d'essais effectués dans un souci constant d'objectivité. Elles ne peuvent cependant, en aucun cas, être considérées comme apportant une garantie ni comme engageant notre responsabilité en cas d'application déficiente. Des essais préalables à chaque utilisation permettront de vérifier que les modes d'emploi et les conditions d'application du produit sont satisfaisants. Nos spécialistes sont à la disposition des utilisateurs pour les aider à résoudre au mieux leurs problèmes.

« Se renseigner sur la dernière mise à jour »

Dernière modification 09/04

CHRYSO : 19, place de la Résistance - 92446 Issy les Moulineaux cedex France - Tél. : 01 41 17 18 19 - Fax : 01 41 17 18 80



Résumé

Cette thèse a été menée au sein du laboratoire Builders à Caen, financée à 50% par Normandie Université et 50% par l'ESITC Metz. Nous avons mis au point une formulation compatible avec l'impression 3D à base de ciment et de grès. Afin de déterminer l'imprimabilité des essais à l'état frais, la détermination des paramètres d'impression a été réalisée et des essais à l'état durci ont été effectués. Nous présentons les différentes formulations de pâtes cimentaires mises en œuvre pour l'impression 3D, ainsi que l'étude des indicateurs d'imprimabilité de ces pâtes. Ainsi, le viscosimètre, le test cône d'Abram modifié sont très limités pour déterminer l'imprimabilité. Les essais au pénétromètre, l'extrudabilité à la seringue, l'essai de la boule sont plutôt simples pour mettre en évidence les formulations trop éloignées de l'imprimabilité. La formulation retenue est composée de 50% en masse sèche de grès et 50% de masse sèche de ciment avec un ratio *Eau/Poudre* = 0,4, 1% de superplastifiant et 0,75% d'agent viscosant (C50G50E40SP1AV0,75). Les essais nécessaires au bon paramétrage de l'impression de ces pâtes ont été étudiés avant réalisation d'objet, afin d'avoir une bonne précision du tracé. Ainsi, l'impression se fait à une vitesse de 30 mm/s, un débit de 0,4 g/s, une hauteur de couche entre 1 et 2 mm, un support papier cuisson et si le tracé est sensible au retrait ou à la fissuration, il faut combiner papier cellophane huilée et papier cuisson. Les différents modes de fabrications sont montrés pour les échantillons $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ et $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. Pour finir des essais mécaniques et de durabilité des pièces à l'état durci ont été effectués afin de vérifier la cohérence de la réalisation avec les besoins opérationnels. Les éprouvettes coulées ont un meilleur comportement mécanique, mais sont plus sensibles au retrait, à l'attaque acide et à la diffusion naturelle des ions chlorure à cause d'une porosité plus importante. Quant aux éprouvettes imprimées, elles sont légèrement moins résistantes mécaniquement et dépendent du motif, du support, de la direction de charge et de la cure. Le remplissage « ligne » limite le retrait lorsque l'impression est à base rectangulaire. Le remplissage en ligne pour une éprouvette à base carrée donne une résistance à l'attaque acide importante et une diffusion aux ions chlorure moins avancée.

Mots-clés : Impression 3D ; pâtes cimentaires, grès, rhéologie, imprimabilité, paramètres, retrait, caractérisations mécaniques, durabilité

Abstract

This study was carried out within the Builders laboratory in Caen, France, funded 50% by Normandie Université and 50% by ESITC Metz. During this thesis work, a formulation compatible with 3D printing based on cement and stoneware was developed, tests were carried out in the fresh state to determine their printability, printing parameters were determined, and tests were carried out in the hardened state. It included a presentation of the different cementitious paste formulations used for 3D printing, as well as a study of the printability indicators for these pastes. The viscometer and the modified Abram cone test are very limited for determining printability. Penetrometer tests, syringe extrudability tests and ball tests are rather simple for highlighting formulations that are too far apart in terms of printability. The selected formulation is composed of 50% dry mass of sandstone and 50% dry mass of cement with a *Water/Powder* ratio = 0.4, 1% plasticizer and 0.75% viscosity agent (C50G50E40SP1AV0.75). The experiments required to set up the printing parameters for these pastes were studied before the object was produced, to ensure that the tracing was accurate. Printing is performed at a speed of 30 mm/s, a flow rate of 0.4 g/cm, a layer height between 1 and 2 mm, a baking paper base and, if the tracing is sensitive to shrinkage or cracking, a combination of oiled cellophane paper and baking paper. The different manufacturing methods are shown for the $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ and $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ samples sizes. Finally, mechanical and durability tests at hardened state were carried out to check that the design was consistent with operational requirements. The cast specimens gave better mechanical results, but were more sensitive to shrinkage, acidic attack and chloride ions natural diffusion due to their larger porosity. Printed specimens, on the other hand, are slightly less mechanically resistant and depend on the pattern, substrate, direction of loading and curing conditions. Line filling limits shrinkage when the print is rectangular. Line filling for a square-based specimen gives high resistance to acid attack and less advanced chloride ion diffusion.

Keywords: 3D printing; cementitious pastes, stoneware, rheology, printability, parameters, shrinkage, mechanical characterisation, durability